

Кристаллические структуры неорганических соединений с атомарными дефектами

О.В.Франк-Каменецкая

Санкт-Петербургский государственный университет, Геологический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, факс (812)328–4418

На примере неорганических соединений рассмотрены основные типы кристаллических структур с атомарными дефектами различной протяженности (точечными, объемными, плоскостными и линейными). Проведен их композитный анализ, обсуждены симметрия, упорядоченность, способы описания, номенклатура и возможности диагностики по дифракционной картине. Результаты исследований позволяют предположить, что реальным структурам кристаллических соединений присущ полиморфизм.

Библиография — 101 ссылка.

Оглавление

I. Введение	40
II. Основные типы квазиоднородных структур	41
III. Структуры с точечными атомарными дефектами (тип I)	42
IV. Структуры с объемными атомарными дефектами (тип II)	44
V. Структуры с плоскостными и линейными атомарными дефектами (тип III)	47
VI. Заключение	51

I. Введение

Кристаллические вещества, как правило, химически неоднородны, поскольку содержат примеси (атомы, ионы, вакансии), присутствие которых нарушает трехмерную периодичность структуры кристалла-«хозяина». Зачастую многочисленные атомарные дефекты распределяются по кристаллу достаточно равномерно. В этих случаях система является квазиоднородной и ее можно охарактеризовать единой атомной структурой, которую определяют дифракционными методами. В настоящем обзоре рассматриваются такие реальные кристаллические структуры и связанные с ними представления об изоморфизме, полисоматизме, твердых растворах, смешанных кристаллах, соединениях нестехиометрического и переменного состава.

Исследования реальной структуры химически неоднородных кристаллов интенсивно проводят в нашей стране и за рубежом. В последние десятилетия были разработаны и созданы новые экспериментальные аналитические методы (синхротронное излучение, EXAFS-спектроскопия, электронная микроскопия высокого разрешения и т.д.) и мощная компьютерная техника; получил дальнейшее развитие ряд теоретических направлений, связанных с дифракцией на квазиоднородных системах и их симметрией. Все это способ-

ствовало существенному повышению уровня детализации при изучении реальных кристаллических структур. Лавинообразно возрос объем получаемой этими методами информации, открылись нюансы локального строения реальных кристаллов, и, как следствие, сформировалось мнение об уникальности строения каждого отдельного кристалла, о невозможности охарактеризовать реальные кристаллические структуры с помощью строгих математических законов. Наряду с этим появились данные дифракционных исследований о сложных структурах нестехиометрического состава, которые нельзя описать трехмерно-периодическими моделями, и о возможности создания на основе таких структур новых композитных кристаллических материалов с полезными свойствами.

Цель настоящего обзора — проанализировать накопленные данные по реальным кристаллическим структурам неорганических соединений с атомарными дефектами. Сначала рассматриваются типы нарушений дальнего порядка в химически неоднородных структурах и их базовая классификация на этой основе. Затем на примере неорганических соединений обсуждаются характерные особенности основных типов структур (симметрия, композитность, упорядоченность и др.), используемая номенклатура и характерные дифракционные признаки.

Необходимость таких обобщений назрела давно. В работах представителей различных научных школ, изучающих односторонне организованные реальные кристаллические структуры, часто используется разная терминология, что затрудняет взаимопонимание и не позволяет представить структурную картину в целом. В настоящем обзоре на основе строгих математических (симметричных) законов выявлены взаимосвязи между многочисленными реальными кристаллическими структурами с атомарными дефектами, намечены пути для упрощения и типизации их номенклатуры.

О.В.Франк-Каменецкая. Доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры кристаллографии Геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.
Телефон: (812)328–9647, e-mail: olga@OF3102.spb.edu
Область научных интересов: кристаллохимия, структурная минералогия.

Дата поступления 15 октября 2002 г.

II. Основные типы квазиднородных структур

Рассмотрим, к каким нарушениям идеального трехмерного дальнего порядка приводит появление примесных атомарных комплексов различной протяженности (рис. 1): точечных (нульмерных), линейных (одномерных), плоскостных (двумерных) и объемных (трехмерных) дефектов.¹

Если примесные атомы, ионы или вакансии пытаются встроиться в идеальную решетку кристалла-«хозяина», то возникают точечные атомарные дефекты. В такой структуре кроме регулярных атомных рядов, вдоль которых сохраняется идеальная трансляционная симметрия с параметром решетки кристалла-«хозяина» a (рис. 2, *a*),² появляются ряды из основных и примесных атомов. Их распределение не нарушает статистическую трансляционную симметрию, также характеризуемую параметром a (в реальных структурах — параметром, близким к a) (рис. 2, *b*). Это означает, что в ряду из n атомов при $n \rightarrow \infty$ расстояние X_n между первым (A_0) и n -м (A_n) атомами приближается к na . При этом расстояния между соседними атомами могут существенно варьироваться. Такой тип нарушений дальнего порядка Гинье³ называл беспорядком замещения и считал его одной из форм проявления беспорядка I рода. К такому беспорядку приводят и тепловые колебания атомов, поэтому в реальных кристаллических структурах идеальных атомных рядов вообще не существует.

Объемные атомарные дефекты возникают в кристаллической структуре, если распределение атомарных примесей подчиняется трехмерной трансляционной симметрии, которая отличается от таковой кристалла-«хозяина». В этом случае в структуре обязательно имеется хотя бы одно направление, вдоль которого основные и примесные структурные единицы распределяются с различной периодичностью (рис. 2, *c, d*). Вследствие этого в кристалле возникают сверхпериоды na . Если сосуществующие трехмерные подрешетки заметно несоразмерны (рис. 2, *d*), значения параметров общей кристаллической решетки могут достигать сотен ангстрем.

Беспорядок другого типа — беспорядок II рода³ — возникает в структуре кристалла-«хозяина», когда распределение атомарных примесей подчиняется трансляционной симметрии менее чем в трех направлениях, т.е. когда в реальной кристаллической структуре имеются направления, вдоль которых структурные единицы распределяются не периодически и соблюдаются только локальные закономерности (рис. 2, *e*). По мере увеличения n различие между значениями X_n и na возрастает. При этом порядок флуктуаций расстояний между соседними атомами может быть таким же, как и при описанных выше типах беспорядка. Беспорядок такого рода характерен для структур с плоскостными и линейными атомарными дефектами. В первом случае периодичность кристалла-«хозяина» нарушается только в одном направлении, во втором — в двух.

Таким образом, в рассматриваемых химически неоднородных структурах возможны только три типа беспорядка.

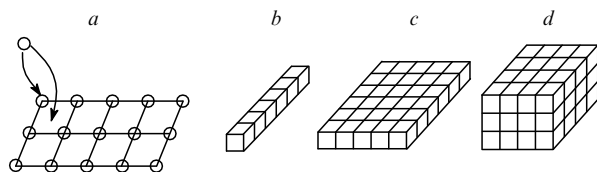


Рис. 1. Типы атомарных дефектов, образующихся при нормальных (*a*) и аномальных (*b–d*) изоморфных замещениях.¹
a — точечные (атом или комплекс), *b* — линейные (цепь), *c* — плоскостные (слой), *d* — объемные (блок) дефекты.

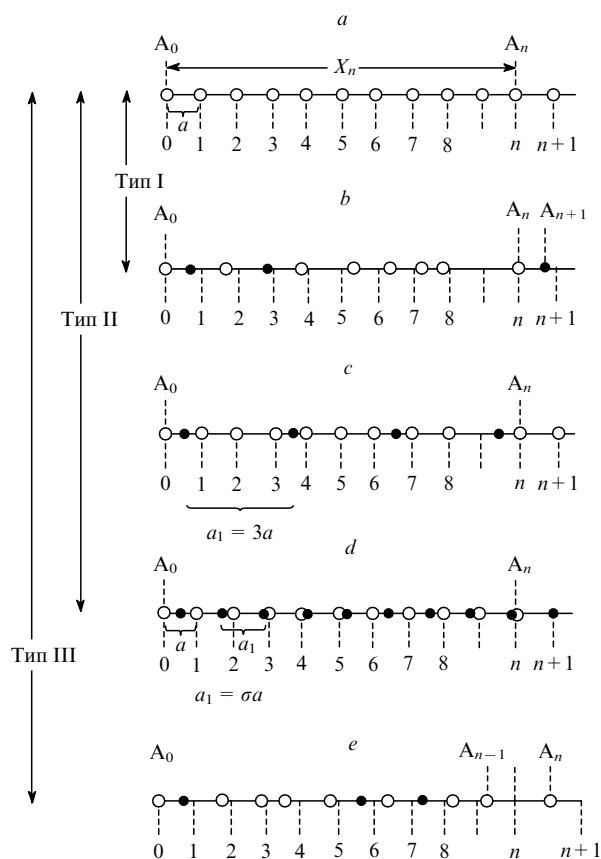


Рис. 2. Типы атомных рядов в кристаллических структурах с атомарными дефектами (светлые кружки — основные атомы, темные кружки — примесные атомы).²

a — структуры не содержат примесных атомов, основные атомы подчиняются трансляционной симметрии с параметром a ; *b* — основные и примесные атомы подчиняются статистической трансляционной симметрии с параметром a ; *c* — основные и примесные атомы подчиняются разной трансляционной симметрии с параметрами a и a_1 соответственно ($a_1 = na$, где n — целое число); *d* — основные и примесные атомы подчиняются разной трансляционной симметрии с параметрами a и a_1 соответственно ($a_1 = \sigma a$, где σ — иррациональное число); *e* — распределение атомов неперiodично.

Соответственно им на основании сохранившейся трансляционной симметрии можно выделить три типа реальных кристаллических структур (см. рис. 2).^{2,4}

В структурах типа I (с точечными атомарными дефектами) статистически сохраняется трехмерная решетка кристалла-«хозяина».

В структурах типа II (с объемными атомарными дефектами) наблюдается беспорядок, вызванный тем, что основные и примесные атомы подчиняются различной трансляционной симметрии (рис. 2, *c, d*). Эти структуры характеризуются двумя или более трехмерными подрешетками (соразмерными или несоразмерными) или единой трехмерной решеткой со сверхпериодами, кратными параметрам решетки кристалла-«хозяина».

Структуры типа III (с плоскостными и линейными атомарными дефектами) периодичны менее чем в трех направлениях (в двух или одном). Они характеризуются двумя или более двумерными или одномерными подрешетками (соразмерными или несоразмерными), которые обычно содержат точечные дефекты.

III. Структуры с точечными атомарными дефектами (тип I)

1. Общие представления

Точечные дефекты, не нарушающие трехмерную статистическую решетку, присутствуют практически во всех кристаллах как природного, так и синтетического происхождения. Они образуются вследствие непрерывных замещений одних элементов структуры кристалла-«хозяина» (атомов, ионов, вакансий и ассоциатов из них) другими, а также в результате процессов типа порядок – беспорядок. Такие кристаллохимические эффекты отвечают современным представлениям об изоморфизме (см., например, работу⁵). При этом превращение порядок – беспорядок можно рассматривать как частный случай изоморфизма — автоизоморфизм, который характеризует перераспределение атомов и вакансий в пределах кристаллической структуры. Если в процессе изоморфного замещения изменяется структурный тип кристалла, явление называют изодиморфизмом.

Изоморфизму и связанным с ним проблемам посвящено множество публикаций, и в их числе ставшие классическими монографии российских ученых.^{6–10} Морфологический аспект изоморфизма, описанного Митчерлихом¹¹ как проявление сходства форм кристаллов различного химического состава, давно стал достоянием истории. Кристаллохимическая трактовка этого явления, предполагающая близость размеров замещающих друг друга частиц и ряда их свойств (выполнение правила Гольдшмидта), также претерпела существенные изменения по мере углубления знаний о реальной структуре кристаллов и стала более общей. История эволюции этих представлений подробно описана, например, в работе¹². Образующиеся в результате различных вариантов изоморфных замещений квазиоднородные структуры принято рассматривать как твердые растворы (замещения, внедрения, вычитания и т.д.). Кроме того, такие системы называют смешанными кристаллами, изоморфными смесями, кристаллами, фазами и соединениями переменного состава (см., например, работы^{6, 10, 13}). При этом последние три термина являются менее общими, так как не учитывают автоизоморфизм.

2. Композитный анализ, способ описания

Идеализированные структуры твердых растворов состоят из статистически чередующихся модулей в виде «элементарных ячеек», которые соответствуют реально существующим или гипотетическим крайним членам изоморфных (или изодиморфных) рядов (рис. 3).² Следовательно, в кристаллических структурах с точечными атомарными дефектами статистически чередуются не менее двух подструктур, которые обычно изоструктурны и различаются только по составу. Таким образом, подобные реальные структуры можно рассматривать как композитные. Если роль точечных атомарных дефектов выполняют вакансии (рис. 3, б), реальная структура такого типа характеризует одну из возможных форм нестехиометрии соединения.¹⁴ Из-за локальных смещений, создаваемых примесными атомами, сосуществующие «элементарные ячейки» испытывают значительные локальные деформации (рис. 4).¹⁵

Связь между параметрами двух «элементарных ячеек» твердых растворов (a_1, b_1, c_1 и a_2, b_2, c_2) может быть описана матричным уравнением

$$A_2 = \sigma A_1, \quad (1)$$

$$\text{где } A_i = \begin{vmatrix} a_i \\ b_i \\ c_i \end{vmatrix}, i = 1, 2; \quad \sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}.$$

В общем случае из-за локальных деформаций компоненты матрицы σ — иррациональные числа. Поскольку в системе статистически сохраняется трехмерный дальний порядок, усредненная матрица связи $\bar{\sigma}$ всегда является единичной и структуру твердого раствора можно описать усредненной элементарной ячейкой со смешанной заселенностью хотя бы одной кристаллографической позиции. Это означает, что позиция заполнена в определенной пропорции не менее чем двумя элементами, в роли которых выступают атомы, ионы или вакансии. Частично вакантные кристалло-

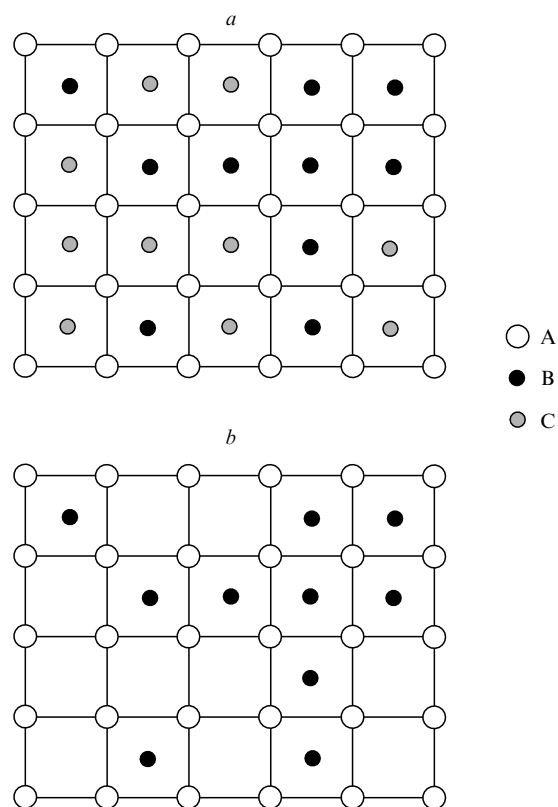


Рис. 3. Схема строения твердых растворов $A(B_{0.5}C_{0.5})$ (a) и $A(B_{0.5}\square_{0.5})$ (b).

Пустые клетки — вакансии в позиции атомов B.²

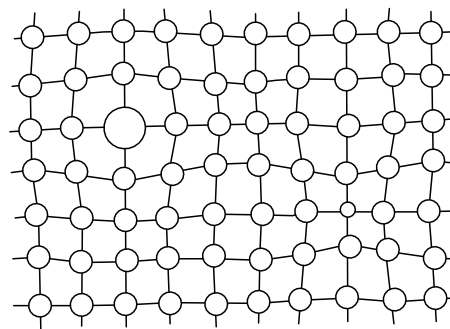


Рис. 4. Локальная деформация элементарных ячеек кристалла-«хозяина» при появлении примесных атомов.¹⁵

графические позиции являются обязательным элементом кристаллических структур нестехиометрического состава.

3. Симметрия

Симметрия усредненной структуры статистически завышена и характеризуется одной из пространственных федоровских групп — G_3^3 . Параметры статистической трехмерно-периодической решетки близки к таковым кристалла-«хозяина». При этом симметрия твердого раствора может быть как выше, так и ниже симметрии кристалла-«хозяина» в зависимости от упорядоченности распределения примесных элементов по правильным системам точек. Если твердый раствор соответствует середине изоморфного (изодиморфного) ряда или образовался в результате процессов порядок–беспорядок, понятие кристалла-«хозяина» теряет смысл. Изменение симметрии твердого раствора возможно как при росте кристалла, так и в процессе его посткристаллизационных преобразований. Структурные превращения при этом могут происходить скачкообразно или непрерывно, как с изменением (изодиморфизм I или II рода), так и с сохранением (полиморфизм I или II рода) валового состава кристалла.^{5, 16}

4. Химические деформации усредненной структуры

Изменение состава твердого раствора вследствие изоморфных замещений приводит к химическим деформациям усредненной кристаллической структуры,^{9, 12} которые характеризуются изменениями параметров решетки, межатомных расстояний и валентных углов. Взаимосвязанность этих изменений позволяет изучать некоторые структурные особенности твердых растворов по параметрам кристаллической решетки и межплоскостным расстояниям (см., например, работы^{17–20}).

При деформациях координационных полиэдров, вызываемых изменениями химического состава, температуры и давления, нередко проявляются черты подобия (прежде всего для кристаллов с существенно ионными связями).^{9, 21, 22} Для количественной характеристики химических деформаций можно по аналогии с коэффициентами теплового расширения использовать коэффициент γ_a (%⁻¹), который представляет собой относительное приращение любого структурного параметра a при увеличении концентрации примеси (x) на 1%:^{9, 21}

$$\gamma_a = \frac{1}{a} \frac{da}{dx}.$$

Различные по природе деформации можно сопоставлять количественно, вычисляя их взаимные эквиваленты. Например, в качестве термического эквивалента химической деформации данной структуры (по параметру a при конкретном изоморфном замещении) удобно использовать величину γ_a/α (°C·(ат.%)⁻¹), где γ_a — коэффициент химических деформаций, α — коэффициент теплового расширения.⁹

Локальные смещения атомов из идеальных позиций приводят к отклонениям параметров решетки и средних межатомных расстояний твердого раствора от правила Вегарда, т.е. строго аддитивного поведения,²³ заложенного в основу модели «виртуального кристалла» (рис. 5). Не подчиняются эти характеристики и модели «чередования связей», согласно которой значения длин связей в твердом растворе и в структурах чистых веществ (крайних членов изоморфной серии) одинаковы. Упомянутые модели представляют собой гипотетические крайние случаи. Действительные значения параметров и межатомных расстояний в твердом растворе находятся между указанными пределами, и их определение является отдельной экспериментальной задачей. Степень

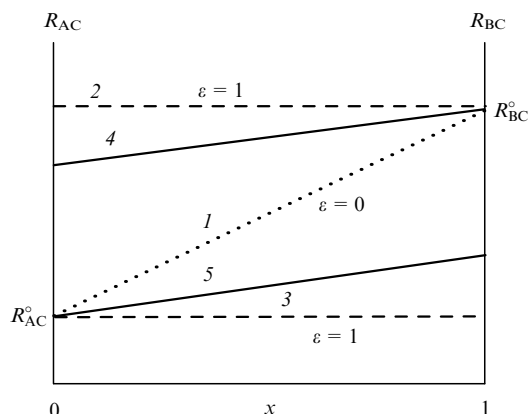


Рис. 5. Изменения межатомных расстояний В–С и А–С в зависимости от состава твердого раствора ($A_{1-x}B_x$)С в моделях «виртуального кристалла» (1) и «чередования длин связей» (2, 3), а также по экспериментальным данным (4, 5).²³ 2, 4 — R_{BC} ; 3, 5 — R_{AC} .

релаксации структуры твердого раствора можно охарактеризовать параметром

$$\varepsilon = \frac{R_{BC} - R_{AC}^0}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0},$$

где R_{BC} — длины связи в структуре твердого раствора ($A_{1-x}B_x$)С, R_{BC}^0 и R_{AC}^0 — длины связей в структурах соответствующих чистых компонентов.²³ Релаксация «виртуального кристалла» АС с очень малой долей примеси ВС стремится к нулю, а «кристалла с чередующимися длинами связей» максимальна и равна единице. В реальных структурах твердых растворов релаксация является неполной ($0 < \varepsilon < 1$).

5. Ближний порядок

В кристаллах соединений со связями ионного типа условие электронейтральности требует, чтобы атомарные дефекты зарождались парами (рис. 6): вакансии и соответствующий межузловой ион (дефект Френкеля), либо две вакансии противоположного знака (дефект Шоттки), либо два межузловых иона противоположного знака (антипод дефекта Шоттки). Одновременно с образованием дефектов перемещаются окружающие их атомы. Атомы вокруг вакансий сдвигаются в основном по направлению к вакантному узлу, межузловые — наоборот, расталкивают соседние атомы.

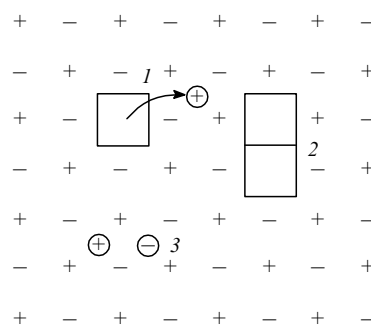


Рис. 6. Точечные дефекты в кристаллах типа NaCl.¹⁵ 1 — дефекты Френкеля; 2 — дефекты Шоттки; 3 — антипод дефекта Шоттки; квадратами показаны вакансии, кружками — межузловые ионы.

Таким образом, выполнение условия электронейтральности твердого раствора преимущественно за счет локальной компенсации заряда приводит к ближнему порядку (проявлению блочного изоморфизма¹⁵). В структуре нестехиометрических твердых растворов могут формироваться статистически распределенные ассоциаты атомов и вакансий (простые и сложные кластеры), состав и строение которых отличаются от структуры кристалла-«хозяина». Присутствие таких дефектных комплексов позволяет примесным атомам реализовать в структуре кристалла-«хозяина» координационные условия, характерные для структур реально существующих или гипотетических крайних членов изоморфных (изодиморфных) серий.² При наличии нескольких структурных модификаций соединения примесные атомы стремятся реализовать координацию той модификации, которая на диаграмме состояния является ближайшей к фазе кристалла-«хозяина».²⁴ На возможность присутствия в структуре твердого раствора статистически распределенных кластерных группировок часто указывает наличие нереально укороченных межатомных расстояний.

6. Дифракционная картина

Дифракционная картина квазиоднородных структур с точечными атомарными дефектами представляет собой трехмерную обратную решетку и отличается от картины идеального трехмерно-периодического кристалла только существованием обычно незначительных эффектов диффузного рассеяния, связанных с проявлениями ближнего порядка.

7. Упорядоченность

Внедрение точечных атомарных дефектов в идеальную трехмерную решетку приводит к понижению внутреннего порядка системы. Если пренебречь всеми элементами симметрии, кроме трансляций, то кристаллическую структуру с указанными дефектами можно описать как совокупность пересекающихся трансляционно идентичных атомных подрешеток, в часть которых встроены примесные атомы. Чем больше доля таких статистических атомных подрешеток, тем меньше степень внутреннего порядка. Отметим, что кристаллические структуры с точечными атомарными дефектами являются наиболее упорядоченной формой конденсированного состояния вещества из всех существующих в природе.

IV. Структуры с объемными атомарными дефектами (тип II)

1. Общие представления

Кристаллические структуры с объемными атомарными дефектами (многорешеточные структуры) встречаются у минералов и могут образовываться в лабораторных условиях при синтезах в многокомпонентных системах. При поиске новых материалов с полезными свойствами такие структуры могут быть очень перспективными. Их недостаточная изученность связана в первую очередь с тем, что применение классических методов структурного анализа, базирующихся на трехмерных пространственных группах симметрии, при расшифровке сверхструктур (особенно с большими периодами) недостаточно эффективно. Появление специальных компьютерных программ, основанных на N -мерных описаниях и сверхпространственных группах симметрии, способствовало существенному прогрессу в определении многорешеточных кристаллических структур в последнее десятилетие.

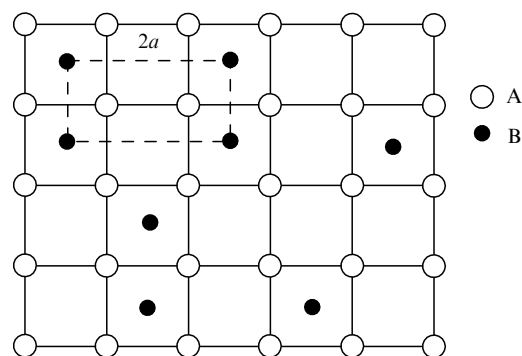


Рис. 7. Схема образования сверхъядчейки (штриховая линия) упорядоченного твердого раствора.²

Рассматриваемые структуры могут возникать вследствие изоморфизма, если точечные атомарные дефекты упорядоченно встраиваются в решетку кристалла-«хозяина». Так формируются сверхструктуры упорядоченных твердых растворов (рис. 7). Сосуществующие в одном кристалле подрешетки в этом случае соразмерны. Квазиоднородные системы со значительно несоразмерными трехмерными подрешетками могут образовываться, когда в структуре кристалла-«хозяина» появляются периодически распределенные фрагменты (слои, столбцы) другой структуры (рис. 8). Франк-Каменецкий^{1,10} связывал образование таких структур с аномальным (ламелярным) изоморфизмом (см. рис. 1). Согласно современным представлениям, это проявление полисоматизма.

Термин «полисоматизм» был введен Томпсоном²⁶ для описания образования сложных структур минералов из фрагментов (модулей) разных более простых (реально существующих в природе) веществ. Распространенная в настоящее время расширенная концепция полисоматизма (см., например, работы^{27–30}) охватывает серии кристаллических структур, состоящих из модулей не менее чем двух типов. Модули (слои, стержни, блоки) различаются, как правило, по структуре и составу, но могут отличаться друг от друга только по одному из этих признаков. Полисоматизм очень распространен в природе и часто наряду с изоморфизмом является причиной нестехиометрии соединения. Для описания механизмов образования членов полисоматических рядов (полисомов) могут быть, вероятно, использованы модели, разработанные для политипов.³⁰ Полисоматические структурные серии часто описывают и как гомологические.^{31,32}

Кристаллические структуры с несоразмерными подрешетками характерны для минералов и синтетических (как неорганических, так и органических) соединений. В природе такие структуры в большинстве случаев встречаются в малых количествах и в смеси с другими минералами. В литературе их называют по-разному: гибриды,³³ структуры прорастания,³⁴ мисфитные (misfit), т.е. «неприспособившиеся» слоистые структуры,^{35–37} несоразмерные «лестничные» структуры,^{38–41} интеркаляты⁴² и др. Общность строения многорешеточных структур позволила объединить их в одну группу и рассматривать как композитные структуры.^{25,43,44}

Композитным структурам посвящены монография⁴⁵ и обзоры^{25,34–37,44}. К сожалению, о структурах этого типа, содержащих более двух компонентов, известно очень мало.

Примерами слоистых композитных структур являются минералы кененит $[(\text{Mg},\text{Al})(\text{OH})_2]_x[(\text{Na},\text{Ca},\text{Mg})\text{Cl}_2]$ ($x \approx 1.78$)⁴⁶ и валлериит $[(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_2]_x[(\text{Fe},\text{Cu})_2\text{S}_2]$ ($x = 1.37–1.56$).^{33,47} В кристаллических структурах этих минералов брусчатые октаэдрические слои чередуются со слоями типа

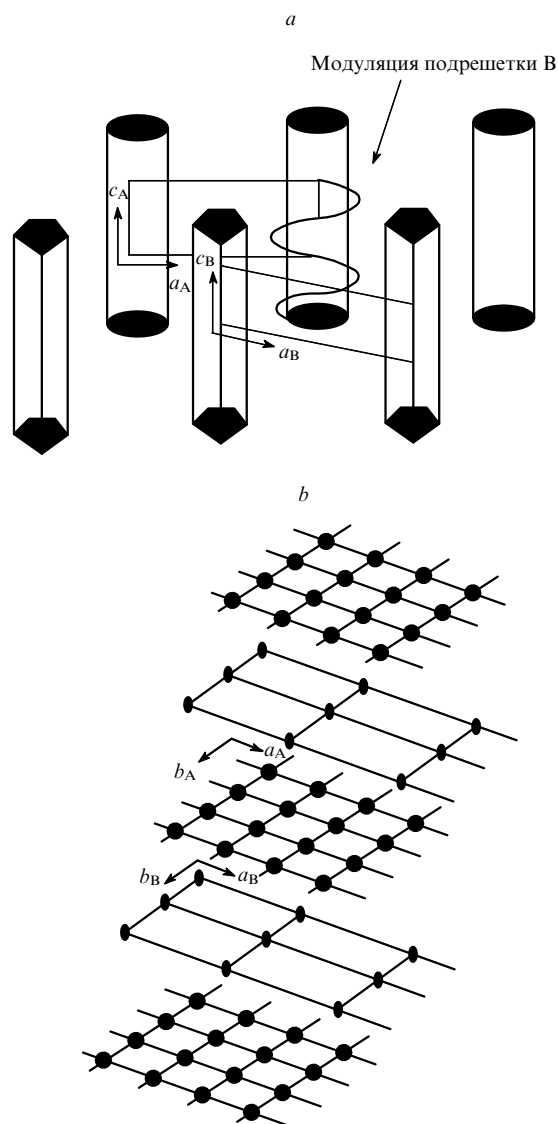


Рис. 8. Стержневые (а) и слоистые (б) двухкомпонентные композитные структуры.²⁵

На примере стержневых структур показано возникновение модуляции подрешетки В с периодом подрешетки А.

NaCl или тетраэдрическими сульфидными слоями соответственно. Фрагмент композитной слоистой структуры валлериита в виде полиэдров приведен на рис. 9. Минералы

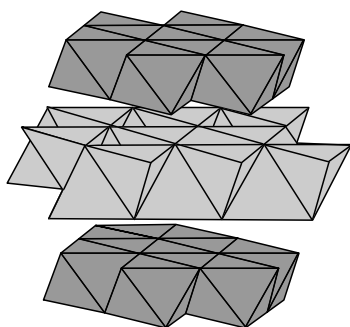


Рис. 9. Фрагмент композитной структуры валлериита.³⁵

цилиндрилит $[(\text{Pb}, \text{Ag}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Fe})\text{S}]_x[(\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Fe})\text{S}_2]_y$ ($x \approx 1.38$),⁴⁸ каннигарит $[(\text{Pb}, \text{Bi})\text{S}]_x[(\text{Pb}, \text{Bi})_2\text{S}_3]_y$ ($x \approx 1.70 - 1.71$)⁴⁹ и их синтетические аналоги являются примерами слоистых композитных структур, для которых характерны сверхпериоды протяженностью $> 100 \text{ \AA}$. Слоистые композитные структуры известны и для проявляющих высокую электропроводность графитовых интеркалятов,⁴² например, для FeCl_3 -графита.⁵⁰ Слоистые структуры сверхпроводящих висмутовых купратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ и $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ также можно описать как композитные — $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_4][\text{O}]_y$ и $[\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_6][\text{O}]_y$ ($y \approx 2.2$) соответственно.⁵¹

Стержневых композитных структур известно гораздо меньше. Такие структуры характерны, например, для соединений $\text{Ba}_p(\text{Fe}_2\text{S}_4)_q$ (см.⁵²). В них цепочки из связанных ребрами Fe—S тетраэдров чередуются со столбцами из ионов бария. Особое место занимают композитные структуры, в которых присутствуют зигзагообразные цепочки в виде «двусторонних» (two-legs) лестниц. Например, структура $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_{0.714}[\text{CuO}_2]$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Y}$, лантаниды)^{39–41, 53} (рис. 10) содержит слои Cu_2O_3 из «двусторонних» лестниц, чередующихся вдоль оси [010] со слоями из цепочек CuO_2 . Если пренебречь взаимодействием лестниц, то эту структуру можно рассматривать и как стержневую, которая состоит из двух типов цепочек, параллельных оси [001]. Одна из таких фаз состава $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$ переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 9–12 К и давлении 4.5 ГПа.⁵⁴ «Двусторонние» лестницы присутствуют также в многочисленных композитных структурах интерметаллидов:³⁸ $[\text{V}]_{17}[\text{Ge}]_{31}$, $[\text{Mo}]_9[\text{Ge}]_{16}$, $[\text{Re}]_{17}[\text{Ge}]_{22}$, $[\text{Te}]_{17}[\text{Si}]_7$ и др. В этих структурах (часто со сверхпериодами протяженностью $> 100 \text{ \AA}$) цепочки из элементов III и IV групп (лестницы) внедрены в каналы каркасов из переходных металлов.

Франк-Каменецкий¹ рассматривал реальные кристаллические структуры, содержащие протяженные химические дефекты, как твердые растворы. Эти представления нашли свое развитие в работе²⁷. Авторы этой работы предложили рассматривать серии структур из однотипных модулей как фрагментарные твердые растворы, в качестве компонентов

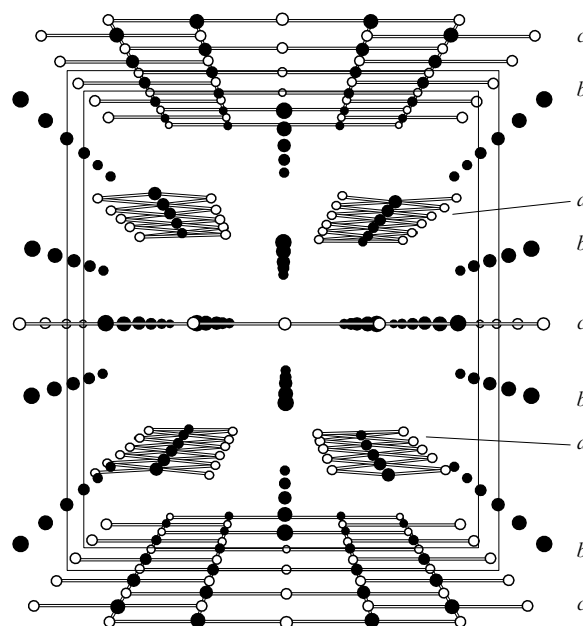


Рис. 10. Композитная структура $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_{0.714}[\text{CuO}_2]$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sr}, \text{Ca}$).⁴¹

a — слои из цепочек CuO_2 ; b — слои из катионов М; c — слои из «двусторонних» лестниц Cu_2O_3 .

которых выступают не отдельные атомы или ионы, а целые структурные фрагменты, распределенные в пространстве с различной степенью порядка. Если в обычных твердых растворах, образованных в результате изоморфных замещений, структура изменяется вследствие варьирования химического состава, то во фрагментарных твердых растворах структурные изменения первичны, а вариации состава проявляются в той мере, в какой они связаны с изменением структуры. В свете этих идей кристаллические структуры с объемными атомарными дефектами можно рассматривать как упорядоченные фрагментарные твердые растворы.

2. Композитный анализ. Способы описания

Кристаллическую структуру с объемными атомарными дефектами (вне зависимости от соразмерности сосуществующих подрешеток) всегда можно описать как сверхструктуру (протяженность сверхпериодов в ней может достигать сотен ангстрем) или как композитную структуру, состоящую из двух и более взаимопроникающих трехмерно-периодических подструктур. Ионно-ковалентные связи между атомами внутри подструктур часто существенно сильнее, чем между атомами разных подструктур.²⁵ Требование электронейтральности нередко реализуется за счет элементов переменной валентности. Чем сильнее взаимодействуют подструктуры, тем значительнее взаимные периодические нарушения (модуляции). При этом модуляции подрешетки В происходят с периодом сосуществующей с ней подрешетки А (см. рис. 8,а) и наоборот. Таким образом, композитные структуры данного типа — это наиболее общий случай модулированных структур. Если сосуществующие подрешетки значительно несоразмерны и отношения объемов подъячеек отклоняются от целых чисел, структура характеризует одну из форм проявления нестехиометрии соединения.^{14, 25, 43}

Сосуществование разных подструктур в одном кристалле накладывает определенные условия на компоненты матрицы σ в уравнении (1), описывающем в данном случае соотношение между параметрами подрешеток.^{25, 43}

Если композитная структура состоит из столбцов двух типов, параллельных оси c (см. рис. 8,а), необходимо избежать их наложения, т.е. перекрытия соответствующих им структурных мотивов, в плоскости, перпендикулярной указанной оси. Для этого выбираем ось a_2 в плоскости a_1c_1 , а b_2 — в плоскости b_1c_1 . Тогда минимальные требования согласованности параметров сосуществующих подрешеток определяются матрицей

$$\sigma = \begin{vmatrix} n_1 & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & n_2 & \sigma_{23} \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}, \quad (2)$$

где n — целые числа или рациональные дроби, σ — иррациональные числа. Таким образом, для описания стержневой композитной структуры требуется пять базисных векторов.

В случае слоистой композитной структуры (см. рис. 8,б) перекрытие параллельных слоев невозможно, и минимальные требования согласованности параметров сосуществующих подрешеток определяются матрицей

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & n \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Для описания такой структуры требуется шесть базисных векторов. При этом если оси a и b двух подрешеток удастся выбрать параллельными ($a_1 \parallel a_2$, $b_1 \parallel b_2$), матрица (3) принимает вид

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & n \end{vmatrix}. \quad (4)$$

В данном случае для описания слоистой композитной структуры достаточно четырех базисных векторов.

Классификация композитных структур по форме матрицы связи между сосуществующими подрешетками не является однозначной. Если матрица σ приведена к диагональному виду, отнести структуру к стержневой или слоистой (без учета особенностей химического взаимодействия) не представляется возможным. Например, структуру $[M_2Cu_2O_3]_{0.714}[CuO_2]$ ($M = Bi, Sr, Ca, Y$, лантаниды)^{39–41, 53} (см. рис. 10), подрешетки которой связаны диагональной матрицей, можно рассматривать как состоящую из чередующихся слоев, перпендикулярных оси b , или колонок-стержней, параллельных оси c . Кроме того, структура, идентифицированная по матрице связи как стержневая, в действительности может содержать каркас, сформированный одним из компонентов за счет сильных водородных или ковалентных связей. Тогда второй компонент располагается в виде «гостя» в каналах каркаса. Такие структуры типа «гость — хозяин» характерны, например, для комплексных соединений на основе мочевины.²⁵

3. Симметрия

Усредненные структуры каждой из сосуществующих в одном кристалле подструктур (без учета возможных модуляций) и сверхструктуры в целом характеризуются федоровскими группами G_3^3 . При этом пространственная группа симметрии сверхструктуры определяется пересечением групп симметрии подструктур при их заданной ориентации. Если сосуществующие в одном кристалле подрешетки значительно несоразмерны, протяженность сверхпериодов может достигать сотен ангстрем. В таком случае систему целесообразно рассматривать как периодическую в более чем трехмерном пространстве (рис. 11).²⁵ Тогда с учетом взаимных модуляций, периодичность которых определяется параметрами сосуществующих подрешеток (см. рис. 8,а), симметрию каждой из подструктур и всей системы в целом можно охарактеризовать сверхпространственными группами G_{3+d}^{3+d} (см.^{25, 44}). Композитные структуры с соразмерными подрешетками также могут быть описаны с использованием сверхпространственных групп симметрии (см.⁴⁴ и другие работы).

Интенсивно развивающейся в последние десятилетия теории сверхпространственных групп посвящены работы^{55–62}, а соответствующие этим представлениям выражения для структурного фактора приведены в статьях^{44, 63}.

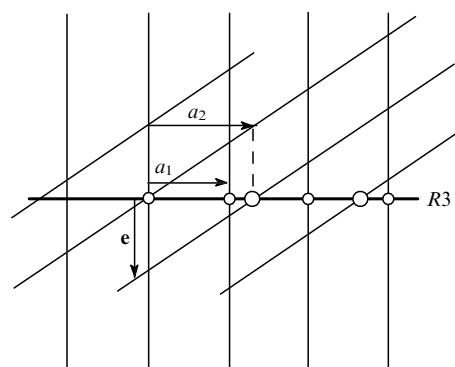


Рис. 11. Схематическое изображение двухкомпонентного композитного кристалла в четырехмерном пространстве.²⁵

$R3$ — трехмерное физическое пространство с двумя различными периодами повторяемости a_1 и a_2 , e — единичный вектор. Линии в четвертом измерении — ряды атомов двух подструктур без учета их модуляций.

4. Дифракционная картина

Дифракционная картина композитного кристалла^{25,44} в общем случае очень сложна из-за наложения дифракционных картин всех сосуществующих подструктур. Присутствуют так называемые главные рефлексы, среди которых есть смешанные рефлексы, являющиеся главными для одной подструктуры и сателлитными для другой. Кроме того, должны иметь место слабые сателлитные рефлексы, которые однозначно указывают на существование модуляций, вызванных взаимодействием между подструктурами. Однако зачастую сателлитные рефлексы не удается выявить методами рентгенографии и единственным источником информации о модуляциях подрешеток оказываются смешанные рефлексы. В этом случае, в зависимости от несоразмерности сосуществующих в кристалле подрешеток, дифракционная картина может быть практически неотличима от картины ориентированного сростка или идеального трехмерно-периодического кристалла.

Для индентирования дифракционных отражений композитного кристалла в общем случае необходимо $3 + d$ базисных вектора (рис. 12). Связь между параметрами двух обратных подрешеток a_1^*, b_1^*, c_1^* и a_2^*, b_2^*, c_2^* может быть описана матричным уравнением²⁵

$$A_2^* = (\sigma^{-1})^T A_1^* = \sigma^* A_1^*, \quad (5)$$

где $A_i^* = \begin{pmatrix} a_i^* \\ b_i^* \\ c_i^* \end{pmatrix}$, $i = 1, 2$; σ — матрица из уравнения (1);

T — операция транспонирования.

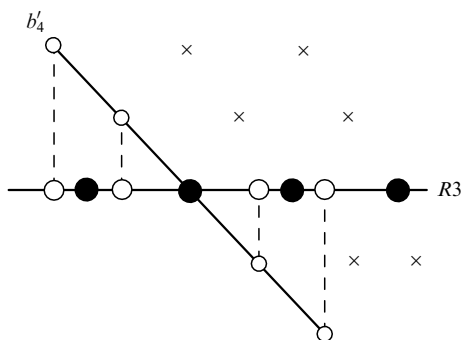


Рис. 12. Схема четырехмерного обратного пространства двухкомпонентного композитного кристалла.²⁵

$R3$ — трехмерное пространство с двумя наборами рефлексов с различными периодами повторяемости, b_4' — дополнительная координатная ось. Кружки — главные рефлексы от двух подрешеток, крестики — сателлитные рефлексы.

В случае стержневых структур, для которых соотношение подрешеток определяется матрицей (2), матрица σ^* имеет вид

$$\sigma^* = \begin{pmatrix} 1/n_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/n_2 & 0 \\ -\sigma_{13}(n_1\sigma_{33}) & -\sigma_{23}(n_2\sigma_{33}) & 1/\sigma_{33} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Таким образом, оси a_1^*, b_1^* параллельны осям a_2^*, b_2^* (плоскость $hk0$ в обратном пространстве у подструктур общая), и дифракционная картина может быть описана четырьмя базисными векторами ($d = 1$).

В случае слоистых композитных структур, для которых соотношение подрешеток определяется матрицей (4), матрица σ^* имеет вид

$$\sigma^* = \begin{pmatrix} 1/\sigma_{11} & 0 & -\sigma_{31}(n\sigma_{11}) \\ 0 & 1/\sigma_{22} & -\sigma_{32}(n\sigma_{22}) \\ 0 & 0 & 1/n \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Здесь общей для обеих подструктур является только ось c^* , и дифракционная картина описывается пятью базисными векторами ($d = 2$).

5. Упорядоченность

Появление сверхпериодов уменьшает однородность кристаллической структуры. В различных структурах упорядоченность значительно варьируется, понижаясь при увеличении несоразмерности сосуществующих подрешеток (возрастании объема элементарной ячейки, характеризующей сверхструктуру). Следует иметь в виду, что в структурах с объемными атомарными дефектами практически всегда присутствуют и точечные атомарные дефекты. Таким образом, структуры типа II характеризуются меньшей внутренней упорядоченностью по сравнению с описанными выше структурами типа I (обычными твердыми растворами).

V. Структуры с плоскостными и линейными атомарными дефектами (тип III)

1. Общие представления.

Вероятностно-статистические модели

Химически неоднородные структуры, состоящие из неупорядоченно чередующихся неэквивалентных по составу модулей (слоев или столбцов), также достаточно часто встречаются у природных и синтетических соединений. По данным электронной микроскопии высокого разрешения (см., например, работы^{64,65}), структуры с двумерными дефектами — одна из самых распространенных форм проявления неоднородности кристаллов. Нерегулярно чередующиеся модули могут обладать как разной, так и одинаковой атомной структурой. Структуры первого типа характерны для членов полисоматических рядов, а второго — для промежуточных составов изоморфных серий. Чем слабее взаимодействуют атомы, принадлежащие к разным модулям, тем больше реальная структура отличается от однородной трехмерно-периодической. При этом, если масштаб проявления структурной неоднородности, т.е. максимально возможная толщина пакета из примесных модулей, меньше среднего размера области когерентного рассеяния и многочисленные дефекты достаточно равномерно распределены по кристаллу, взаимодействие чередующихся модулей друг с другом достаточно велико и нерегулярная структура является квазиоднородной. В таком случае ее можно описать в рамках единой вероятностно-статистической модели, параметры которой характеризуют пропорции сосуществующих одномерных или двумерных фрагментов и их распределение вдоль направлений потери периодичности.

Вероятностно-статистические модели разработаны пока только для одномерно-неупорядоченных структур. Первые из них позволяли описать лишь полностью неупорядоченные упаковки слоев без учета их возможного взаимодействия.^{66–68} Затем для анализа межслоевого взаимодействия была предложена характеристика степени порядка — фактор ближнего порядка R , равный числу слоев, от которых зависит вероятность нахождения произвольного слоя в кристалле.^{69–72} Впоследствии были введены вероятностные параметры, описывающие характер чередования слоев при $R = 0, 1$.^{73–75} Вероятностно-статистические модели нерегулярных слоистых структур и базирующаяся на них теория дифракции были обобщены и развиты в работах^{76–78}. К со-

жалению, число нерегулярных смешанослойных структур, изученных с использованием вероятностно-статистических моделей, пока невелико. Большинство из них рассмотрено в монографии⁷⁷ и обзорах^{78–80}. В табл. 1 приведены примеры применения таких моделей для описания нерегулярных смешанослойных структур химически неоднородных кристаллов.

Образование квазиоднородных структур с двумерными и одномерными дефектами может происходить как в процессе роста кристаллов (в частности, при формировании композиционной зональности), так и на этапе посткристаллизационных изменений, например, при распаде твердых растворов или метасоматических замещениях. Нерегулярные смешанослойные структуры нередко возникают в ходе трансформационных преобразований слоистых силикатов при повышенных p, T -параметрах.⁸¹

Неупорядоченная смешанослойность обнаружена в структурах различных природных и синтетических соединений: силикатов, сульфидов, карбонатов, графитовых интеркалятов, перовскитоподобных купратов и других оксидов и гидроксидов. Наиболее детально изучены смешанослойные слоистые силикаты (см.^{66, 67, 77, 78} и другие работы). Последние широко распространены в природе, очень чувствительны к изменению термодинамических условий и вследствие этого успешно используются в качестве индикаторов геохимических условий образования. Их кристаллические структуры состоят из присутствующих в переменных количествах слоев различных минералов глин (рис. 13).³⁰ Межслоевые промежутки могут быть заполнены либо комплексами катионов с молекулами воды, либо катионами калия и натрия. Среди смешанослойных слоистых силикатов часто встречаются квазиоднородные структуры с максимальной степенью ближнего порядка. Структуры с очень низкой степенью порядка отмечены среди иллит- и каолинит-монтмориллонитов.⁸² Вероятностно-статистические модели нерегулярных смешанослойных структур были применены также к изучению химической дефектности структур нестехиометрических перовскитоподобных купратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1-3$)^{80, 83, 84} (рис. 14) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6, 7$)⁸⁵ (рис. 15). Такой подход позволил оценить кон-

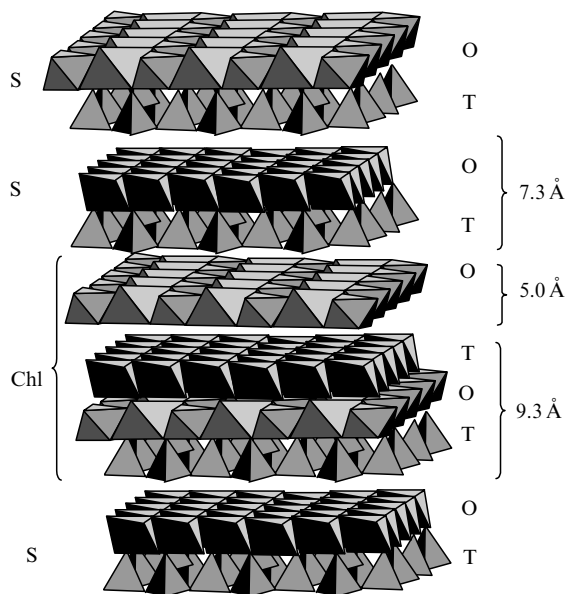


Рис. 13. Кристаллическая структура смешанослойного серпентин-хлорита (S — серпентин, Chl — хлорит).³⁰ Показаны слои из тетраэдров (Т) и октаэдров (О).

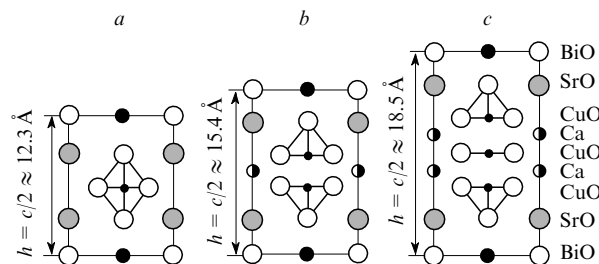


Рис. 14. Кристаллические структуры членов полисоматической серии $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.⁸⁰ a — Bi-2201 , $n = 1$, $T_c \approx 20\text{K}$; b — Bi-2202 , $n = 2$, $T_c \approx 90\text{K}$; c — Bi-2203 , $n = 3$, $T_c \approx 110\text{K}$ (T_c — температура перехода в сверхпроводящее состояние, h — высота слоя).

центрацию и особенности распределения примесных слоев, принадлежащих фазам с другими значениями n или отличающихся от матричных вследствие послыйного распределения катионов и вакансий (см. табл. 1). При этом была выявлена зависимость между значениями вероятностных характеристик реальной структуры, условиями синтеза и послеростовой обработки кристаллов, а также их корреляция со средней температурой и шириной температурного интервала перехода в сверхпроводящее состояние.^{86, 87} Кроме того, вероятностно-статистические модели были успешно использованы при изучении тонкой осцилляционной зональности в кристаллах гранатов гроссуляр-андрадитовой серии $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$ (см.⁸⁸) и структуры распада твердого раствора $(\text{K,Na})(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F})_2$ — кальциевого амфибола эденита.⁸⁹ Исследование нерегулярных структур, образовавшихся в результате послыйного изоморфизма,^{79, 80} показало, что их общей особенностью является высокая степень сегрегации слоев одного состава. Приведенные выше результаты демонстрируют перспективность использования вероятностно-статистических моделей для описания нерегулярных смешанослойных структур при изучении слоевой химической неоднородности кристаллов независимо от их структурного типа.

Классическим примером образования смешанорядных структур⁹⁰ принято считать ленточно-цепочечные силикаты, названные Томпсоном^{26, 91} биопириболами. Они являются

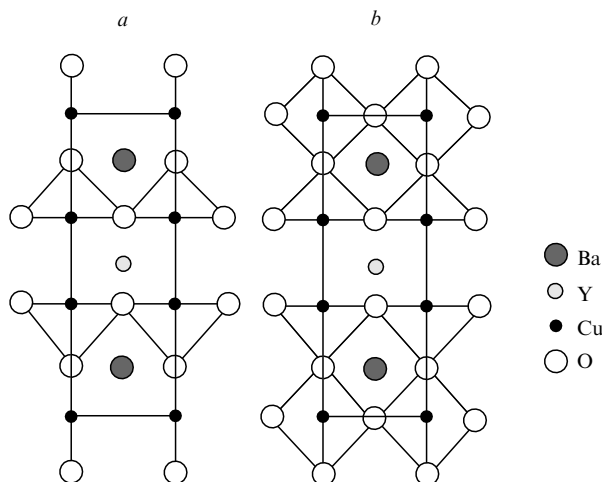


Рис. 15. Кристаллические структуры нестехиометрических фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. $x = 6$ (a), 7 (b).

Таблица 1. Примеры применения вероятностно-статистических моделей для описания нерегулярных смешанослойных структур кристаллов ряда неорганических соединений.⁸⁰

Соединение	$h, \text{\AA}$	Пределы вариаций состава слоев	Вероятностно-статистические параметры				
			M	W_i	P_{ii}	K_c	$L, \text{\AA}$ $l, \text{\AA}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4} (n = 1-3)$	15.45	$(\text{Bi}_{1.9-2.0}\text{Cu}_{0.1-0.0})(\text{Sr}_{1.7-2.0}\text{Bi}_{0.3-0.0})\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}$	10	0.95	0.95	—	154 12
$(\text{Bi}, \text{Cu})_2(\text{Sr}, \text{Bi})_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	12.15	$\text{Bi}_{2.0}(\text{Sr}_{1.5-2.0}\text{Bi}_{0.3-0.0}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_{1.0}$	11-13	0.05	0.00	0.67-0.81	170-200 43-63
	15.38-15.57	$(\text{Bi}_{1.9-2.0}\text{Cu}_{0.1-0.0})(\text{Sr}_{1.6-1.9}\text{Bi}_{0.4-0.1})\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}$		0.60-0.70	0.95-0.90		
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x (x = 6, 7)$	15.55-15.25	$(\text{Bi}_{2.0-1.8}\text{Cu}_{0.0-0.2})(\text{Sr}_{1.9-1.3}\text{Bi}_{0.1-0.7})\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{2.0}$	100-140	0.40-0.30	0.93-0.77	1.00	1170-1640 140-470
	11.67-11.71	$x = 6.70-7.00$		0.60-0.90	1.00		
	11.72-11.69	$x = 6.85-6.70$		0.40-0.10	1.00		
$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$ (гранаты)	4.21	$\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.70-0.65}\text{Fe}_{0.30-0.35})_2$	320-380	0.65-1.00	0.98-1.00	0.97-1.00	1350-1600 240-460
$(\text{K}, \text{Na})(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5 \times$ $\times (\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$ (амфибол)	4.23	$\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.50-0.45}\text{Fe}_{0.50-0.55})_2$	60	0.35-0.00	0.99-1.00	0.88	540 70
	9.03	$(\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.7})(\text{Ca}_{1.65}\text{Na}_{0.35})(\text{Mg}_{4.25}\text{Fe}_{0.75})$		0.85	0.98		
	9.10	$(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})\text{Ca}_{2.0}(\text{Mg}_{3.0}\text{Fe}_{2.0})$		0.15	0.90		

Примечание. h — высота слоя; M — общее число слоев в области когерентного рассеяния (ОКР); W_i — вероятность встречаемости в ОКР слоя типа i ; P_{ii} — вероятность следования слоев типа i друг за другом вдоль данного направления; K_c — коэффициент сегрегации; L — средний размер ОКР вдоль нормали к слоям; l — максимально возможная толщина пакетов примесных слоев.

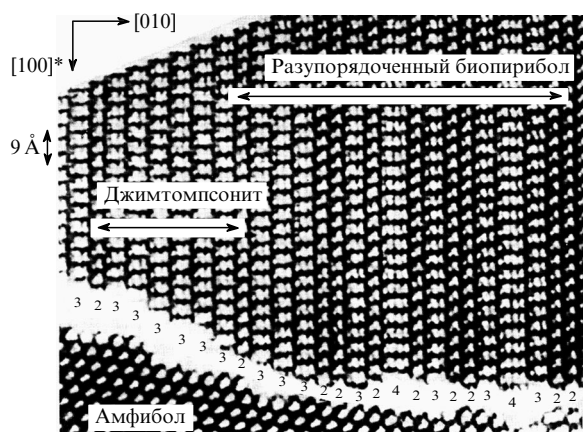


Рис. 16. Электронно-микроскопический снимок кристалла биопирибола.

Цифры 2–4 соответствуют числу рядов в силикатных цепочках (2 — амфибол, 3 — джимтомпсонит, 4 — четырехрядный силикат).³⁰

членами полисоматической серии, охватывающей структуры от цепочечного силиката (пироксена) до слюды (биотита) и включающей ленточный силикат (амфибол). В структурах биопириболов (рис. 16) возможно незакономерное чередование вдоль оси b различающихся по ширине колонок — многорядных силикатных цепочек, параллельных оси c . Такие структуры могут быть описаны и как состоящие из различающихся по толщине слоев, которые неупорядоченно чередуются вдоль оси b . Можно также предположить, что среди минералов и синтетических кристаллов с цилиндрическими решетками (серпентинов, молибденитов, точилинитов, графитов, галлуазитов)^{30, 45} (рис. 17) встречаются структуры, сформированные из неупорядоченно распределенных, различающихся по составу волокон (столбцов) толщиной в несколько десятков ангстрем. Разупорядоченность в распределении соответствующих модулей (слоев, столбцов) часто наблюдали и в описанных выше несоразмерных композитных структурах.^{25, 45, 78}

В свете рассмотренных в разделе IV идей квазиоднородные структуры с плоскостными и линейными атомарными дефектами можно считать представителями обширной группы фрагментарных твердых растворов. Недостаточная

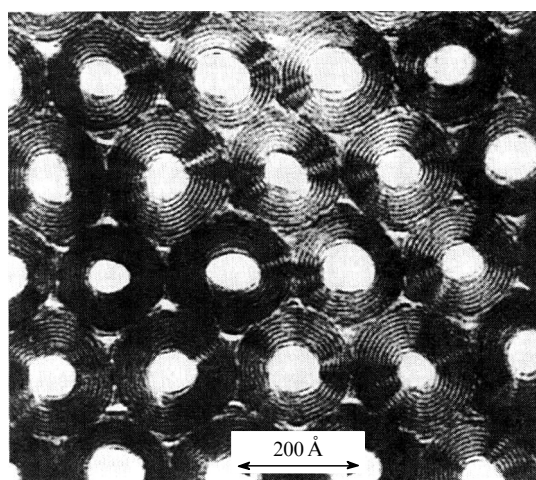


Рис. 17. Электронно-микроскопический снимок цилиндрического серпентина (хризотила).³⁰

изученность таких нерегулярных структур дифракционными методами связана не только с отсутствием статистических моделей для количественного описания одномерно-периодических систем, но и со сложившейся традицией применения вероятностно-статистических моделей нерегулярных смешанослойных структур только для получения информации о реальном строении тонкодисперсных минералов со слоистой структурой, прежде всего силикатов. Использование статистических моделей позволяет существенно расширить возможности дифракционных методов при исследовании слоистого строения химически неоднородных «монокристаллов» любого структурного типа.^{79, 80} Такая слоистость не может быть зафиксирована с помощью поляризационного микроскопа, поскольку толщины однородных по составу зон составляют всего несколько сотен ангстрем.

2. Композитный анализ

Квазиоднородные структуры с атомарными дефектами, протяженными в одном или двух направлениях, также являются композитными, поскольку состоят из чередующихся с той или иной степенью беспорядка двумерно- или одномерно-периодических подструктур, которые различаются по строению и(или) составу. Межатомное взаимодействие внутри подструктур намного сильнее, чем между ними. С учетом того, что никаких ограничений на соотношения сосуществующих модулей не имеется, рассматриваемые структуры следует считать еще одной широко распространенной структурной формой проявления нестехиометрии соединений.

Матрица σ , характеризующая (согласно уравнению (1)) соотношение параметров сосуществующих в одном кристалле двумерных или одномерных подрешеток, в этом случае соответственно имеет размерность 2×2 или представлена одним числом. Известно, что необходимым условием существования квазиоднородной смешанослойной структуры является подобие структурных мотивов чередующихся слоев (см., например, работы^{30, 80}). По соотношению параметров сосуществующих в одном кристалле двумерных подрешеток (виду матрицы σ) смешанослойные структуры могут быть разделены на три группы.⁷⁸ В первую входят структуры с практически идентичными подрешетками (связанными единичной матрицей), во вторую — с соразмерными подрешетками, связь между которыми определяется диагональными матрицами с целыми коэффициентами, и в третью — с несоразмерными подрешетками, связанными матрицами с иррациональными коэффициентами. К первой группе относятся, например, структуры перовскитоподобных сверхпроводников (в которых чередуются слои с различными n), ряда смешанослойных силикатов (например, хлорит-вермикулита, каолинит-сметита и др.), многочисленные смешанослойные структуры, возникшие в результате послойного изоморфизма, и т.д. Вторую группу образуют структуры, в которых элементарная ячейка слоев одного типа является сверхъячейкой для слоев другого типа. Такая структура характерна, в частности, для некоторых разновидностей минерала точилинита $[\text{Fe}_{1-x}\text{S}]_2[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_2]_n$ ($x = 0.08 - 0.28, n = 1.58 - 1.75$).⁴⁵ К третьей группе относятся неупорядоченные разновидности таких минералов, как кененит, валлериит, цилиндрит и др. (см. примеры слоистых композитных структур в разделе IV). Несоразмерность слоев в кристаллах этих минералов связана с их структурными различиями. Однако этот эффект может быть следствием и послойного изоморфизма, как, например, в нерегулярных смешанослойных структурах, обнаруженных в океанических осадках (асболахах).⁹² Несоразмерность сосуществующих двумерных подрешеток приводит обычно к значительным модуляциям структур слоев.

Подобные закономерности, вероятно, должны быть характерны и для квазиоднородных структур из неупорядоченно чередующихся столбцов, которые к настоящему времени недостаточно исследованы дифракционными методами.

3. Симметрия

Без учета возможных модуляций симметрия двумерно- или одномерно-периодических подструктур характеризуется группами симметрии слоев G_2^3 или стержней G_1^3 соответственно. Определение и анализ этих групп представлены, например, в работе⁹³.

В соответствии с симметрией чередующихся слоев двухкомпонентные смешанослойные структуры могут быть разделены на два типа.^{45, 78} Первый тип — это структуры из чередующихся слоев гексагональной или тригональной симметрии, второй — из чередующихся слоев гексагональной и тетрагональной симметрии. К первому типу относятся, например, разупорядоченные разновидности валлериита и кененита, ко второму — цилиндрита и канницарита.

4. Дифракционная картина

Чем меньше взаимодействуют сосуществующие двумерно- или одномерно-периодические подструктуры, тем ближе дифракционная картина реального кристалла к двумерной или одномерной обратной решетке. Однако чаще всего нарушения периодичности незначительны и проявляются в уширении, асимметричной форме, нецелочисленности индексов и уменьшении интенсивностей отдельных групп дифракционных отражений. Выявление этих особенностей представляет собой серьезную экспериментальную задачу, сложность которой возрастает по мере уменьшения концентрации примесных модулей, нарушающих дальний порядок.

Дифракционные картины нерегулярных смешанослойных структур обсуждаются в монографиях^{76, 77, 90} и обзорах^{78–80}. Анализ базальных рефлексов позволяет выделить три семейства реальных структур с различным соотношением высот чередующихся слоев.^{78, 80}

1. Высоты слоев, различающихся по структуре, значительно отличаются друг от друга (на несколько ангстрем). Характерной чертой дифракционной картины таких структур в первую очередь является нецелочисленность базальных рефлексов. Если при малых концентрациях примесных слоев этот эффект не наблюдается, диагностическим признаком становится асимметрия профилей, проявляющаяся у разных рефлексов серии в различной степени и с разных сторон, часто в сочетании с уширением некоторых из них. Такие дифракционные признаки характерны для членов различных полисоматических рядов. Нецелочисленность индексов часто встречается в случае смешанослойных силикатов.

2. Высоты слоев, различающихся по структуре, кратны друг другу. В этом случае положения базальных рефлексов обычно отвечают целочисленным индексам, но их интенсивности могут закономерно изменяться в соответствии со значениями l . Такие дифракционные картины бывает трудно отличить от картин, соответствующих структурам с регулярными сверхпериодами. Они характерны, например, для гипотетической смешанослойной структуры (см. рис. 13) с нерегулярным чередованием слоев толщиной 7 и 14 Å.

3. Высоты слоев, различающихся только по заселенности кристаллографических позиций, отличаются друг от друга незначительно (на сотые или десятые доли ангстрема). В данном семействе при целочисленности базальных рефлексов главным критерием нарушения периодичности выступает асимметрия профилей рефлексов, проявляющаяся с одной и той же стороны и закономерно увеличивающаяся с ростом угла дифракции. Такие дифракционные картины характерны

для промежуточных членов изоморфных серий. Встречаются они и в случае слоистых силикатов, состоящих из слоев, которые различаются распределением катионов, находящихся в октаэдрах.

5. Упорядоченность

Реальные структуры данного типа, периодические менее чем в трех направлениях, менее однородны по сравнению со всеми описанными выше. При этом одномерно-периодические структуры из нерегулярно чередующихся столбцов не только упорядочены меньше, чем нерегулярные смешанослойные структуры, но и являются наименее однородной реальной формой кристаллического состояния вещества.

Кроме того, надо иметь в виду, что неупорядоченное чередование двумерно- или одномерно-периодических модулей обычно отличается от статистического и имеет тенденцию либо к упорядочению, либо к сегрегации. Поэтому степень порядка внутри каждой из двух подгрупп — структур с плоскостными и линейными дефектами — существенно варьируется. Дополнительное уменьшение упорядоченности рассматриваемых реальных структур происходит из-за внедрения точечных атомарных дефектов, а также из-за неидентичности сосуществующих подрешеток, следствием чего являются взаимные модуляции.

VI. Заключение

В настоящем обзоре рассмотрены реальные кристаллические структуры, которые остаются достаточно однородными (квазиоднородными) несмотря на присутствие многочисленных атомарных примесей (атомов, ионов, вакансий). Подобные системы в структурной классификации конденсированных состояний вещества (см., например, работу⁹⁴) по степени упорядоченности занимают промежуточное положение между идеальными кристаллами и одномерно-периодическими структурами (полимерами, жидкими кристаллами). Выделенные в соответствии с особенностями беспорядка, создаваемого атомарными примесями, основные типы реальных структур характеризуются в пространствах размерности m ($m \geq 3$) группами симметрии G_n^m , периодичными в n измерениях ($m \geq n$, $n = 1–3$), различаются степенью внутреннего порядка и в большинстве случаев надежно идентифицируются по дифракционной картине. Они охватывают все возможные структурные формы нестехиометрии соединений. Внутри каждого из трех выделенных структурных типов степень порядка существенно варьируется, границы между ними перекрываются.

Атомарные примеси, находящиеся в структуре кристалла-«хозяина», представляют собой зародыши других (реальных или гипотетических) соединений.¹³ Поэтому характерной особенностью рассматриваемых реальных структур является композитность. Структуры типов I и II состоят из двух и более трехмерно-периодических подструктур, которые распределены соответственно статистически или упорядоченно, а структуры типа III — из двумерно- или одномерно-периодических подструктур, чередующихся с разной степенью порядка. Следовательно, реальные структуры первого типа можно описать усредненной элементарной ячейкой со смешанными заселенностями ряда кристаллографических позиций, второго (без учета взаимных модуляций) — двумя и более типами элементарных ячеек, различающихся по структуре и(или) составу, а третьего — с использованием вероятностно-статистических моделей.

Композитное строение квазиоднородных структур с атомарными дефектами различной протяженности позволяет рассматривать их как твердые растворы (по сути, всегда фрагментарные), поскольку они характеризуются, во-пер-

вых, достаточно равномерным распределением компонентов в объеме вещества и, во-вторых, принципиальной (в большинстве случаев реализуемой) возможностью изменять их соотношение. Такие химически неоднородные кристаллы в принципе можно называть смешанными, если вкладывать в это достаточно неопределенное и, казалось бы, архаичное понятие реальное структурное содержание. При этом следует иметь в виду, что граница между композитными квазиоднородными структурами и кристаллическими сростками, в том числе эпитаксиальными и синтаксическими, существенно размыта.

Рассматриваемые в обзоре кристаллические структуры с атомарными дефектами часто встречаются у минералов и синтетических неорганических соединений (в том числе перспективных новых материалов). Представленная выше базовая классификация позволяет существенно упростить их номенклатуру.

Разнообразие и специфичность дефектов, обнаруживаемых в реальных кристаллах в точном соответствии с их морфогенезом (см., например, работу⁸⁰), позволили Зоркому поставить вопрос о правомерности обсуждения такого понятия, как полиморфизм реального кристаллического вещества.⁹⁵ Создание на симметричной (в первую очередь трансляционной) основе базовой классификации кристаллических структур с атомарными дефектами^{2,4} дает возможность говорить об этом явлении как о действительно существующем. Анализ термодинамических и энергетических характеристик рассмотренных выше типов реальных кристаллических структур выходит за рамки настоящего обзора. Для знакомства с энергетической теорией классических твердых растворов замещения можно обратиться к монографиям Урусова^{8,96} и статьям его коллег (см., например, работы^{97,98}). Возможности использования сверхпространств для расчета энергии несоизмерных композитных структур обсуждены в обзоре²⁵.

Изучено проявление полиморфизма аморфного вещества.^{99,100} Представленный в литературе фактический материал указывает на то, что полиморфизм характерен для всех структурных форм конденсированного состояния вещества.

Рассуждая в начале XX века о строении реальных кристаллов, Е.С.Федоров писал: «Пока мы имели дело с совершенным кристаллом, мы находились в области одной из самых точных наук математического характера, так называемой теоретической кристаллографии. Обращаясь к ознакомлению с несовершенствами в кристаллообразовании, мы выходим из области этой науки и входим в область науки более или менее эмпирического характера. Нет сомнения, что со временем и из этой области будут выделены отделы, изучающие такие явления, которые подведутся под строгие законы математического характера».¹⁰¹

Представленные в обзоре данные свидетельствуют о том, что знания, накопленные к настоящему времени, позволяют сделать реальные шаги в этом направлении. Описанную выше базовую классификацию кристаллических структур с атомарными дефектами, созданную на симметричной основе, можно рассматривать как начало развития учения о полиморфизме реальных кристаллов.

Автор выражает благодарность профессорам Ф.Ф.Грекову, Б.Б.Звягину, П.М.Зоркому, Ю.О.Пунину и С.К.Филатову за полезное творческое обсуждение результатов проделанной работы.

Литература

1. В.А.Франк-Каменецкий. В кн. *Проблемы кристаллологии*. (Под ред. В.И.Смирнова). Изд-во МГУ, Москва, 1971. С. 164
2. О.В.Франк-Каменецкая, И.В.Рождественская. *Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов. Кристаллохимия. Т. 33. (Итоги науки и техники)*. Космосинформ, Москва, 2001
3. А.Гинье. *Рентгенография кристаллов*. Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва, 1961
4. О.В.Франк-Каменецкая. Дис. д-ра геол.-минер. наук. СПбГУ, Санкт-Петербург, 1997
5. С.К.Филатов, Р.С.Бубнова. *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, **112**, 552 (1983)
6. А.И.Китайгородский. *Смешанные кристаллы*. Наука, Москва, 1983
7. Е.С.Макаров. *Изоморфизм атомов в кристаллах*. Атомиздат, Москва, 1973
8. В.С.Урусов. *Теория изоморфной смесимости*. Наука, Москва, 1977
9. С.К.Филатов. *Высокотемпературная кристаллохимия*. Недра, Ленинград, 1990
10. В.А.Франк-Каменецкий. *Природа структурных примесей в минералах*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1964
11. E.Mitscherlich. *Ann. Chim. Phys.*, **14**, 172 (1820)
12. С.К.Филатов. В кн. *Вопросы генетической и структурной кристаллографии*. (Под ред. В.А.Франк-Каменецкого). Наука, Ленинград, 1986. С. 49
13. Г.Б.Бокий. В кн. *Изоморфизм в минералах*. (Под ред. Ф.В.Чухрова). Наука, Москва, 1975. С. 7
14. D.R.Veblen. In *Advanced Mineralogy*. (Ed. A.S.Marfunin). Springer-Verlag, Berlin, 1994. P. 197
15. Б.К.Вайнштейн, В.М.Фридкин, В.Л.Инденбом. В кн. *Современная кристаллография. Т. 2*. (Под ред. Б.К.Вайнштейна). Наука, Москва, 1979
16. С.К.Филатов. *Кристаллография*, **40**, 63 (1995)
17. *Рентгенография основных типов породообразующих минералов*. (Под ред. В.А.Франк-Каменецкого). Недра, Ленинград, 1983
18. Т.А.Соседко, К.С.Мищенко. *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, **115**, 369 (1986)
19. М.Г.Горская, О.В.Франк-Каменецкая, В.А.Франк-Каменецкий. В кн. *Методы дифракционного исследования кристаллических материалов*. (Под ред. В.А.Франк-Каменецкого, Б.М.Шмакина). Наука, Новосибирск, 1989. С. 119
20. Г.Г.Афонина, В.М.Макагон, Л.А.Богданова, Л.Д.Зорина. *Турмалин (рентгенография и полиморфизм)*. Наука, Новосибирск, 1990
21. R.M.Hazen, L.W.Finger. *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure*. Wiley, New York, 1982
22. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry. Vol. 41*. (Eds R.M.Hazen, R.T.Downs). MSA, Washington, DC, 2000. P. 596
23. В.С.Урусов. В кн. *Структурная кристаллография*. (Под ред. Б.К.Вайнштейна). Наука, Москва, 1992. С. 59
24. S.V.Chernov, W.Gunsser, I.V.Murin. *Solid State Ionics*, **47**, 67 (1991)
25. P.Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **51**, 402 (1995)
26. C.J.B.Thompson. *Am. Mineral.*, **55**, 292 (1970)
27. Б.Б.Звягин, Е.Г.Романов. В кн. *Структурная кристаллография*. (Под ред. Б.К.Вайнштейна). Наука, Москва, 1992. С. 114
28. Б.Б.Звягин. *Кристаллография*, **38**, 104 (1993)
29. B.B.Zvyagin. In *EMU Notes in Mineralogy, Modular Aspects of Minerals. Vol. 1*. (Ed. S.Merlino). Eötvös University Press, Budapest, 1997. P. 345
30. A.Baronett. In *EMU Notes in Mineralogy, Modular Aspects of Minerals. Vol. 1*. (Ed. S.Merlino). Eötvös University Press, Budapest, 1997. P. 119
31. A.Magneli. *Acta Crystallogr.*, **6**, 495 (1953)
32. E.Makovicky. In *EMU Notes in Mineralogy, Modular Aspects of Minerals. Vol. 1*. (Ed. S.Merlino). Eötvös University Press, Budapest, 1997. P. 315
33. H.T.Evans, J.Allman, R.Allman. *Z. Kristallogr.*, **127**, 73 (1968)
34. P.R.Buseck, J.M.Cowley. *Am. Mineral.*, **68**, 18 (1983)
35. E.Makovicky, B.G.Hyde. *Struct. Bonding*, **46**, 101 (1981)
36. E.Makovicky, B.G.Hyde. In *Incommensurate Misfit Sandwiched Layered Compounds. Materials Science Forum*. (Ed. A.Meerschaut). Trans. Tech. Publ., Zürich, 1992. P. 1
37. G.A.Wiegers. *Prog. Solid State Chem.*, **24**, 1 (1996)
38. W.Jeitschko, E.Parthe. *Acta Crystallogr.*, **22**, 417 (1967)
39. K.Kato, E.Takayama-Muromachi, K.Kosuda, Y.Uchida. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, 1881 (1988)

40. K.Kato. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **46**, 39 (1990)
41. A.F.Jensen, F.K.Larsen, I.Johannsen, I.Cisarova, K.Maly, P.Coppens. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 1179 (1993)
42. S.A.Solin. In *Novel Materials and Techniques in Condensed Matter (Proceedings of the XXVI Midwest Solid State Conference)*. New York, 1982. P. 253
43. V.Petricek, K.Maly, P.Coppens. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **47**, 210 (1991)
44. A.Yamamoto. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **49**, 831 (1993)
45. Н.И.Органова. *Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешанослойных минералов*. Наука, Москва, 1989
46. R.Allmann, H.N.Lohse, E.B.Hellner. *Z. Kristallogr.*, **126**, 7 (1968)
47. Н.И.Органова, А.Д.Генкин, А.А.Дмитрик, Т.Л.Евстигнеева, И.И.Лапутина. В кн. *Изоморфизм в минералах*. (Под ред. Ф.В.Чухрова). Наука, Москва, 1975. С. 150
48. E.Makovicky. *Fortschr. Mineral.*, **52**, 49 (1974)
49. E.Matzat. *Acta Crystallogr.*, **35**, 133 (1979)
50. J.S.Cowley, J.A.Ibers. *Acta Crystallogr.*, **9**, 421 (1956)
51. M.B.Walker, W.M.Que. *Phys. Rev. B*, **45**, 8085 (1992)
52. J.S.Swinnea, H.Steinink. *J. Chem. Educ.*, **57**, 580 (1980)
53. E.H.Mc Carron, H.A.Subramanian, J.C.Calabrese, R.L.Harlow. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1355 (1988)
54. S.Maekawa. *Science*, **273**, 1515 (1996)
55. A.Janner, T.Janssen. *Phys. Rev. B*, **15**, 643 (1977)
56. A.Janner, T.Janssen. *Physica A*, **99**, 47 (1979)
57. A.Janner, T.Janssen. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **36**, 408 (1980)
58. P.M.de Wolf, T.Janssen, A.Janner. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37**, 625 (1981)
59. A.Janner, T.Janssen, P.M.de Wolf. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39**, 658 (1983)
60. S.van Smaalen. *Phys. Rev. B*, **43**, 11330 (1991)
61. A.Janner, T.Janssen, A.Looijenga-Vos, P.M.de Wolf. In *International Tables for Crystallography. Vol. C*. (Ed. A.J.C.Wilson). Kluwer Academic, Dordrecht, 1992. P. 797
62. A.Yamamoto. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **48**, 476 (1992)
63. P.Coppens, K.Maly, V.Petricek. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **181**, 81 (1990)
64. *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy. Reviews in Mineralogy. Vol. 27*. (Ed. P.Busec). Mineralogical Society of America, Chelsea, MI, 1992
65. *EMU Notes in Mineralogy, Modular Aspects of Minerals. Vol. 1*. (Ed. S.Merlino). Eötvös University Press, Budapest, 1997
66. S.B.Hendricks, E.Teller. *J. Chem. Phys.*, **10**, 147 (1942)
67. A.L.Wilson. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **180**, 277 (1942)
68. J.Mering. *Transactions of the 4th International Congress of Soil Science. Vol. 1*. Hoitsema, Groningen, 1950. P. 21
69. H.Jagodzinski. *Acta Crystallogr.*, **2**, 201 (1949)
70. H.Jagodzinski. *Acta Crystallogr.*, **7**, 17 (1954)
71. J.Kakkinoki, Y.Komura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7**, 30 (1952)
72. J.Kakkinoki, Y.Komura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 169 (1954)
73. D.M.MacEwan. *Kolloid Z.*, **156**, 61 (1958)
74. M.Cesari, G.L.Morelli, L.Favretto. *Acta Crystallogr.*, **18**, 189 (1965)
75. R.C.Reynolds. *Am. Mineral.*, **52**, 661 (1967)
76. В.А.Дриц, Б.А.Сахаров. *Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов*. Наука, Москва, 1976
77. V.A.Drits, C.Tchoubar. *X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures*. Springer-Verlag, Berlin, 1990
78. V.A.Drits. In *EMU Notes in Mineralogy, Modular Aspects of Minerals. Vol. 1*. (Ed. S.Merlino). Eötvös University Press, Budapest, 1997. P. 153
79. O.V.Frank-Kamenetskaya, T.I.Ivanova. *Cryst. Res. Technol.*, **32**, 195 (1997)
80. Т.И.Иванова, О.В.Франк-Каменецкая. *Журн. структ. химии*, **42**, 151 (2001)
81. В.А.Франк-Каменецкий, Н.В.Котов, Э.А.Гойло. *Трансформационные преобразования слоистых силикатов*. Недра, Ленинград, 1983
82. P.Bayliss. *Powder Diffr.*, **4**, 19 (1989)
83. М.Ю.Каменева, А.С.Букин, С.А.Громилов, В.А.Дриц. *Журн. структ. химии*, **34** (5), 133 (1993)
84. В.А.Дриц, Т.И.Иванова, О.В.Франк-Каменецкая, А.С.Букин, И.В.Рождественская, Ю.Л.Крецер, С.В.Мошкин, М.Ю.Власов, В.А.Франк-Каменецкий. *Кристаллография*, **39**, 340 (1994)
85. T.I.Ivanova, O.V.Frank-Kamenetskaya, V.A.Drits, M.Kastowsky, H.Bradaczek. *Cryst. Res. Technol.*, **30**, 367 (1995)
86. Т.И.Иванова, О.В.Франк-Каменецкая, С.В.Мошкин, М.Ю.Власов. *Журн. структ. химии*, **35** (5), 15 (1994)
87. Т.И.Иванова, М.Ю.Власов, С.В.Мошкин, О.В.Франк-Каменицкая. *Cryst. Res. Technol.*, **30**, 189 (1995)
88. T.I.Ivanova, A.G.Shtukenberg, Yu.O.Punin, O.V.Frank-Kamenetskaya, P.B.Sokolov. *Mineral. Mag.*, **62**, 857 (1998)
89. Т.И.Иванова, Д.А.Вершинина, О.В.Франк-Каменецкая, О.Г.Сметанникова. В кн. *Материалы XIII международного совещания по рентгенографии минерального сырья*. Белгород, 1995. С. 46
90. В.А.Дриц. *Структурное исследование методами микродифракции электронов и электронной микроскопии*. Наука, Москва, 1981
91. C.J.V.Thompson. *Am. Mineral.*, **63**, 239 (1978)
92. Ф.В.Чухров, А.И.Горшков, В.А.Дриц. *Гипергенные окислы марганца*. Наука, Москва, 1989
93. Б.К.Вайнштейн. В кн. *Современная кристаллография. Т. 1*. (Под ред. Б.К.Вайнштейна). Наука, Москва, 1979. С. 137
94. Б.К.Вайнштейн. В кн. *Кристаллография и кристаллохимия*. (Под ред. Б.К.Вайнштейна). Наука, Москва, 1986. С. 10
95. П.М.Зоркий. *Рос. хим. журн.*, **45**, 3 (2001)
96. В.С.Урусов. *Энергетическая кристаллохимия*. Наука, Москва, 1975
97. В.С.Урусов, И.П.Орлов. *Кристаллография*, **44**, 736 (1999)
98. Т.А.Еремينا, Н.Н.Еремин, Н.Г.Фурманова, В.А.Кузнецов, Т.М.Охрименко, В.С.Урусов. *Кристаллография*, **46**, 82 (2001)
99. Е.Ф.Шека. *Успехи физ. наук*, **160**, 263 (1990)
100. Е.Ф.Шека, В.Д.Хаврюченко, И.В.Маркичев. *Успехи химии*, **64**, 419 (1995)
101. Е.С.Федоров, К.Л.Риккер. *Курс кристаллографии*. Санкт-Петербург, 1901

CRYSTAL STRUCTURES OF INORGANIC COMPOUNDS WITH ATOMIC DEFECTS

O.V.Frank-Kamenetskaya

St. Petersburg State University, Department of Geology

7/9, Universitetskaya nab., 190034 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)328-4418

The main types of crystal structures with atomic defects (point, volume, planar, and linear) are reviewed using inorganic compounds as an example. Their composite analysis is carried out; the symmetry, ordering, ways of description, nomenclature and the possibility of identification by diffraction patterns are considered. The results of investigations suggest that real structures of crystal compounds are subject to polymorphism.

Bibliography — 101 references.

Received 15th October 2002