УДК 538.9

В.И. Славов

СИММЕТРИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ И АТОМОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Представлены результаты исследования симметрии структурных модификаций диоксида циркония, зависящих от симметрии барийного маркера. В расчетах параметров кристаллических решеток использованы понятия: структурный фактор, распознающий дискриминант *D*, рассмотрен принцип относительности (виртуальное положение «наблюдателя») при расчете ориентации, формы и размера атомов циркония в диоксиде циркония. Распознающие дискриминанты являются константами для всех модификаций данного элемента. По формулам определены: число атомов в элементарных ячейках, молярные объемы кристаллов, объемные плотности всех морфологических форм диоксида циркония. Результаты предложенной модели расчета структуры кристаллов химических элементов дают более полную, по сравнению с трудозатратными и ограниченными в достаточно узких рамках температур и давлений или часто ничтожных количеств тяжелых элементов, экспериментальными данными.

Ключевые слова: стуктурная периодическая система, группа симметрии ориентации, диоксид циркония, структурный фактор, маркер, барий, кристаллическая решетка, форма и размер атома, распознающий дискриминант.

DOI: 10.25018/0236-1493-2017-11-0-118-129

Введение

Идеи периодичности химических элементов Д.И. Менделеева, упорядочивания кристаллов в пространстве Е.С. Федорова и относительности А. Эйнштейна привели к органическому синтезу в единой симметрийной теории поля и кристалла, анализа химических элементов [1—6]. Известные формы периодической системы элементов являются основой фундаментальных закономерностей строения атомов и ядер. Строение кристаллической структуры химических элементов являются прерогативой структурной периодической системы, в которой наряду с зарядом ядра *Z* важную роль играет фактор структуры *S* и соответствующие ему кристаллографические индексы (hkl).

В одну таблицу объединены периодические системы натурального ряда чисел, химических элементов и кристаллографических индексов. Последовательность элементов смещена относительно заряда ядра на 13 позиций ($S = Z + 13$). Цирконий имеет заряд $Z = 40$, структурный фактор $S = 53$ ($_{40}Zr^{53}$) и соответствующие *S* индексы (hkl)→ (146) и (270), кислород — $Z = 8$, $S = 21$ ($_{8}O^{21}$), индексы (hkl)→ (124).

Диоксид циркония — перспективный конструкционный (керамика), функциональный и ювелирный (фианит) материал. Известно, что ZrO_2 до 1445K имеет моноклинную решетку с параметрами решетки a = 0,5169 нм, b = 0,5232 нм, c = 5,341 нм, β = 89,750. В диапазоне

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 11. С. 118–129.
© В.И. Славов. 2017.

Таблица 1

Периодическая система структуры химических элементов

Периоды	Группы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	0	1	2	3	4	5	6	7
2	8	9	10	11	12	13	$_{1}H^{14}$ 231	$_{2}He^{15}$
3	$_{3}Li^{16}$ 004	$_{4}Be^{17}$ 140,223	$_{5}B^{18}$ 114,330	$_{6}C^{19}$ 133	$_{7}N^{20}$ 240	**$_{8}O^{21}$ 241**	$_{9}F^{22}$ 233	$_{10}Ne^{23}$ –
4	$_{11}Na^{24}$ 224	$_{12}Mg^{25}$ 349,500	$_{13}Al^{26}$ 134,150	$_{14}Si^{27}$ 333,115	$_{15}P^{28}$ –	$_{16}S^{29}$ 234,250	$_{17}Cl^{30}$ 125	$_{18}Ar^{31}$ –
5	$_{19}K^{32}$ 440	$_{20}Ca^{33}$ 144,225	$_{21}Sc^{34}$ 334,350	$_{22}Ti^{35}$ 135	$_{23}V^{36}$ 244,600	$_{24}Cr^{37}$ 160	$_{25}Mn^{38}$ 116,225	$_{26}Fe^{39}$ –
6	$_{27}Co^{40}$ 260	$_{28}Ni^{41}$ 126,344,450	$_{29}Cu^{42}$ 145	$_{30}Zn^{43}$ 335	$_{31}Ga^{44}$ 226	$_{32}Ge^{45}$ 245,360	$_{33}As^{46}$ 361	$_{34}Se^{47}$ –
7	$_{35}Br^{48}$ 444	$_{36}Kr^{49}$ 236,700	$_{37}Rb^{50}$ 345,550,170	$_{38}Sr^{51}$ 740,256,180	$_{39}Y^{52}$ 460	**$_{40}Zr^{53}$ 461,270**	$_{41}Nb^{54}$ 621,255,336	$_{42}Mb^{55}$ –
8	$_{43}Tc^{56}$ 246	$_{44}Ru^{57}$ 227,445	$_{45}Rh^{58}$ 370	$_{46}Pd^{59}$ 713, 553	$_{47}Ag^{60}$ –	$_{48}Cd^{61}$ 463,560	$_{49}In^{62}$ 237,561	$_{50}Sn^{56}$ –
9	$_{51}Sb^{64}$ 008	$_{52}Te^{65}$ 470,256,180	$_{53}I^{66}$ 471,455,118	$_{54}Xe^{67}$ 337	$_{55}Cs^{68}$ 446,280	**$_{56}Ba^{69}$ 247,128**	$_{57}La^{70}$ 237,561	$_{58}Ce^{71}$ –

1445—2620К стабильна тетрагональная решетка (*a* = 0,5085 нм, *c* = 0,516 нм). При высоких температурах вплоть до $T_{пл.}$ = 2983К диоксид образует ГЦК-модификацию с параметром кристаллической решетки *a* = 0,51 нм [7, 8]. Для анализа соединений введено понятие маркера — химического элемента с номером *Z*, равным сумме *Z* каждого элемента соединения. Маркер диоксида Zr — барий $_{40}Zr^{53} \cdot 2_{8}O^{21} \rightarrow {}_{56}Ba^{69}$. Маркер определяет кристаллические формы соединения.

Прогнозирование симметрии кристаллических структур бария

В трехмерном (3D) пространстве барию соответствует 16 квадратичных равенств [9].

На основе 7 таких равенств можно конструировать из трех принадлежащих их членам плоскостей (hkl) прямоугольные призмы — условие взаимодействия поля и кристалла (табл. 2). Остальные 9 не обладают набором (hkl) — плоскостей, комбинации которых бы давали пространственную фигуру, соответствующую геометрии полей напряжений.

Методика расчета параметров кристаллических решеток ZrO_2

Молекулярный вес диоксида циркония:

$$A_{ZrO2} = A_{Zr} + 2A_{o} = 91{,}224 + 32 = 123{,}224 \text{ г/моль}.$$

Каркасы всех полиморфных модификаций диоксида занимают атомы циркония, атомы кислорода заселяют тетраэдрические позиции.

Моноклинная решетка

Пространственная (4D) группа ZrO_2: *a* = 5,169 Å, *b* = 5,232 Å, *c* = 5,341 Å, β = 89,75°.

Объем атома Zr, видимый «а-наблюдателем» в направлении вектора базиса **a**:

$$V_a = \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{A}{\mu_a} \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 =$$

Таблица 2

Все варианты квадратичных равенств (3D) , ГСО и их принадлежность к группам тензорной симметрии напряжений 2D — 3D — 4D → 0 — 16 — 151

6 5 1 6 **$69^2 = 4^2 + 32^2 + 61^2$** 247 200 440 346 128 560	<1> 1 0 0 2 0 5 6 6 0 1 1 3 **моноклинная** **m·∞:m**
6 5 5 6 **$69^2 = 4^2 + 44^2 + 53^2$** 247 200 226 146 128 270	<3> <3> 2 7 0 6 2 7 0 6 0 0 1 2 7 2 4 6 7 2 4 6 0 0 1 2 **тетрагональная кубическая** **2**
6 6 1 1 **$69^2 = 5^2 + 40^2 + 56^2$** 247 210 260 246 128	<3> <3> 2 1 0 6 2 1 0 6 4 2 6 7 4 2 6 6 4 2 7 6 4 2 7 7 **кубическиая моноклинная** **2**
6 2 3 3 **$69^2 = 9^2 + 18^2 + 66^2$** 247 221 330 455 128 300 114 147 118	<2> <2> 1 1 0 3 1 1 0 3 0 0 1 2 1 1 8 3 1 1 8 3 0 0 1 2 **кубическая гексагональная** **m·∞:m**
6 1 1 4 **$69^2 = 16^2 + 32^2 + 59^2$** 247 400 440 355 128 137	<2> <2> 1 1 0 3 1 1 0 3 0 0 1 2 5 5 3 4 5 5 3 4 0 0 1 2 **гексагональные** **2:m**
6 5 4 1 **$69^2 = 20^2 + 35^2 + 56^2$** 247 240 135 246 128	<3> <3> 1 2 0 6 1 2 0 6 2 1 3 7 4 2 7 6 4 2 7 6 2 1 3 7 **кубические моноклинная** **2**
6 4 1 5 **$69^2 = 35^2 + 40^2 + 44^2$** 247 135 260 226 128	<3> 1 3 0 3 3 1 5 7 3 1 1 4 **кубическая** **m·∞:m**

$$= \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{123{,}224}{5{,}926} \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 =$$

$$= 34{,}527 \text{ Å}^3. \qquad (1)$$

μ_a = 5,926 г/см^3 — плотность ряда атомов в **a**–направлении.

Объем 4-х атомов в данном ряду

$$V_{\Sigma a} = 4 \cdot V_a = 138{,}1 \text{ Å}^3.$$

Параметр решетки $a = \sqrt[3]{V_{\Sigma a}} = 5{,}169$ Å.

Объем атома с позиции «b–наблюдателя»:

Таблица 3

17 ГСО кристаллов в поле напряжений группы симметрии m·∞:m

Номер порядка	Сингония кристалла						
	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.	Ромбоэдр	Ромбич.	Монокл.	Триклин.
<1>	<1> 001 2 010 2 110 3	<2> 110 3 110 3 001 2	<3> 310 3 001 2 310 3		<1> 001 2 110 3 210 6	<1> 001 2 210 6 110 3	
<2>	<2> 110 3 001 2 110 3	<1> 100 2 011 3 010 2	<2> 110 3 111 4 112 7	<3> 310 3 131 4 132 7			
<3>	<3> 140 2 411 3 413 3		<1> 001 2 010 2 120 6				
<4>	<3> 310 3 130 3 001 2			<1> 100 2 021 6 010 2			
<5>	<2> 110 3 112 7 111 4						
<6>	<3> 310 3 132 7 131 4			<4> 111 4 112 7 110 3			
<7>	<4> 111 4 110 3 112 7						

$$V_b = \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{A}{\mu_b} \cdot 10^{-24}\ \text{см}^3 =$$

$$= \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{123{,}224}{5{,}716} \cdot 10^{-24}\ \text{см}^3 =$$

$$= 35{,}8\ \text{Å}^3.$$

μ_b = 5,716 г/см^3 — плотность ряда атомов в направлении **b**.

Объем 4-х атомов в данном ряду

$V_{\Sigma b} = 4 \cdot V_b = 143{,}22$ Å^3.

Параметр решетки $b = \sqrt[3]{V_{\Sigma b}} = 5{,}232$ Å.

Объем атома с позиции «с-наблюдателя»:

$$V_c = \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{A}{d} \cdot 10^{-24}\ \text{см}^3 =$$

$$= \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{123{,}224}{5{,}372} \cdot 10^{-24}\ \text{см}^3 =$$

$$= 38{,}09\ \text{Å}^3.$$

μ_c = 5,372 г/см^3 — плотность ряда атомов в направлении оси **c**.

Объем 4-х атомов в данном ряду $V_{\Sigma c} = 4 \cdot V_c = 152{,}36$ Å^3.

Параметр решетки $c = \sqrt[3]{V_{\Sigma c}} = 5{,}341$ Å.

Вычисление моноклинного угла α

Объем прямоугольного параллелепипеда, построенного на векторах **a**, **b**, **c**:

Таблица 4

23 ГСО кристаллов в поле напряжений группы симметрии 2:m

Номер порядка	Сингония кристалл						
	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.	Ромбоэдр	Ромбич.	Монокл.	Триклин.
(1) <1>	(5) 130 3 625 2 314 3	<2> 110 3 110 3 114 3	(6) 130 3 314 3 625 2		(7) 625 2 130 3 314 3	<3> 310 3 132 7 136 7	
(2) <2>	(5) 130 3 315 4 312 7	<2> 110 3 001 2 111 4	(5) 312 7 315 4 130 3	<3> 310 3 130 3 132 7			
(3) <3>	(6) 130 3 312 7 315 4	11 <2> 110 3 111 4 001 2	(6) 312 7 130 3 315 4	<3> 310 3 132 7 130 3			
(4) <4>	(7) 315 4 312 7 130 3	<3> 130 3 001 2 311 4	(7) 315 4 130 3 312 7	<2> 110 3 112 7 332 7			
(5) <5>	(5) 123 7 412 6 121 7	<3> 130 3 311 4 001 2					
(6) <6>	(6) 123 7 121 7 412 6	<2> 110 3 110 3 112 7					
(7) <7>	(7) 412 6 123 7 121 7	<2> 110 3 112 7 110 3					

$V_0 = abc = 5{,}169 \cdot 5{,}532 \cdot 5{,}341 =$
$= 152{,}725$ Å^3.

Атомный объем

$$V_a = \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{A}{d} 10^{-24} \text{ см}^3 =$$

$$= \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{123{,}224}{5{,}36} \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 =$$

$= 38{,}175$ Å^3.

$d = 5{,}36$ г/см^3 — объемная плотность атомов в моноклинной решетке.

Объем 4-х атомов: $V_\Sigma = 4V_a = 152{,}7$ Å^3.

$\sin\beta = V_\Sigma/V_0 = 152{,}7/152{,}725 =$
$= 0{,}9998$.

Моноклинный угол $\beta = 89{,}75°$.

Ориентация, форма и размеры атомов Zr в моноклинном диоксиде циркония

$$R_a = \sqrt[3]{\frac{3V_a}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 34{,}527}{4 \cdot 3{,}1416}} =$$

$= 2{,}02$ Å . $2{,}02/10^4$ пм.

$20{,}2 \cdot 8 = 162{,}24$ пм.

Шкалу величин радиусов в ангстремах переводим в шкалу базовых атомных размеров в пикометрах и умножаем на масштабный коэффициент.

$$R_b = \sqrt[3]{\frac{3V_b}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 35{,}8}{4 \cdot 3{,}1416}} =$$

$= 2{,}045$ Å . $2{,}045/10^4$ пм.

$20{,}45 \cdot 8 = 163{,}60$ пм.

Таблица 5

18 ГСО кристаллов в поле напряжений осевой группы симметрии $\bar{2}$

Номер порядка	Сингония кристалла						
	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.	Ромбоэдр	Ромбич.	Монокл.	Триклин.
<1>	<2> 110 3 001 2 221 2	<6> 221 2 110 3 122 2	<3> 140 2 412 6 411 3		<3> 210 6 001 2 121 7	<3> 210 6 120 6 121 7	<5> 211 7 120 6 124 6
<2>	<6> 221 2 212 2 110 3	<3> 310 3 001 2 261 2	<5> 322 2 230 6 011 3	<6> 221 2 012 6 110 3			
<3>	<3> 140 2 411 3 412 6		<5> 322 2 221 2 433 3				
<4>	<5> 322 2 011 3 230 6			<5> 322 2 433 3 221 2			
<5>	<6> 221 2 110 3 012 6						
<6>	<3> 210 6 121 7 411 2			<6> 332 7 023 6 463 6			
<7>	<3> 210 6 121 7 120 6						

$$R_c = \sqrt[3]{\frac{3V_c}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 38{,}09}{4 \cdot 3{,}1416}} =$$

= 2,087 Å. 2,087/10^4 пм.

20,87 · 8 = 166,96 пм.

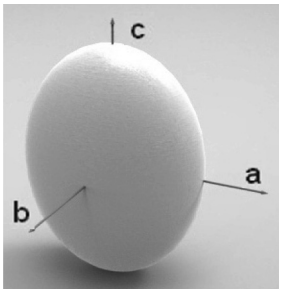

Рис. 1. Форма атома Zr в моноклинной решетке — трехосный эллипсоид с соотношением осей a : b : c = 0,97 : 0,98 : 1

Тетрагональная решетка

Объем структурной единицы, видимый «наблюдателем» в направлении оси **a**.

Объем атома

$$V = \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{A}{d} \cdot 10^{-24}\ \text{см}^3 =$$

$$= \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{123{,}224}{6{,}225} \cdot 10^{-24}\ \text{см}^3 =$$

= 32,87 A^3.

μ_a = 6,225 г/$см^3$ — плотность атомов в направлении оси **a**.

Таблица 6

15 ГСО кристаллов в поле напряжений осевой группы 2

Номер порядка	Сингония кристалла						
	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.	Ромбоэдр	Ромбич.	Монокл.	Триклин.
<1>	<5> 322 2 221 2 212 2	<1> 001 2 210 6 120 6	<5> 322 2 230 6 221 2		<6> 221 2 212 2 012 6	<6> 221 2 012 6 122 2	
<2>	<3> 210 6 001 2 122 2	12 <6> 221 2 122 2 212 2	<3> 210 6 001 2 120 6	17 <5> 322 2 230 6 214 6			
<3>	15 <5> 322 2 221 2 230 6		13 <7> 621 2 122 2 252 2				
<4>	17 <3> 140 2 412 6 416 6						
<5>	17 <3> 210 6 120 6 001 2						
<6>	20 <6> 221 2 012 6 542 6						
<7>	21 <3> 210 6 120 6 124 6						

Объем 4-х атомов в данном ряду

$V_{\Sigma a} = 4V_a = 131{,}48$ Å^3.

Параметр элементарной ячейки

$$a = \sqrt[3]{V_{\Sigma a}} = 5{,}085 \text{ Å}.$$

Объем атома Zr, видимый «наблюдателем» в направлении оси **c**.

$$V_c = \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{A}{\mu_A} \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 =$$

$$= \frac{10}{6{,}02214} \cdot \frac{123{,}224}{5{,}957} \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 =$$

$$= 34{,}347 \text{ A}^3.$$

μ_c = 5,957 г/см^3 — плотность атомов в направлении оси **c**.

Объем 4-х атомов в данном ряду

$V_{\Sigma c} = 4V_c = 137{,}39$ Å^3.

Параметр элементарной ячейки

$$c = \sqrt[3]{137{,}39} = 5{,}16 .$$

Ориентация, форма и размеры атомов Zr в тетрагональном диоксиде циркония.

$$R_a = \sqrt[3]{\frac{3V_a}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 32{,}87}{4 \cdot 3{,}1416}} =$$

$$= 1{,}987 \text{ Å}. \; 19{,}87/10^4 \text{ пм}.$$

$$19{,}87 \cdot 8 = 158{,}96 \text{ пм}.$$

Шкалу величин радиусов в ангстремах переводим в шкалу базовых атом-

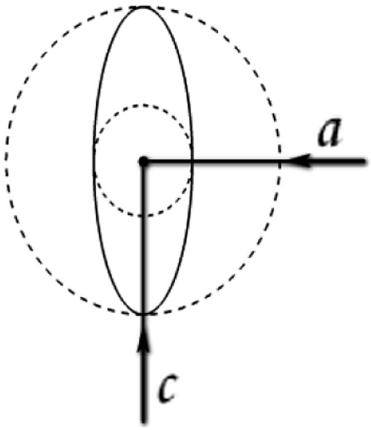

Рис. 2. Форма атома Zr в тетрагональной решетке — двухосный эллипсоид с соотношением осей a : c = 1 : 0,99 (сечение эллипсоида плоскостью ***a–c****)* **Fm3m:** *a = 5,1Å*

ных размеров в пикометрах (уменьшаем в 10^4 раз) и умножаем на 8.

$$R_c = \sqrt[3]{\frac{3V_c}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3\cdot 34{,}347}{4\cdot 3{,}1416}} =$$

$$= 2{,}016\text{Å}.\ 19{,}74/10^4 \text{ пм}.$$

$$19{,}74\cdot 8 = 157{,}92 \text{ пм}.$$

Схема видимости «наблюдателями **a** и **c**» вращающегося вокруг осей наблюдения эллипсоида атома в тетрагональной решетке приведена на рис. 2.

Атомный объем

$$V = \frac{10}{6{,}02214}\cdot\frac{A}{d}\cdot 10^{-24} \text{ см}^3 =$$

$$= \frac{10}{6{,}02214}\cdot\frac{123{,}224}{6{,}17}\cdot 10^{-24} =$$

$$= 33{,}163 \text{ Å}^3.$$

В ячейке 4 атома. Объем ячейки V_Σ = = 132,651 A^3.

Параметр решетки $a = \sqrt[3]{V_\Sigma} = 5{,}1$.

$$R_a = \sqrt[3]{\frac{3V_a}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3\cdot 33{,}163}{4\cdot 3{,}14}} =$$

$$= 1{,}993 \text{ Å}.\ 1{,}993/10^4 = 19{,}93 \text{ пм}.$$

$$19{,}934\cdot 8 = 159{,}47 \text{ пм}.$$

Шаровая форма атома циркония в диоксиде радиусом 159,47 пм.

Формулы для диоксида циркония ZrO_2

Моноклинная решетка: *a* = 5,169 Å, *b* = 5,232 Å, *c* = 5,341 Å, β = 80,75°.

Объем элементарной ячейки

$$V = abc\sin\beta = 142{,}56483 \text{ Å}^3.$$

Объем моля $N_A \cdot V = 6{,}02214\cdot 10^{23}\cdot$ $\cdot\, 142{,}56483\cdot 10^{-24} = 85{,}85454$ см^3.

В моноклинной ячейке диоксида находится *z* = 4 атома с молекулярным весом *M* = 123, суммарная масса молекул $M_\Sigma = 4\cdot 123 = 492$. $N_A\cdot V = M_\Sigma/d$.

$M_\Sigma/d = 492 / 5{,}7306 = 85{,}85454$ см^3.

Плотность *d* = 5,7306 г/см^3.

Масса всех молекул, входящих в моноклинную решетку:

$$m = M_\Sigma/N_A = 492/6{,}02214\cdot 10^{-23} =$$

$$= 81{,}6985\cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Масса молекулы диоксида циркония

$$m_a = 81{,}6985\cdot 10^{-23}/4 =$$

$$= 20{,}4246\cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Молярный объем кристаллической молекулы $V_{mc} = V\cdot N_A/z = 85{,}85454/4 =$ = 21,4636 см^3.

Расчет температурных коэффициентов линейного расширения α

$$\alpha_{293} = \frac{d}{D_{293}\cdot V_{mc}\cdot 293} =$$

$$= \frac{5{,}7306\cdot 1000}{107008\cdot 21{,}4636\cdot 293} = 8{,}51\cdot 10^{-6}\,\frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{293} = 1550{,}8\cdot S}$$

$$\alpha_{\beta\to\gamma} = \frac{d}{D_{\beta\to\gamma}\cdot V_{mc}\cdot T_{\alpha\to\beta}} =$$

$$= \frac{5{,}7306\cdot 1000}{7452\cdot 21{,}4636\cdot 2623} = 13{,}66\cdot 10^{-6}\,\frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{\beta\to\gamma} = 108\cdot S}$$

$$\alpha_{пл.} = \frac{d}{D_{пл.}\cdot V_{mc}\cdot T_{пл.}} =$$

$$= \frac{5{,}7306\cdot 1000}{5175\cdot 21{,}4636\cdot 2983} = 17{,}3\cdot 10^{-6}\,\frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{пл.} = 75\cdot S}$$

$$\alpha_{кип.} = \frac{d}{D_{кип.} \cdot V_{mc} \cdot T_{кип.}} =$$

$$= \frac{5{,}7306 \cdot 1000}{1035 \cdot 21{,}4636 \cdot 4773} = 54{,}05 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{кип.} = 15 \cdot S}$$

$$D_{пл.}/D_{кип.} = 75/5 = 15$$

$$\frac{\alpha_{кип.}}{\alpha_{пл.}} = \frac{54{,}05}{17{,}3} = 3{,}124$$

Тетрагональная решетка: a = 5,085 Å, c = 5,166 Å.

Объем элементарной ячейки

$V = a^2c$ = 133,5784 Å^3.

Объем моля $N_A \cdot V = 6{,}02214 \cdot 10^{23} \cdot$ $\cdot\, 133{,}5784 \cdot 10^{-24} = 80{,}4428$ см^3.

В тетрагональной решетке диоксида находится z = 4 атома,

M = 123, суммарная масса молекул $M_\Sigma = 4 \cdot 123 = 492$. $N_A \cdot V = M_\Sigma/d$.

$M_\Sigma/d = 492/6{,}116 = 80{,}4428$ см^3.

Плотность d = 6,116 г/см^3.

Масса всех молекул, входящих в тетрагональную решетку:

$m = M_\Sigma/N_A = 492/6{,}02214 \cdot 10^{-23} =$
$= 81{,}6985 \cdot 10^{-23}$ г.

Масса молекулы

$m_a = 81{,}6985 \cdot 10^{-23}/4 = 20{,}4246 \cdot 10^{-23}$ г.

Молярный объем кристалла

$V_{mc} = 80{,}4428/4 = 20{,}11$ см^3.

Расчет температурных коэффициентов линейного расширения α

$$\alpha_{293} = \frac{d}{D_{293} \cdot V_{mc} \cdot 293} =$$

$$= \frac{6{,}116 \cdot 1000}{107008 \cdot 20{,}11 \cdot 293} = 9{,}7 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{293} = 1550{,}8 \cdot S}$$

$$\alpha_{\beta\to\gamma} = \frac{d}{D_{\beta\to\gamma} \cdot V_{mc} \cdot 2623} =$$

$$= \frac{6{,}116 \cdot 1000}{7452 \cdot 20{,}11 \cdot 2623} = 15{,}55 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{\beta\to\gamma} = 108 \cdot S}$$

$$\alpha_{пл.} = \frac{d}{D_{пл.} \cdot V_{mc} \cdot T_{пл.}} =$$

$$= \frac{6{,}116 \cdot 1000}{5175 \cdot 20{,}11 \cdot 2983} = 19{,}7 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{пл.} = 75 \cdot S}$$

$$\alpha_{кип.} = \frac{d}{D_{кип.} \cdot V_{mc} \cdot T_{кип.}} =$$

$$= \frac{6{,}116 \cdot 1000}{1035 \cdot 20{,}11 \cdot 4773} = 61{,}56 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{кип.} = 15 \cdot S}$$

ГЦК–решетка: a = 5,10 Å.

Объем элементарной ячейки

$V = a^3$ = 132,651 Å^3.

Объем моля

$N_A \cdot V = 6{,}02214 \cdot 10^{23} \cdot 132{,}651 \cdot 10^{-24} =$
$= 79{,}8843$ см^3.

В ГЦК ячейке диоксида находится z = = 4 атома, суммарная масса молекул

$M_\Sigma = 4 \cdot 123 = 492$. $N_A \cdot V = M_\Sigma/d$.

$M_\Sigma/d = 492/6{,}159 = 79{,}8843$ см^3.

Плотность d = 6,159 г/см^3.

Масса всех молекул, входящих в ГЦК–ячейку:

$m = M_\Sigma/N_A = 492/6{,}02214 \cdot 10^{-23} =$
$= 81{,}6985 \cdot 10^{-23}$ г.

Масса молекулы

$m_a = 81{,}6985 \cdot 10^{-23}/4 = 20{,}4246 \cdot 10^{-23}$ г.

Молярный объем кристалла

$V_{mc} = 79{,}8843/4 = 19{,}971$ см^3.

Расчет температурных коэффициентов линейного расширения α

$$\alpha_{293} = \frac{d}{D_{293} \cdot V_{mc} \cdot 293} =$$

$$= \frac{6{,}159 \cdot 1000}{107008 \cdot 19{,}97 \cdot 293} = 9{,}83 \cdot 10^{-6} \frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{293} = 1550{,}8 \cdot S}$$

$$\alpha_{\beta\to\gamma} = \frac{d}{D_{\beta\to\gamma} \cdot V_{mc} \cdot 2623} =$$

Таблица 7

Обобщенные характеристики кристаллов диоксида циркония

Сингонии	d, г/см^3	V_{mc}, см^3	α_{293}	$\alpha_{\beta\to\gamma}$, 2623К	$\alpha_{пл.}$, 2983К	$\alpha_{кип.}$, 4773К
Моноклин.	5,73	21,46	8,51	13,66	17,3	54,05
Тетрагон.	6,12	20,11	9,7	15,55	19,7	51,56
ГЦК	6,16	19,97	9,83	15,78	19,98	62,43

$$= \frac{6{,}159 \cdot 1000}{7452 \cdot 19{,}97 \cdot 2623} = 15{,}78 \cdot 10^{-6}\,\frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{\beta\to\gamma} = 108 \cdot S}$$

$$\alpha_{пл.} = \frac{d}{D_{пл.} \cdot V_{mc} \cdot T_{пл.}} =$$

$$= \frac{6{,}159 \cdot 1000}{5175 \cdot 19{,}97 \cdot 2983} = 19{,}98 \cdot 10^{-6}\,\frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{пл.} = 75 \cdot S}$$

$$\alpha_{кип.} = \frac{d}{D_{кип.} \cdot V_{mc} \cdot T_{кип.}} =$$

$$= \frac{6{,}159 \cdot 10^{6}}{1035 \cdot 19{,}971 \cdot 4773} \cdot 100 =$$

$$= 62{,}43 \cdot 10^{-6}\,\frac{1}{T}$$

$$\mathbf{D_{кип.} = 15 \cdot S}$$

Комнатная температура (293К) не является какой-либо знаковой температурой вещества, поэтому дискриминант не является целочисленной величиной; в критических точках дискриминант D — целое число, равное $\xi \cdot S$, величина кратности ξ кратна 3.

Обсуждение результатов

Периодические системы химических элементов являют собой гармонию не только на уровне квантового химизма, но также свидетельствует о симметрии физического пространства и необходимости дальнейшей разработки физико-математической теории структурной организации дисконтинуума (вещества) при воздействии на него континуума (поля напряжений). Прогноз, расчеты полиморфных модификаций химических элементов, и их соединений (ZrO_2) осуществлен при анализе структурной периодической системы, в которой расположение элементов в группе подчиняется закону $Z_{n+1} = 8Z_n$ и учитывает схожие модификации кристаллов. Наряду с атомной массой A и величиной заряда Z введено понятие структурного фактора химического элемента S. Правило нахождения структурного фактора: $S = Z + 13$, где Z — заряд ядра. Величина S химического элемента равна сумме квадратов трех кристаллографических индексов (hkl), в частности, для бария справедливы равенства: $69 = 2^2 + 4^2 + 7^2 = 1^2 + 2^2 + 8^2$.

Ориентированный кристалл кодируется группой симметрии ориентации (ГСО), содержащей 4 числа: $(n)g_1g_2g_3$, где n — номер ориентации, $g_1g_2g_3$ — группы симметрии огранки ячейки кристалла, когерентной геометрии поля физического воздействия.

Получены 14 таблиц групп симметрии ориентаций (ГСО) кристаллов всех сингоний в полях напряжений разных групп симметрии [3].

Маркер диоксида — барий. Он определяет все комбинации плоскостей огранки призм, а по таблицам ГСО определяется сингония кристалла и симметрия поля напряжения, в которой данная модификация разрешена. Известных данных о решетках кристаллов химических элементов явно недостаточно, они не изучены в широком диапазоне температур и давлений, тонких слоях и пленках, магнитных и электрических полях.

Принцип относительности учитывает расположение виртуальных «наблюдателей», находящихся в разных физических и геометрических условиях. Параметры решетки диоксида априори известны, известен также молекулярный вес соединения, поэтому задача сводится к определению по формуле (1) плотности атомов в данном направлении μ_a (с точки зрения «наблюдателя»), которая отличается от стандартной плотности *d*.

Обратная задача: для того, чтобы найти параметры решетки, необходимо выбрать в данном ряду такое число атомов *n*, чтобы сумма *n*-кратных объемов атомов в нем равнялась бы кубу параметра решетки в данном направлении. Во всех полиморфных формах ZrO_2 число *n* = 4. Ориентация, форма и размеры атомов Zr в диоксиде циркония зависят от симметрии кристаллической решетки. Атомы в кубических кристаллах шарообразны, в некубических кристаллах их форма представляет собой трехосный (моноклинный диоксид) или двухосный (тетрагональный диоксид) эллипсоиды.

По данным известных характеристик химических элементов, измеренных в узких пределах нормальных условий (комнатная температура и атмосферное давление): объемной плотности, мольного объема и температурного коэффициента линейного расширения при условии знания связующего их распознающего дискриминанта D_{293} можно определить значения дискриминатов при критических температурах (фазовых переходах, плавлении $D_{пл.}$ и кипении $D_{кип.}$). Распознающие дискриминанты являются константами для всех модификаций данного элемента.

Стабилизированная высокотемпературная ГЦК-модификация — основа получения крупных фианитов, имитирующих алмазы. При охлаждении во время фазового перехода тетрагональная → моноклинная модификация происходит увеличение объема кристаллов и улучшение физико-механических свойств в керамиках и наноматериалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шубников А. В.* // Известия АН СССР, серия Физическая. — 1949. — т. 13. — С. 347—375.
2. *Желудев И. С.* Симметрия и ее приложения. — М.: Атомиздат, 1976. — 285 с.
3. *Славов В. И., Вишняков Я.Д.* Периодическая система индексов и симметрия текстур кристаллов / Методы и структурные исследования по физике твердого тела. — Вологда, 1974. — С. 60—101.
4. *Славов В. И.* Симметрия кристаллов и соединений рения / Труды 11-й Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии». — СПб., 2015. — С. 827—844.
5. *Славов В. И., Федорчук Н. М.* Новый структурный уровень организации кристаллов на примере углерода // Научный вестник Московского государственного горного университета. — 2013. — № 8. — С. 75—95.
6. *Slavov V. I., Fedorchuk N. M.* The new structural level of organization of the crystals of cobalt / Science, Technology and Higher Education. Materials of the IV International research and practice conference. — Westwood, Canada, 2014 ,vol. 2, pp. 88—99.
7. *John Emsley*. The elements, 2 Edition. Clarendon Press, 1991. 256 p.
8. Physical, chemical and mining encyclopedia
9. *Slavov V. I.* The symmetry of mathematical equations. Lambert Academic Publishing (LAP), Germany, 2014. 73 p. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Славов Владимир Ионович — доктор технических наук, профессор,
Череповецкое высшее военно-инженерное училище радиоэлектроники,
e-mail: vislavov@yandex.ru.

ISSN 0236-1493. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2017. No. 11, pp. 118–129.

UDC 538.9

V.I. Slavov

SYMMETRY OF POLYMORPHIC MODIFICATIONS AND ATOMS OF ZIRCONIUM OXIDE

One of the structural periodic system combined three periodic systems: natural numbers, crystallographic indices, and chemical elements. The arrangement of elements in the group subject to the law of $Z_{n+1} = 8Z_n$. Along with the nuclear charge Z is important factor is the structure $S = Z + 13$. Designed all versions of the decompositions of $S^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$ for all chemical elements and, in particular, for $_{56}Ba^{69}$. Each value of S, X, Y, Z correspond to the crystallographic indexes (hkl). They may be composed of such matrices that describe three planes of a rectangular prism — three-dimensional shapes, symmetry geometrically similar fields of mechanical and thermal stresses. Interaction of the crystal and the stress field is the process occurring in the same compatible form of volumes of space crustals and stress field. In the absence of this possibility the interaction of crystals with the field impossible. Oriented crystal has a symmetry group orientation (GSO), containing 4 numbers: $(n)g_1g_2g_3$, where n is the number of orientation, $g_1g_2g_3$ — group symmetry of the cell crystal planes or the faces a certain volume, the coherent geometry of the field of physical impact. Find the location GSO in pre-designed tables: crystal structure group of symmetry of the field. Presents results of a study of the symmetry of structural modifications of zirconium dioxide, depending on the symmetry Ba marker. In the calculations parameters used crystal lattices of concepts: a structural factor that recognizes the discriminant D, the principle of relativity (the virtual location of the «observer») in the calculation of the orientation, shape and size of atoms of zirconium in the dioxcide. Recognizing the discriminants are constants for all modifications of this element. Formula defined: the number of atoms in the elementary cell, the molar volume of crystals, a volume density of all morphological forms of zirconium dioxide. The results of the proposed model for the calculation of crystal structure of chemical elements provide a more complete, compared with labor-intensive and limited to rather narrow limits of temperatures and pressures, or often insignificant quantities of heavy elements experimental data.

Key words: structured periodic system, the group of symmetry orientation, zirconia dioxide, structural factor, marker, barium, crystal lattice, the density of atoms in a given direction, the shape and size of the atom, recognizing discriminant, temperature coefficients of linear expansion.

DOI: 10.25018/0236-1493-2017-11-0-118-129

AUTHOR

Slavov V.I., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Cherepovets Higher Military Engineering School of Radio Electronics,
162622, Cherepovets, Russia, e-mail: vislavov@yandex.ru.

REFERENCES

1. Shubnikov A.V. *Izvestiya AN SSSR, seriya Fizicheskaya*, 1949, vol. 13, pp. 347—375.
2. Zheludev I.S. *Simmetriya i ee prilozheniya* (Symmetry and its application), Moscow, Atomizdat, 1976, 285 p.
3. Slavov V.I., Vishnyakov Ya.D. *Metody i strukturnye issledovaniya po fizike tverdogo tela* (Methods and structural studies on solid-state physics), Vologda, 1974, pp. 60—101.
4. Slavov V.I. *Trudy 11-y Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii»* (Proceedings of 11-th International scientific-technical conference «Modern metal materials and technology»), Saint-Petersburg, 2015, pp. 827—844.
5. Slavov V.I., Fedorchuk N.M. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta*, 2012, no 8, pp. 75—95.
6. Slavov V.I., Fedorchuk N.M. *Science, Technology and Higher Education. Materials of the IV International research and practice conference*. Westwood, Canada, 2014, vol. 2, pp. 88—99.
7. John Emsley. *The elements*, 2 edition. Clarendon Press, 1991. 256 p.
8. Physical, chemical and mining encyclopedia.
9. Slavov V.I. *The symmetry of mathematical equations*. Lambert Academic Publishing (LAP), Germany, 2014, 73 p.