

Сопоставив кинетическое и вероятностное уравнения, получим выражения для константы скорости стадии рекомбинации: $k_2 = \frac{Fp_{ri}}{M}$.

Характерное время системы определяется выражением:

$$\tau_{ad+des+ri} = \frac{M}{F(p_{ad} + p_{ri}) + Mp_{des}}$$

А выражение для стационарного заполнения поверхности записывается так:

$$N_{st} = \frac{FMp_{ad}}{Fp_{ad} + Fp_{ri}}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елохин В.И., Мышляцев А.В. и др. // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — № 2. — С. 264.
2. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. — Новосибирск: Наука, 1988.

В качестве практического применения модели были использованы для описания явления гетерогенной хемилюминесценции на поверхности кристаллофосфоров [4]. Результаты расчета качественно описывают экспериментальные данные.

Представленные модели позволяют качественно и количественно описать схемы элементарных процессов на поверхности и могут быть использованы как фундаментальные для более сложных систем (например, моделей, учитывающих строение поверхности, структуру связи адсорбат-поверхность и состав адсорбата) [5].

3. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. — М.: Мир, 1978. — 214 с.
4. Тюрин Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. — Томск: Изд-во Томского университета, 2001. — 623 с.
5. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. — Новосибирск: Наука, 1984. — 223 с.

УДК 531.534.536.425

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИПА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК. ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

В.Н. Беломестных*, Е.П. Теслева**

* Томский политехнический университет. ** Филиал Томского политехнического университета, г. Юрга
E-mail: adm@ud.tpu.edu.ru

Явление полиморфизма терминологически определено применительно к сложным ионно-молекулярным кристаллам. Кратко представлены теоретические подходы к его описанию и основные экспериментальные методы исследования.

Введение

Полиморфные превращения по-прежнему остаются актуальной и далеко ещё не решённой проблемой в физике и химии твёрдого состояния. Достаточно сказать, что до сих пор отсутствует критерий, согласно которому можно было бы заранее предположить наличие или отсутствие полиморфного превращения в данном веществе. Поскольку полиморфные превращения, как правило, приводят к резким изменениям физических свойств и хода химических реакций в кристаллах, желательно научиться ими управлять.

Нами выполнен цикл исследований по изучению полиморфных превращений в ионно-молекулярных кристаллах натрия (NaN_3 , NaNO_2 , NaNO_3), калия (KXO_3 , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , J , N) и аммония (NH_4ClO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ультразвуковыми и теплофизическими методами. Публикацию этих результатов разумно предварить статьёй, касающейся проблемы полиморфизма вообще, полиморфизма типа ориен-

тационный порядок-беспорядок, в частности. Цель настоящей статьи, таким образом, состоит в том, чтобы дать краткое современное представление о полиморфизме. При этом необходимо "договориться" о терминологии.

Терминология

В настоящее время термины "полиморфизм", "полиморфные превращения", "полиморфные переходы" (ПП) достаточно широко используются в науках о твердом теле, таких как материаловедение, физика твердого тела, физическая химия и многих других. Однако в теоретическом плане ПП является весьма сложной и далеко еще не решенной проблемой. И даже само понятие ПП несколько варьируется как представителями разных наук, так и его приложением к разным системам.

Исторически явление полиморфизма было открыто спустя три года после открытия изоморфизма (1819 г.) одним и тем же исследователем — немец-

ким химиком и минералогом Э. Митчерлихом [1]. Термин "изоморфизм" в буквальном переводе означает "равноформенность" и, таким образом, изоморфными веществами можно назвать твердые вещества, сходные по химическому составу и имеющие близкие по форме кристаллы. Интересно, что первая диссертация Д.И. Менделеева была посвящена исследованию данного явления ("Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу", 1856 г.).

Сущность явления полиморфизма заключается в том, что некоторые вещества в различных условиях способны образовывать разные по симметрии и по форме кристаллы. Каждая из этих форм называется *полиморфной модификацией*.

В общем случае под термином "полиморфизм" понимают существование различных модификаций вещества.

Физический энциклопедический словарь дает этому термину следующее определение: "Полиморфизм (от греч. *polymorphos* — многообразный), способность некоторых веществ существовать в состояниях с различной атомно-кристаллической структурой.

Каждое из таких состояний (термодинамических фаз), называется *полиморфной модификацией*, устойчиво при определенных внешних условиях (температуре и давлении)" [2]. Большая Советская Энциклопедия, в свою очередь, описывает полиморфизм или полиморфию "как свойство некоторых веществ кристаллизоваться в различных формах (системах) или изменять свое кристаллическое строение при изменении термодинамических условий" [3].

Наряду с "истинными" ПП во многих кристаллах реализуются различные *структурные состояния* (переходные фазы), которые не имеют определенных границ существования и которые нельзя назвать истинными модификациями (термодинамически неопределенные структурные состояния) [4]. Следует также различать понятия "полиморфизм", "аллотропия" и "политипизм". Очень часто между терминами "полиморфизм" и "аллотропизм" ставится знак равенства. Однако это не совсем верно. Аллотропия (дословно "другое, иное свойство") свойственна лишь простым веществам (химическим элементам). Толковый физический словарь описывает аллотропию "как существование химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различных по своему строению и свойствам" [5]. В свою очередь политипизм является частным случаем полиморфизма. Это явление наблюдается в некоторых кристаллах со слоистой структурой. Политипные модификации построены из одинаковых слоев или слоистых "пакетов" атомов и различаются способом и периодичностью наложения таких пакетов.

ПП можно трактовать как фазовые переходы в твердых телах в более узком смысле. При этом ПП подпадают под известные классификации. Так, например, по Бюргеру четыре основные группы ПП

могут быть охарактеризованы следующими превращениями [4]:

1. В первой координационной сфере. При этом виде превращения изменяется число ближайших соседей, т.е. координационное число. Здесь различают деформационные превращения (с растяжением) и реконструктивные (с перестройкой). Первые протекают, как правило, быстро, вторые — медленно.
2. Во второй координационной сфере. При этом число ближайших соседей сохраняется, а изменяется только число дальних. Здесь различают превращения со смещением (происходит только сдвиг атомов без разрыва связей) и реконструктивные (обязательно рвутся связи между ближайшими соседними атомами).
3. С разупорядочением (переход порядок-беспорядок). В этом случае превращения могут происходить вследствие вращения (переориентации) определенных атомных группировок или статистического распределения атомов по эквивалентным местам решетки (превращение с замещением). Превращение первого типа протекает обычно быстро, а последнего — медленно.
4. С изменением типа связи. Например, между атомами углерода в алмазе имеет место чисто гомополярная связь, в то время как в графите появляется высокая доля металлической связи; при $t < 13^\circ\text{C}$ серое олово имеет неметаллическую модификацию, а выше этой температуры металлическую форму (белое олово). Превращения подобного рода протекают обычно очень медленно.

Часто разделяют ПП на два типа — монотропные и энантиотропные [4, 6]. Первые идут только в одном направлении, так как обратный переход кинетически затруднен (строго говоря, обратные переходы в определенных условиях тоже идут, по крайней мере, медленно, пример — переход графит-алмаз).

Наиболее известна термодинамическая классификация фазовых переходов, предложенная Эренфестом [6, 7]. Согласно данному им определению, "род" фазового перехода равен порядку той производной свободной энергии Гиббса, которая первой испытывает разрыв в точке перехода. При этом различают переходы первого рода (испытывают разрыв энтропия S и объем V) и переходы второго рода (происходит разрыв теплоемкости C_p , коэффициента термического расширения α и изотермической сжимаемости χ). Более детальную классификацию фазовых переходов, чем у Эренфеста, предложил Пиппард [7]. Каждый из эренфестовских переходов второго и третьего рода он предложил подразделять на четыре типа.

Обсуждение ПП неотделимо от обсуждения беспорядка в кристаллах, условий фазового равновесия и устойчивости решетки. В сложных кристаллах, состоящих из двухатомных или многоатомных мо-

лекул и (или) ионов, между позиционным и ориентационным беспорядками не всегда можно провести четкое разграничение. Указанные два вида неупорядоченности в решетке сложных кристаллов могут реализовываться одновременно. При охлаждении кристалла с одним или несколькими видами беспорядка может произойти более чем один ПП, прежде чем он достигнет полностью упорядоченного состояния. Для обозначения твердотельных фаз (форм) используют систему их нумерации с помощью как римских чисел I, II, III и т.д., где I – форма, устойчивая при самых высоких температурах, так и буквенных обозначений α , β , γ и т.д.

Каждая из модификаций кристалла характеризуется собственной зависимостью энергии Гиббса от температуры. Устойчивость разных модификаций решетки кристаллов по обе стороны температуры ПП (T_c) по классификации Эренфеста демонстрирует рис. 1, а, б. По определению [4], полиморфная модификация, термодинамически устойчивая при данном наборе параметров, характеризуется более низкими значениями свободной энергии или меньшим значением химического потенциала. Т.е. форма II на рис. 1, а более устойчива при $T < T_c$, а форма I – при $T > T_c$.

Возможность присутствия обеих фаз как выше, так и ниже T_c (рис. 1, б) является источником противоречия в классификации Эренфеста. Когда температура приближается к T_c , они не становятся идентичными. Возможность существования двух фаз ниже T_c вполне реальна, однако экспериментально изучена недостаточно и до сих пор является дискуссионной. Между тем академик В.Д. Кузнецов еще в 1932 г. писал [8. С. 132]: "Каждая кристаллическая разновидность устойчива в определенном интервале температур, который зависит от внешнего давления. Вне этого интервала кристаллическая разновидность переходит в другую, устойчивую для новой области температур. При этих переходах, кото-

рые совершаются с определенной скоростью, естественно существуют моменты, когда переход из одной модификации в другую еще не произошел нацело, и *вещество одновременно находится в двух кристаллических разновидностях*".

Аналогичные взгляды развивал в ряде своих работ Уббелоде, а в качестве доказательства возможности одновременного существования двух структурных модификаций в кристалле им введено понятие "термодинамическая неопределенность" (рис. 1, в) [9].

Другой мало исследованной областью при ПП являются метастабильные состояния, когда наблюдается существование кристаллических модификаций вне интервала их устойчивости.

Теория

Как уже отмечалось выше, в теоретическом плане полиморфное превращение, как частный случай фазового перехода, является весьма сложной и далеко еще не решенной проблемой. Здесь трудно ожидать единой теории. В настоящее время сформировались *два основных направления*: статическое (Пиппард) и динамическое (Ландау) [10]. Первый подход посвящен равновесным, или статическим свойствам – поведению скорости звука в низкочастотном пределе, второй – динамическим свойствам – дисперсии скорости и поглощению звука.

1. *Обобщенные уравнения Пиппарда*. Хорошо известное уравнение Клаузиуса-Клапейрона является соотношением между наклоном dp/dT кривой фазового перехода первого рода и связанными с переходом скачками энтропии и объема. Для переходов второго рода (разрыв вторых производных от свободной энергии) соотношения между наклоном линии перехода и конечным приращением теплоемкости при постоянном давлении C_p , изобарическим коэффициентом объемного теплового расширения

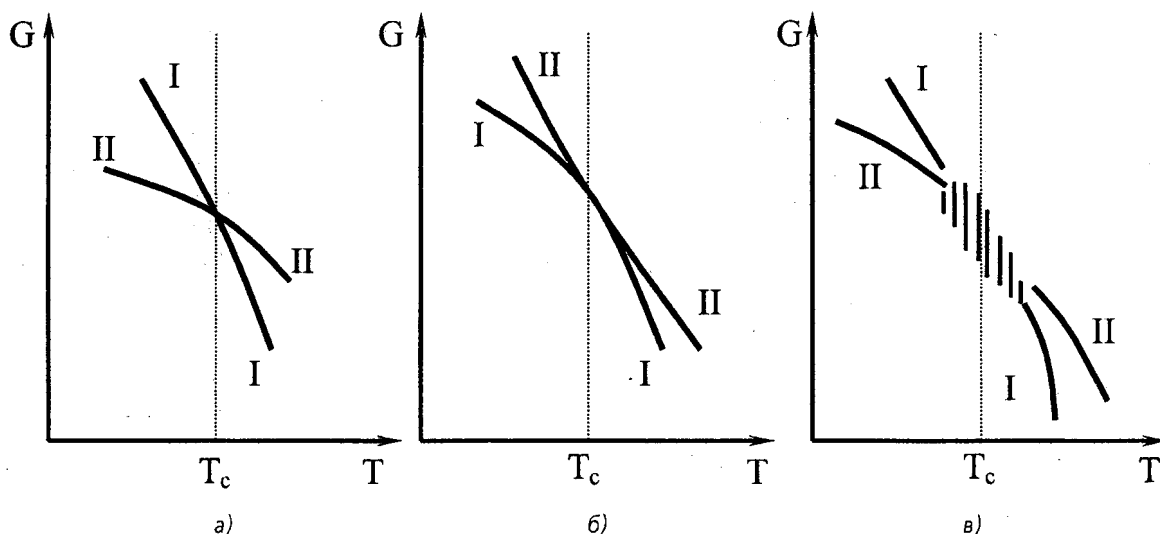


Рисунок Зависимость свободной энергии Гиббса G от температуры T для низко – (II) и высокотемпературной (I) форм по классификации Эренфеста (а, б) и "термодинамическая неопределенность" по Уббелоде (в). а – переход первого рода, б – переход второго рода

α и изотермической сжимаемостью χ_T определяются уравнениями Эренфеста. Вблизи перехода λ -типа эти термодинамические величины изменяются исключительно быстро, но не испытывают простого разрыва, поэтому уравнения Эренфеста неприменимы. Два новых уравнения, связывающих подобные "аномальные" величины вблизи λ -перехода, были впервые предложены Пиппардом. В точной форме, полученной Букингом и Фербенком, уравнения Пиппарда имеют вид [10]:

$$\frac{c_p}{T} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_\lambda V_\alpha + \left(\frac{dS}{dT}\right)_i,$$

$$\alpha = \left(\frac{dp}{dT}\right)_\lambda \chi_T T + \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_i,$$

где $(dS/dT)_i$ и $(1/V)(dV/dT)_i$ — медленно изменяющиеся величины, которые можно положить постоянными.

2. *Теория Ландау.* Разработанная в 1937 г. теория Ландау в настоящее время является наиболее общей и полной термодинамической теорией фазовых переходов второго рода (переходов порядок-беспорядок). Эта теория позволяет количественно описать изменения свойств вещества в окрестности фазового перехода, за исключением только узкого интервала вблизи точки перехода, и относится к фазовым переходам с изменением симметрии в пределах одного (только кристаллического или только жидкого) состояния вещества. Непрерывный характер переходов второго рода делает естественным их рассмотрение на основе разложения термодинамических величин (например, термодинамического потенциала Φ) в ряд по параметру порядка η , обращаемому при равновесии фаз в нуль, если $T > T_C$.

Такой подход, восходящий к Гиббсу и Ван-дер-Ваальсу, был систематически развит Л.Д. Ландау. В теории Ландау термодинамический потенциал системы раскладывается в ряд по параметру η [11]

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (1)$$

где $\Phi_0(T)$ — не зависящая от η часть свободной энергии, а коэффициенты $A, B, \dots$ могут зависеть от температуры (давление для простоты полагаем неизменным). Выражение (1) можно существенно упростить. Прежде всего, из условия термодинамического равновесия (минимум свободной энергии, $\partial\Phi/\partial\eta = 0$) следует, что коэффициент при первой степени η равен нулю ($A=0$), т.к. в упорядоченной фазе $\eta=0$. Кроме того, в большинстве случаев неупорядоченная фаза является центросимметричной, вследствие чего функция $\Phi(\eta)$ в окрестности $\eta=0$ должна быть симметрична относительно оси ординат. Поэтому все коэффициенты при нечётных степенях η обращаются в нуль: $C=0, E=0, \dots$. Это даёт основание переписать выражение для термодинамического потенциала в следующем виде:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6 + \dots, \quad (2)$$

где коэффициенты $1/2, 1/4, 1/6$ при параметрах α, β, γ вводятся для последующего упрощения формул после дифференцирования выражения (1). Из дальнейшего анализа (2) можно сделать заключение о резкой (критической) зависимости коэффициента α от температуры, в то время как температурная зависимость β и γ не является критической, так что в ряде случаев ею можно пренебречь. Из условия минимума термодинамического потенциала ($\partial^2\Phi/\partial\eta^2 > 0$) следует, что ниже T_C в упорядоченной фазе, где $\eta \neq 0, \alpha < 0$.

Из того же условия, но применённого к высокотемпературной (неупорядоченной) фазе, где $\eta=0$, следует, что $\alpha > 0$. Таким образом, α зависит от температуры, причём в самой точке перехода $\alpha=0$. Разложив в ряд зависимость $\alpha(T)$ по малому (в окрестности перехода) параметру $(T-T_C)$ и, ограничиваясь первым членом этого ряда, имеем

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_C),$$

где α_0 — не зависящий от температуры коэффициент.

В теории Ландау характер фазового перехода (черты перехода первого или второго рода) определяется знаком коэффициента при η^4 . В случае $\beta > 0$ имеем фазовый переход второго рода, причём учёт коэффициента при η^6 и более высоких степенях параметра порядка становится ненужным, поскольку устойчивость системы уже обеспечена условием $\beta > 0$. Таким образом, для термодинамического описания фазового перехода второго рода в случае центросимметричной неупорядоченной фазы разложение $\Phi(T, \eta)$ по параметру порядка имеет вид

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4,$$

где $\alpha = \alpha_0 (T - T_C)$ и $\beta > 0$. Конкретный вид (5) зависит от физического смысла η . В рамках этой теории для восприимчивостей получается закон Кюри $\chi \approx |T - T_C|^{-1}$, спонтанное намагничение M или спонтанная электрическая поляризация P при $(T - T_C)$ изменяются по закону $M \approx (T - T_C)^{-1/2}$, $P \approx (T - T_C)^{-1/2}$ и т.д. Вместе с тем, в теории Ландау, в общем, не находит объяснения аномальный температурный ход теплоёмкости и других величин при $T \rightarrow T_C$. В непосредственной близости к T_C эксперименты дают для χ, M и P другие показатели степени, неравные 1 и 1/2. Ограничения теории Ландау связаны с пренебрежением флуктуациями, которые сильно развиты в окрестности фазового перехода.

Кроме перечисленных, для описания полиморфных переходов применяются также: теория равновесных критических явлений или так называемая статическая скейлинг-теория, несжимаемая модель Изинга и флуктуационные теории [10].

Экспериментальные методы

В настоящее время существует широкий спектр методов исследования ПП [7]. Классический метод исследования ПП — электронная микроскопия, ос-

исследования ПП — *электронная микроскопия*, основанная на исследовании кристалла, осуществляемая за счет увеличения структуры электронным микроскопом.

Наиболее передовыми и быстро развивающимися методами исследования являются *ультразвуковые*. Одно из преимуществ этих методов — возможность одновременного измерения статических и динамических свойств [12]. Измерение скорости звука позволяет рассчитать многие физико-механические и физико-химические свойства кристаллов, такие как: константы упругости второго и высших порядков монокристаллов и упругих модулей поликристаллов, среднюю скорость звука в модели твердого тела по Дебаю ν (характеристическая температура Дебая Θ_D , средняя длина свободного пробега фононов λ), среднеквадратичную скорость звука $\nu_{\text{кв}}$ (параметр Грюнайзена γ), энергию химического взаимодействия (энергию решетки), параметр Андерсона-Грюнайзена δ , показатели степени притяжения и отталкивания в потенциале межатомного (межионного) взаимодействия m и n , дисперсионную инфракрасную частоту ω_0 , энергию решетки U_p и другие. Среди ультразвуковых можно выделить: метод акустического интерферометра, резонансный метод, импульсный метод и ряд других [13]:

- а) *Метод акустического интерферометра*. В основе его работы лежит принцип интерференции двух волн: излучаемой преобразователем и отраженной от подвижного рефлектора. При работе интерферометра преобразователь возбуждает колебания на резонансной частоте. Измеряются изменения электрических параметров в цепи пьезопреобразователя при изменении расстояния между преобразователем и рефлектором.
- б) *Резонансный метод*. Метод основан на явлении акустического волнового резонанса между собственными частотами колебаний образца и соответствующими частотами внешнего генератора.
- в) *Импульсный метод*. Сущность метода состоит в следующем. Кварцевый преобразователь периодически излучает в исследуемую среду ультразвуковые импульсы, которые, пройдя через эту среду, преобразуются в электрические радиоимпульсы. Поглощение звука определяется по уменьшению амплитуды принимаемого импульса при увеличении акустической длины пути; скорость звука находится непосредственно путем измерения времени запаздывания данного импульса.

Термодинамические измерения [7]. Важнейшим видом термодинамических измерений являются калориметрические измерения теплоемкости (метод адиабатической калориметрии). Если охлаждать неупорядоченное вещество, то оно может перейти в упорядоченную фазу; за этим переходом при дальнейшем понижении температуры возможно последуют другие переходы в более упорядоченные фазы.

Переход может быть резким (первого рода), совершенно плавным или отчасти плавным и отчасти изотермическим. Много, если не большинство, таких переходов было открыто калориметрическим методом, большей частью с применением низкотемпературных калориметров с рабочим диапазоном между 10 и 300 К. Возможен случай, когда при охлаждении беспорядок "замораживается", и тогда при 0 К кристалл обладает остаточной энтропией. Вклад, который может внести в изучение беспорядка в кристаллах низкотемпературная калориметрия, главным образом связан с возможностью объяснения измеренных энтропий переходов, остаточной энтропии и самих теплоемкостей.

Дифракционные методы. Если требуется как можно детальнее изучить неупорядоченный кристалл, то на каком-то этапе работы не обойтись без исследования его структуры дифракционными методами. Когда (что случается очень часто) у вещества есть и упорядоченная форма, то целесообразно определить ее структуру, чтобы потом провести сравнение со структурой неупорядоченной фазы или нескольких фаз. Самым распространенным методом, несомненно, является дифракция рентгеновских лучей, однако широкое распространение получила и дифракция нейтронов. Дифракция электронов применяется значительно реже, но иногда служит источником полезной информации.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Беспорядок в кристалле тесным образом связан с движением составляющих его ионов или молекул. ЯМР является наиболее распространенным методом, дающим полную информацию о природе и кинетике этого движения. Обычно измеряют ширину линии и второй момент. Резонансная линия твердого тела часто бывает уширена, что обусловлено двумя основными причинами: либо это магнитное диполь-дипольное взаимодействие между ядрами, либо (если резонансное ядро, подобно дейтрону, обладает электрическим квадрупольным моментом) квадрупольное взаимодействие между моментом ядра и градиентом внутрискристаллического электрического поля. Достаточно быстрое движение молекул или ионов в решетке может частично или полностью усреднить эти взаимодействия и в результате свести их к нулю, что приведет к соответствующим изменениям формы и ширины линии.

В последнее время все чаще стали измерять времена релаксации, которые, несомненно, являются лучшим источником количественной информации о кинетике процессов переориентации и диффузии.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Как в исследованиях молекулярной структуры, так и при изучении кристаллов, методы ИК- и КРС-спектроскопии дополняют друг друга, и для полного спектроскопического изучения какого-то определенного кристалла их, как правило, следует использовать совместно. Полезную информацию можно получать во всех частотных диапазонах, а именно в областях,

соответствующих внутримолекулярным и внутри-ионным колебаниям. С развитием длинноволновой инфракрасной спектроскопии появилась возможность получать непосредственную информацию о низкочастотных модах движения, которые в средней инфракрасной области обычно наблюдались лишь в виде комбинации с основными полосами или как обертоны.

КРС-спектры твердых тел под давлением можно использовать для построения фазовых диаграмм. Наконец, из анализа формы ИК- и КРС-полос можно получать сведения о динамике вращательного движения ионов и молекул в кристаллах.

Другие методы. Кроме перечисленных выше, находят применение следующие методы.

Спектроскопия нейтронного рассеяния.

а) Неупругое рассеяние. Поток нейтронов может обмениваться энергией с фононами решетки и крутильными колебаниями молекул или ионов, а следовательно, изменения энергии дают информацию о фоновой дисперсионной кривой данного твердого тела и о частотах крутильных колебаний. Интенсивность пика нейтронного спектра может зависеть от угла рассеяния, и эту угловую зависимость можно использовать для определения амплитуды движения частиц в решетке.

б) Квазиупругое рассеяние. Квазиупругое рассеяние используется при выяснении механизма ионной или молекулярной переориентации.

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) — его применение ограничено, однако метод обладает достаточно точными потенциальными возможностями для изучения беспорядка в твердых телах.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — спектроскопия ЭПР может представлять дополнительные возможности для наблюдения фазовых переходов. Метод ЭПР полезен, когда в результате термообработки твердого тела образуются его метастабильные формы.

В некоторых случаях ценную информацию о беспорядке в некоторых полярных твердых телах дают измерения относительной диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) и анализ диэлектрических потерь.

Кроме этого, для исследования полиморфных переходов используются ряд оптических методов для оптически прозрачных материалов.

В заключение следует отметить следующее. ПП типа ориентационный порядок-беспорядок в сложных нестабильных соединениях, вообще говоря, так или иначе связаны с изменением структуры. Поэтому их наряду с твердофазными химическими реакциями относят к разряду физико-химических превращений и изучают не только в теоретической и прикладной физике, но и в химии твердого состояния. Проблема ПП сохраняет свою выделенность и значимость ещё и в плане общей теории. Последовательная теория ПП второго рода для трёхмерных систем ещё полностью не построена, хотя на решение этой задачи были затрачены чрезвычайно большие усилия. Создание последовательной теории ПП второго рода и родственных им переходов с учётом отличий, характерных для различных превращений, а также обобщение всех результатов на кинетические процессы вблизи T_C остаётся одной из центральных проблем физики твёрдого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд. 3-е, переработ. и дополн. — М.: Наука, 1971. — 400 с.
2. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. — М.: Науч. изд-во "Большая Росс. Энцикл.", 1995. — 928 с.
3. Большая советская энциклопедия в 51 т. / Гл. ред. С.И. Вавилов. — 2-е изд. — М.: Большая Советская Энциклопедия, 1956. — Т. 33. — 670 с.
4. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1972. — 480 с.
5. Толковый физический словарь. Основные термины // А.В. Брюханов, Г.Е. Пустовалов, В.И. Рыбник. — М.: Рус. яз., 1987. — 232 с.
6. Князева А.Г. Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. — Томск: Изд-во ТГУ, 1996. — 140 с.
7. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. В 2-х частях. Пер. с англ. Под ред. Г.Н. Жижилина. Часть 1. — М.: Мир, 1982. — 434 с.
8. Кузнецов В.Д. Физика твердого тела. — Томск: Изд-во "Кубуч", 1932. — 504 с.
9. Ubbelohde A.R. Premonitory effects in phase transitions // Colloq. intern. CNRS. — 1972. — № 205. — P. 393–402.
10. Физическая акустика. Принципы и методы под ред. У. Мэзона и Р. Терстона. — Т. VII. — М.: Мир, 1974. — 430 с.
11. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Теория фазовых переходов Ландау и ее применения. — Рига: Изд-во Латв. гос. ун-та, 1972. — 176 с.
12. Беломестных В.Н., Карпова Е.М., Хроленко Е.П., Ульянов В.В. Физико-механические и физико-химические свойства кристаллов с комплексными ионами // Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: Тез. докл. V Междунар. конф. — Александров: ВНИИСИМС, 2001. — С. 145–146.
13. Ноздрев В.Ф., Федорищенко Н.В. Молекулярная акустика. — М.: Высшая школа, 1974. — 288 с.