

УДК 548.33

**ПОЛИМОРФИЗМ СОЕДИНЕНИЙ С НЕПОЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ**

© 2010 Я.О. Шабловский*

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого**Статья поступила 24 апреля 2009 г.**С доработки — 20 ноября 2009 г.*

Найдены возможные полиморфные превращения кристаллов с неполярной структурой низкотемпературной модификации. Определены и табулированы условия монодоменизации и переключения бистабильной структуры таких кристаллов. Установлены взаимосвязи между характеристиками низкотемпературных модификаций средних и высших ферроиков.

Ключевые слова: полиморфизм, неполярная кристаллическая структура.

Одной из важнейших закономерностей кристаллохимии является понижение симметрии структуры полиморфного соединения при его переходе в низкотемпературную модификацию (НТМ) [1, 2]. Соединения, у которых высокотемпературная модификация (ВТМ) имеет полярную структуру, встречаются чрезвычайно редко: до настоящего времени переходы полярная ВТМ → полярная НТМ наблюдались только у двойных пропионатов $\text{Ca}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ {M = Sr, Ba, Pb}, титаната бария BaTiO_3 и ниобата натрия-дибария $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_5$ [3–5]. Как правило, структура ВТМ неполярна, так что полиморфные переходы ВТМ → НТМ распадаются на две основные группы: 1) переходы в полярную НТМ; 2) переходы в неполярную НТМ.

Полярные кристаллические структуры и их полиморфизм активно изучают уже несколько десятилетий [6, 7], тогда как устойчивый интерес к неполярным кристаллическим структурам появился лишь в последние годы [8, 9]. Недавно были получены результаты [10, 11], способные составить идейную основу возможной модели полиморфных превращений кристаллов с неполярной НТМ. Естественным дополнением модельного кристаллохимического рассмотрения является теоретико-групповой подход, основанный на сопоставлении кристаллическим структурам групп симметрии этих структур. Фундаментальные положения такого подхода, в том числе, методы анализа взаимосвязи между группами симметрии кристаллов и их структурными особенностями, освещены в [12, 13]. В настоящей работе излагаются результаты теоретико-группового анализа полиморфизма кристаллов с неполярной НТМ, позволившего классифицировать их структурные превращения, определить условия бистабильности структуры НТМ и выявить некоторые взаимосвязи между величинами, описывающими ее свойства.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Полиморфные превращения иногда разделяют на переходы порядок—беспорядок и переходы типа смещения или смятия; в переводной литературе те же переходы называют соответственно реконструктивными и дисплексивными, или дисторсионными. Реконструктивными считают превращения, сопровождающиеся полной перестройкой решетки (разрыв химических связей между атомами и их последующее воссоединение в новой конфигурации), а также превращения, при которых выделенное положение структурных единиц (структурно-упорядоченная

* E-mail: shablov@dstu.by, shablov-ya@yandex.ru

модификация) сменяется появлением равновероятных положений (структурно-разупорядоченная модификация). К переходам типа смещения относят превращения с явно выраженной преемственностью структур модификаций. Изначально подразумевалось [14], что реконструктивные превращения требуют преодоления энергетических барьеров и сопровождаются гистерезисом, а переходы типа смещения безбарьерны и соответствуют переходам II рода в классификации Эренфеста [15]. Опыт дальнейших исследований показал, что упомянутая классификация полиморфизма не универсальна и нуждается в уточнениях [16]. В настоящей работе полиморфные превращения классифицируются в русле концепции ранговой ферроичности [12].

Будем рассматривать переход НТМ \rightarrow ВТМ как переход $g \rightarrow g^*$, где g — группа симметрии НТМ; g^* — группа симметрии ВТМ. Преемственность кристаллических модификаций вещества обеспечивается тем, что группы симметрии структур всех модификаций имеют общую кристаллографическую надгруппу \mathcal{G} , т.е.

$$g \subset \mathcal{G}, \quad g^* \subseteq \mathcal{G}. \quad (1)$$

Возможны два варианта:

$$g \subseteq g^* \quad (2)$$

либо

$$g \not\subseteq g^*. \quad (3)$$

Случай (3), а также переходы, связанные с образованием сверхструктур, далее не рассматриваются. Здесь мы ограничимся анализом полиморфных переходов, соответствующих случаю (2).

Полиморфное превращение, удовлетворяющее соотношению (2), однозначно определяется конечным множеством \mathcal{f} элементов симметрии кристаллической структуры, утрачиваемых (либо приобретаемых) ею при этом превращении:

$$\mathcal{f} = g^* \setminus g.$$

Множеству \mathcal{f} естественно сопоставить набор тензорных инвариантов j_m ($m = 1, 2, \dots$), описывающих свойства, которыми обладает НТМ, но не обладает ВТМ в силу того, что эти свойства запрещены симметрией ВТМ:

$$j_m \in (\mathcal{I} \setminus \mathcal{I}^*), \quad (4)$$

где \mathcal{I} и \mathcal{I}^* — множества инвариантов групп g и g^* соответственно. Инвариант низшего ранга в наборе (4) — основной инвариант — характеризует главный эффект, обусловленный понижением симметрии структуры, и таким образом определяет кристаллохимическую природу соответствующего полиморфного превращения.

Полиморфные кристаллы, испытывающие переходы типа (2), разделяют на ферроики различных рангов, полагая по определению, что ранг \mathfrak{R} ферроика равен тензорному рангу его основного инварианта. При этом особо выделяют первичные ферроики ($\mathfrak{R} = 1$ либо 2), средние ферроики ($\mathfrak{R} = 3$ либо 4) и высшие ферроики ($\mathfrak{R} \geq 5$).

При переходе в НТМ полиморфные кристаллы разбиваются на домены. Характер доменизации ферроиков определяется соотношением (2): структура отдельного домена имеет симметрию группы g , тогда как симметрия полидоменного кристалла НТМ в целом соответствует группе g^* . Явление доменизации хорошо известно, однако обычно подразумевается, что оно свойственно сегнетоэлектрикам и магнетикам. В действительности доменизация имеет место у всех ферроиков. При этом существует определенное внешнее воздействие, способное монодоменизировать кристалл НТМ, а при своей инверсии — "переключать" (реориентировать) упорядоченную конфигурацию структурных единиц НТМ из одного стабильного состояния в другое, энергетически эквивалентное стабильное состояние. У первичных ферроиков с полярной

НТМ описанная бистабильность структуры проявляется в способности к переполяризации решетки, что широко применяется в практике экспериментальных исследований [7]. Установление природы внешнего воздействия, переключающего домены НСМ ферроика — основной путь экспериментального определения типа (ранга) ферроика. При этом, однако, следует учитывать, что у высших ферроиков макроскопические различия между структурными фазами труднодоступны для наблюдения, что серьезно препятствует обнаружению их доменной структуры и тем более ее переключению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействия, обеспечивающие монодоменизацию и последующее переключение бистабильной структуры полиморфных кристаллов с неполярной НТМ, указаны в табл. 1 и 2, где приняты следующие обозначения: E_i ($i = 1, 2, 3$) — напряженность электрического поля, X_v ($v = 1, 2, \dots, 6$) — механическое напряжение, M_i — момент кручения.

В табл. 1 перечислены полиморфные превращения неполярных первичных ферроиков. Монодоменизация структуры их НТМ обеспечивается одиночным механическим воздействием. Кристаллы, испытывающие такие переходы, являются ферроиками второго ранга, а точнее, истинными ферроиками второго ранга. Указанное уточнение оправдано тем, что кристаллы, монодоменизируемые механическим напряжением, также встречаются среди первичных ферроиков с полярной НТМ. В последнем случае имеет место сочетание признаков ферроиков первого и второго рангов, т.е. кристаллы являются смешанными ферроиками первого — второго ранга.

В табл. 2 перечислены полиморфные превращения неполярных средних ферроиков. При таких переходах монодоменизация структуры НТМ обеспечивается парным воздействием, вследствие чего средние ферроики более сложны для экспериментального изучения, нежели первичные ферроики. С учетом этого в табл. 2 знаком (\oplus) отмечены полиморфные переходы, которые могут контролироваться хирооптическими методами [17], так как переключение структуры НТМ таких кристаллов сопровождается изменением их оптической вращательной способности.

В табл. 3 перечислены полиморфные превращения высших ферроиков. Монодоменизация структуры НТМ таких соединений, по-видимому, практически невозможна, поскольку при названных переходах различия между ВТМ и НТМ проявляются в анизотропных эффектах третьего и более высоких порядков.

Доля ферроиков определенного ранга \mathfrak{R} в общем количестве известных из опыта примеров полиморфизма заметно убывает с ростом \mathfrak{R} . Наиболее распространены неферроичные переходы ($\mathfrak{R} = 0$). Этому случаю соответствует групповое равенство $g^* = g$, поэтому неферроичные структурные превращения часто называют изоморфными или изоструктурными. Для большинства ферроиков $\mathfrak{R} = 1$ либо 2. В классе средних ферроиков преобладают ферроики третьего

Т а б л и ц а 1

Неполярные ферроики второго ранга

Группа симметрии НТМ	Группа симметрии ВТМ	Монодоменизирующее воздействие
$\bar{4}$ $\bar{3}$ $6/m$ $4/m$	$422; \bar{4}3m; \bar{4}2m; 4/mmm; m\bar{3}m$ $\bar{3}m; m\bar{3}; m\bar{3}m; 6/m; 6/mmm$ $6/mmm$ $m\bar{3}m; 4/mmm$	\dot{M}_3
$2/m$	$6/m; 4/m$ $m\bar{3}m; m\bar{3}; 6/mmm; 4/mmm; mmm$	$\dot{M}_3; X_6$ X_6
$\bar{1}$	$2/m$	X_4, X_5

Неполярные средние ферроики

Переход	Соединение	Монодоменизирующие воздействия	Линейная связь
$m\bar{3}m - 32^* (\oplus)$ $m\bar{3} - 32^* (\oplus)$ $6/mmm - 32^* (\oplus)$	HgS, HgSe, HgTe RbNO ₃ , CsNO ₃ —	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $E_1X_4 = -E_2X_5; E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2;$ $E_3\dot{M}_3; X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33} \sim c_{14}$
432 - 32*	—	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $E_1X_4 = -E_2X_5$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim c_{14}$
622 - 32*	SiO ₂ , AlPO ₄	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6;$ $E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$	$\Psi_{11} \sim c_{14}$
$m\bar{3} - 32 (\oplus)$	AlF ₃ , ScF ₃ , Cs ₃ As ₂ Cl ₉	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6;$ $E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33}$
$\bar{6}2m - 32^*$	Na ₂ ThF ₆	$E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$\Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33} \sim c_{14}$
$6/mmm - \bar{6}2m$	—	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$	—
$6/m - \bar{6}$	—	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $E_2X_2 = -E_2X_1 = -E_1X_6$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{22}$
$m\bar{3} - 23 (\oplus)$ $m\bar{3}m - 23 (\oplus)$	— NH ₃	$E_1X_4 = -E_2X_5 = -E_3X_6;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	$\Psi_{14} \sim g_{11}$
$m\bar{3}m - \bar{4}2m$ $4/mmm - \bar{4}2m$	AgInS ₂ , AgInSe ₂ , NH ₄ NO ₃ W ₅ Ge ₃	$E_1X_4 = E_2X_5; E_3X_6;$ $E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{36} \sim g_{11}$
$m\bar{3}m - 422 (\oplus)$ $4/mmm - 422 (\oplus)$ $6/mmm - 622 (\oplus)$	Zn ₂ GeO ₄ , Er ₂ Ge ₂ O ₇ TeO ₂ CsCuCl ₃	$E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$\Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33}$
$6/mmm - 222 (\oplus)$ $4/mmm - 222 (\oplus)$ $mmm - 222 (\oplus)$ $m\bar{3} - 222 (\oplus)$ $m\bar{3}m - 222 (\oplus)$ $\bar{4}3m - 222 (\oplus)$	— TeO ₂ RbBeF ₃ , HgClBr — Ag ₂ Se, CsClO ₄ —	$E_1X_4; E_2X_5; E_3X_6;$ $E_1\dot{M}_1; E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{25} \sim \Psi_{36} \sim$ $\sim g_{11} \sim g_{22} \sim g_{33}$
$4/m - \bar{4}$	Nb ₉ PO ₂₅	$E_1X_4 = E_2X_5; E_1X_5 = -E_2X_4;$ $E_3X_1 = -E_3X_2; E_3X_6;$ $E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2; E_1\dot{M}_2 = E_2\dot{M}_1$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{15} \sim \Psi_{31} \sim \Psi_{36} \sim$ $\sim g_{11} \sim g_{12}$
422 - 222 622 - 222	TeO ₂ —	E_3X_6	—
432 - 23 $m\bar{3}m - \bar{4}3m$	— CuBr, InAs	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6$	—
$m\bar{3}m - 432 (\oplus)$ $\bar{4}3m - 23 (\oplus)$	— ZrOS	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	—
$\bar{4}3m - \bar{4}2m$ $\bar{4}2m - 222$	ZnSnAs ₂ , AgGaTe ₂ NH ₄ H ₂ PO ₄ , ND ₄ D ₂ PO ₄	$E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$ $E_3\dot{M}_3$	— —
$m\bar{3}m - m\bar{3}$ $m\bar{3} - \bar{3}m$ $6/mmm - \bar{3}m$	CsNO ₂ , BaCO ₃ , LaOF CoTe ₂ , NiTe ₂ , In ₂ O ₃ , Tl ₂ O ₃ NbS ₂	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	—

Т а б л и ц а 3

Высшие ферроики

Переход	Соединение	Переход	Соединение
23 – 222	$K_2Mn_2(SO_4)_3, Rb_2Cd_2(SO_4)_3,$ $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$	$m\bar{3} - mmm$	$FeTe_2, FeSe_2, PdSe_2, IrS_2$
$m\bar{3}m - m\bar{3}$	$ReO_3, K_2Na[AlF_6]$	$4/mmm - mmm$	$KSCN, LaOF, CrVO_4, MnF_2, NiF_2,$ $EuBr_2, GeO_2$
$m\bar{3}m - 4 / mmm$	ZnF_2, NH_4Hal (Hal = F, Cl, Br, I)		
$m\bar{3}m - mmm$	$RbBF_4, NH_4BF_4, Cd_2SiO_4$	$6/mmm - mmm$	$BaCrO_3, HoAlO_3, ErVO_3, PtO_2, U_2O_5$

ранга. Полиморфные превращения смешанных ферроиков третьего — четвертого ранга в табл. 2 отмечены звездочкой. Полиморфные превращения, соответствующие истинным ферроикам четвертого ранга, указаны в нижних ячейках табл. 2, отделенных от ее основной части двойной горизонтальной линией. Класс высших ферроиков исчерпывается семью переходами, перечисленными в табл. 3.

Теперь вернемся к соотношению (4). При полиморфных превращениях ферроиков первого ранга основным инвариантом является поляризация решетки, а при полиморфных превращениях ферроиков второго ранга — ее упругая деформация. Многим средним ферроикам свойственны несколько (не менее двух) эквивалентных основных инвариантов. Неоднозначность основного инварианта обуславливает существование линейной взаимосвязи между соответствующими характеристиками НТМ ферроиков.

В самом деле, все инварианты (4) по определению обусловлены одним и тем же искажением структуры $g^* \rightarrow g$, поэтому при любой термодинамической траектории энантиотропного перехода все эти инварианты изменяются по одному и тому же закону. Следовательно, температурные зависимости инвариантов f_m совпадают с точностью до постоянного множителя. То же верно для их барических зависимостей.

Указанная закономерность детализирована в последнем столбце табл. 2, где названы характеристики НТМ неполярных средних ферроиков, взаимосвязанные прямой пропорциональностью (знак \sim). Приняты обозначения: $c_{\mu\nu}$ — жесткость ($\mu, \nu = 1, 2, \dots, 6$), Ψ_{iv} — пьезокоэффициент, g_{ij} — компонента псевдотензора гирации ($i, j = 1, 2, 3$).

Имеющиеся в литературе данные позволили проиллюстрировать соотношение $\Psi_{11} \sim c_{14}$ для НТМ SiO_2 (α -кварц). Экспериментальные значения Ψ_{11} и c_{14} [18, 19], соответствующие одной и той же температуре ($293\text{ K} \leq T \leq 846\text{ K}$), использовались в качестве координат точек, наносимых на плоскость ($\Psi_{11}; c_{14}$). Зависимость $\Psi_{11}(c_{14})$, полученная таким построением, представлена на рис. 1.

Отдельного обсуждения заслуживает взаимосвязь между характеристиками средних и высших ферроиков, при полиморфных превращениях которых $g = c$ либо $g = t$, где c — изометрическая подгруппа кубической голоэдри $m\bar{3}m$; t — тетрагональная аксиальная подгруппа голоэдри $4/mmm$. Такие переходы наблюдаются, в частности, у TiO_2 , гидродифторидов щелочных металлов и галогенидов аммония [20—23].

Следуя [24], запишем общее выражение для термодинамического потенциала φ полиморфного кристалла:

$$\varphi = f(\theta) + \theta A(X_\nu) + B(X_\nu), \quad (5)$$

где $f(\theta)$ — скалярная функция параметра $\theta = T - T_\lambda$; T_λ — температура полиморфного перехода; $A(X_\nu)$ и $B(X_\nu)$ — некоторые тензорные функции механического напряжения. Обозначив

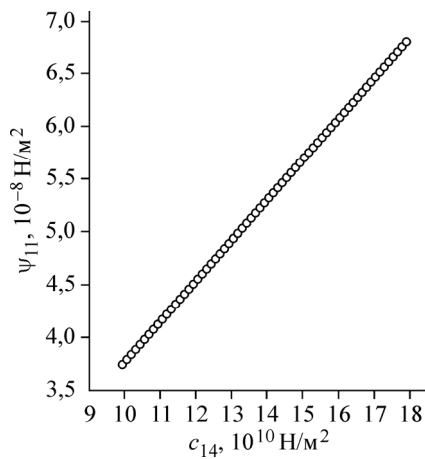


Рис. 1. Взаимная корреляция жесткости c_{14} и пьезокоэффициента Ψ_{11} диоксида кремния SiO_2

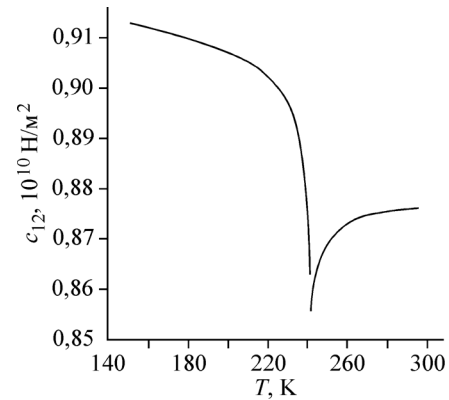


Рис. 2. Температурная зависимость жесткости хлорида аммония NH_4Cl

$S_{\mu\nu} = c_{\mu\nu}^{-1}$, после формальных преобразований из (5) получаем:

$$S_{\mu\nu} = -\alpha_{\mu}\gamma_{\nu} + \gamma_{\nu}\left(\frac{\partial A}{\partial X_{\mu}}\right)_{X_{\mu}} + \gamma_{\mu}\left(\frac{\partial A}{\partial X_{\nu}}\right)_{X_{\nu}} - \theta\frac{\partial^2 A}{\partial X_{\mu}\partial X_{\nu}} + B_{\mu\nu}, \quad (6)$$

где $\gamma_{\nu} = (\partial T_{\lambda} / \partial X_{\nu})_{X_{\mu}}$; $B_{\mu\nu} = -\frac{\partial^2 B}{\partial X_{\mu}\partial X_{\nu}}$; α — тензор теплового расширения. Симметрия

структур, соответствующих группам c и t , обеспечивает выполнение равенств $\alpha_1 = \alpha_2$, $\gamma_1 = \gamma_2$, с учетом которых формула (6) дает:

$$S_{12} - S_{11} = B_{12} - B_{11}. \quad (7)$$

Величины B_{11} и B_{12} зависят только от приложенного механического напряжения X_{ν} . Следовательно, при $X_{\nu} = \text{const}$ для полиморфных кристаллов с кубической либо аксиальной тетрагональной НТМ вместо (7) можно записать:

$$\tilde{S} \equiv \frac{1}{c_{12}} - \frac{1}{c_{11}} = \text{const}. \quad (8)$$

Вытекающее из (8) равенство

$$c_{12} = \frac{c_{11}}{1 + \tilde{S}c_{11}} \quad (9)$$

позволило рассчитать недоступную для прямого измерения жесткость c_{12} полиморфного хлорида аммония NH_4Cl ($\tilde{S} = 0,88 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ [25]). Температурная зависимость $c_{12}(T)$, рассчитанная на основании (9) по известной из опыта [26] температурной зависимости $c_{11}(T)$, представлена на рис. 2.

ВЫВОДЫ

На основании результатов теоретико-группового анализа возможных полиморфных превращений кристаллов с неполярной НТМ (см. табл. 1—3) определены и табулированы условия монодоменизации и переключения бистабильной структуры таких кристаллов. Установлены некоторые взаимосвязи между характеристиками НТМ средних и высших ферроиков (см. табл. 2, формулы (8) и (9)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. – Л.: Недра, 1990.
2. Newham R.E. Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure. – Oxford: University Press, 2005.
3. Osaka T., Makita Y., Gesi K. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1975. – **38**, N 1. – P. 292.
4. Бурсуан Э.В. Нелинейный кристалл титаната бария. – М.: Наука, 1974.
5. Kojima S., Asaumi K., Nakamura T., Minomura S. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1978. – **45**. – P. 1433.
6. Curtin D., Lain P. // Chem. Rev. – 1981. – **81**, N 6. – P. 525 – 541.
7. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения. – М.: Мир, 1981.
8. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – **8**, № 1-2. – С. 151.
9. Андреев В.Д., Малик В.Р., Подзярей Г.А. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 2. – С. 280.
10. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Там же. – 2005. – **46**, № 3. – С. 468.
11. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 8. – С. 1453.
12. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984.
13. Charuis G. In: Modern perspectives in inorganic crystal chemistry / Ed. E. Parthé. – Kluwer Academic Publ., 1992. – P. 1 – 16.
14. Buerger M.J., Bloom M.C. // Ztschr. für Kristallogr. – 1937. – **96**, N 4. – S. 182.
15. Ehrenfest P. // Proc. Koninkl. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam. – 1933. – **36**, N 2. – P. 153.
16. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Изд-во стандартов, 1986.
17. Краббе П. Применение хирооптических методов в химии / Пер. с англ. под ред. Е.И. Клабуновского. – М.: Мир, 1974.
18. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца. – М.: Энергия, 1970.
19. Зубов В.Г., Фирсова М.М. // Кристаллография. – 1956. – **1**, № 5. – С. 546.
20. Кабалкина С.С., Дюжева Т.И. // Геохимия. – 1980. – № 1. – С. 141 – 142.
21. White A., Pistorius C. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**, N 9. – P. 4318 – 4324.
22. Wang C., Wright R. // Ibid. – 1974. – **60**, N 3. – P. 849 – 854.
23. Sorai M., Suga H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – **38**, N 7. – P. 1125 – 1136.
24. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. – С.-Петербург: Наука, 2006. – С. 88 – 104.
25. Garland C., Jones J. // J. Chem. Phys. – 1963. – **39**, N 11. – P. 2874 – 2880.
26. Garland C., Renard R. // Ibid. – 1966. – **44**, N 3. – P. 1130 – 1139.