

Краткое содержание предыдущих лекций:

- В молекулярных кристаллах реализуется **принцип плотнейшей упаковки молекул** (оптимизация ван-дер-Ваальсовых взаимодействий), что, при низкой симметрии молекул, приводит к упаковке преимущественно в нескольких моноклинных группах симметрии;
- «Если **водородные связи** могут образоваться, они образуются». Обычно это не противоречит плотнейшей упаковке. Если возникает конфликт и «побеждают» водородные связи, то образуются каркасные, ажурные структуры, полости которых могут включать молекулы «гостей» (например, растворитель);
- За счет водородных связей и других специфических взаимодействий могут образовываться **смешанные кристаллы**, со-кристаллы, хотя обычно кристаллизация приводит к разделению компонентов смеси. Образование со-кристаллов нередко требует неравновесных условий;

Краткое содержание предыдущих лекций:

- Основной «структурообразующей единицей» в молекулярных кристаллах не обязательно является молекула, но может быть, например, димер, цикл, цепочка. Эти фрагменты могут длительное время сохраняться не только в ходе твердофазных превращений, но даже после плавления или растворения, что объясняет явления «памяти раствора / расплава», «старения раствора / расплава» и влияет на последующую кристаллизацию из раствора.

Краткое содержание предыдущих лекций:

- При **повышении давления** молекулярные кристаллы анизотропно сжимаются, причем в отдельных кристаллографических направлениях может происходить растяжение;
анизотропия отражает относительную «жесткость» межмолекулярных связей разных типов и конформационную гибкость молекул;
водородные связи повышают **упругость** кристалла (способность к обратимой деформации), играя роль «пружин»,
фазовые переходы происходят за счет изменения конформации молекул, их поворотов, изменений в системе водородных связей и упаковке молекул;
при очень высоких давлениях могут наблюдаться аморфизация молекулярных кристаллов или, для совсем малых молекул, превращение молекулярных кристаллов в **немолекулярные**, при этом «немолекулярные» структуры часто бывают подобны тем, что образуют соединения элементов, расположенных далее по группе в Периодической таблице

Краткое содержание предыдущих лекций:

- Сочетание молекул с ионами металлов, требующими определенной координации, позволяет строить каркасные структуры (**металл-органические каркасы, MOF**) на основе прочных, направленных координационных связей
- Дизайн этого нового типа **«гибридных»** структур основан на использовании **координационных предпочтений ионов металлов** в разных степенях окисления, **координационных свойств органических лигандов**, введении **«спейсеров»** (пространственных разделителей) и дополнительных **функциональных групп** в лиганды для обеспечения желаемых структуры и свойств; компоненты подразделяют на **«конструкционные»** и **«функциональные»** (возможно сочетание «два в одном»), могут присутствовать также **«вспомогательные»** компоненты
- MOF появились всего около 10 лет назад, однако уже сегодня они составляют важную часть материалов, катализаторов и супрамолекулярных устройств

Курс «Химия твёрдого тела»

Кристаллические структуры и взаимодействия в структуре

НГУ 2009

Немолекулярные кристаллы

- Моноатомные
- Бинарные
- Тернарные
- более трех элементов

Моноатомные кристаллы

- Принцип максимальной плотности
- Изотропность связи



Большие координационные числа

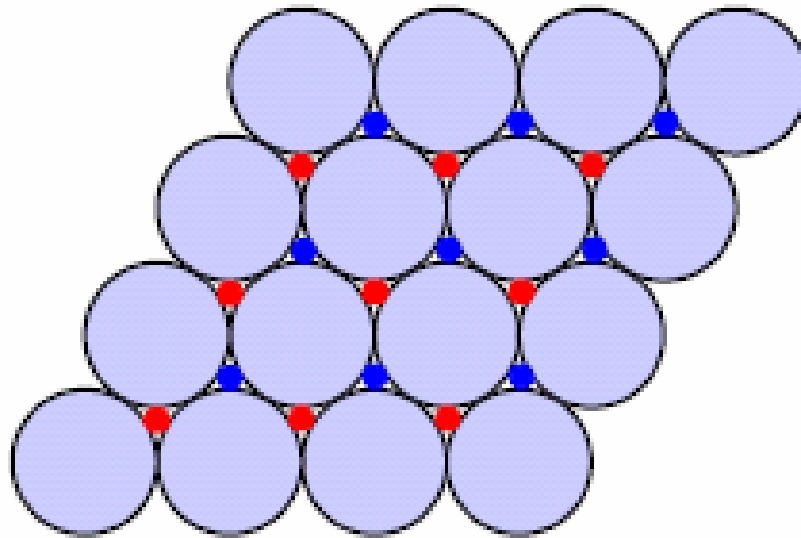
- Изотропность связи
- Сферическая форма атомов



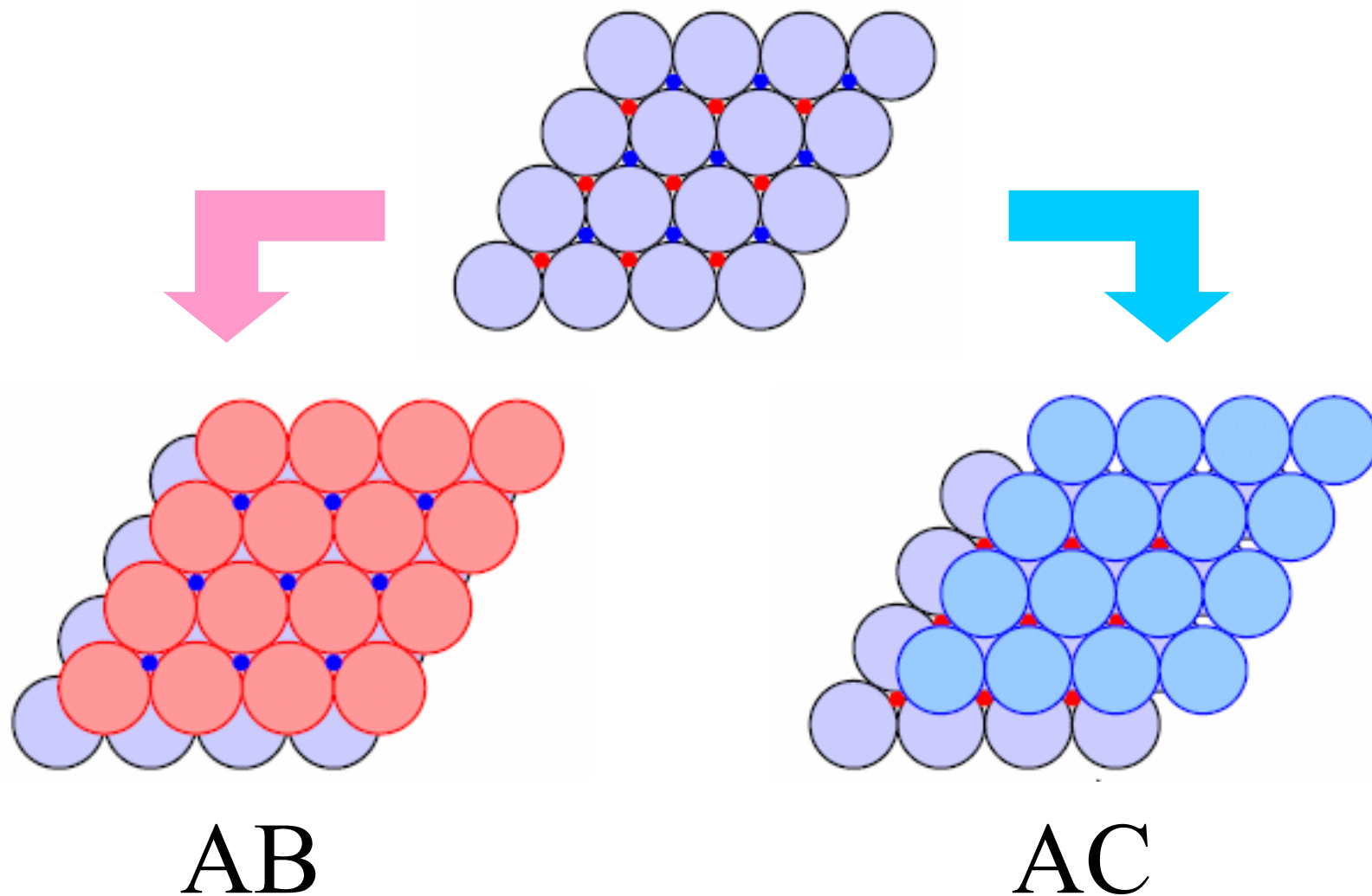
Высокая симметрия структуры

Двухмерная плотнейшая упаковка

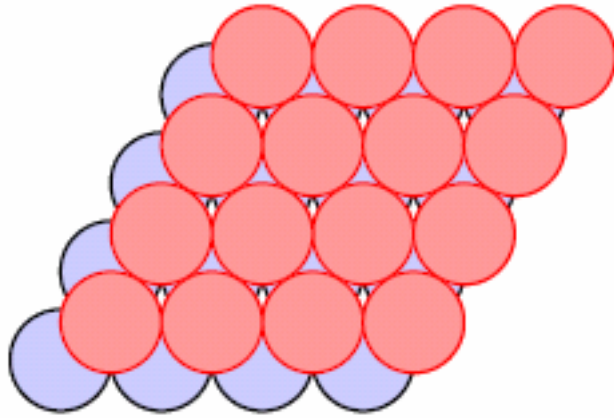
- Самой плотной двухмерной упаковкой является гексагональная
- Многослойные упаковки строятся из плотноупакованных слоёв



Второй слой



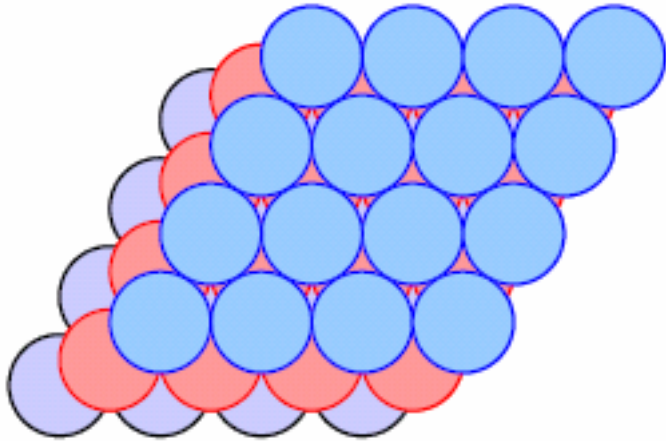
Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



ПГС = $P6_3/mmc$
(AB)

Mg $a = 3.209\text{\AA}$, $c = 5.211\text{\AA}$

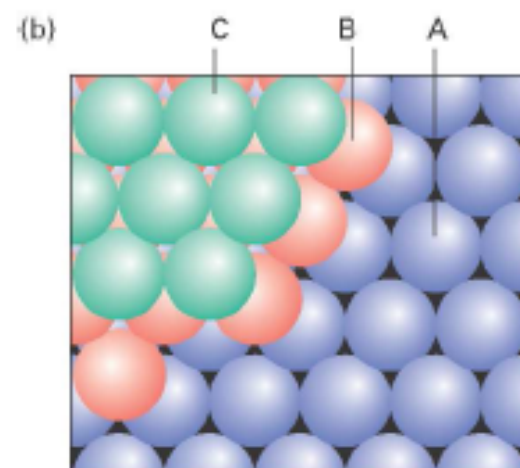
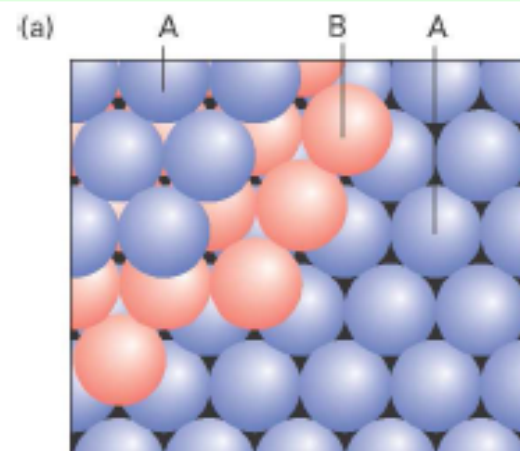
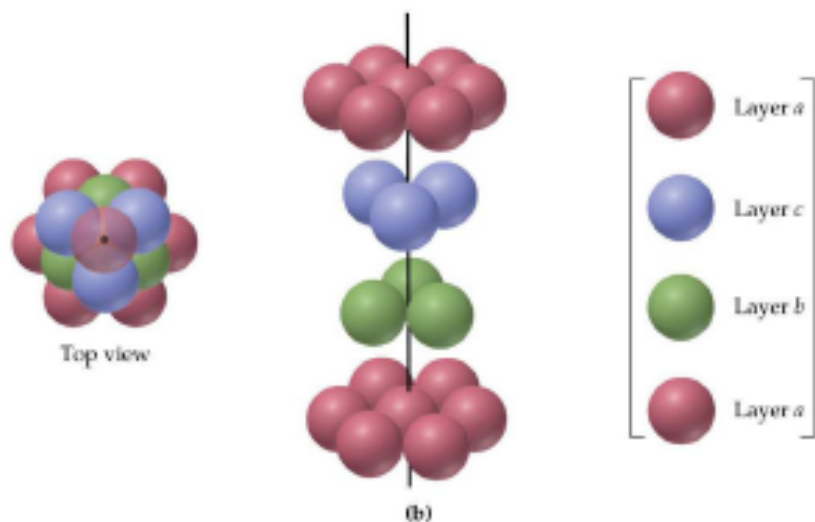
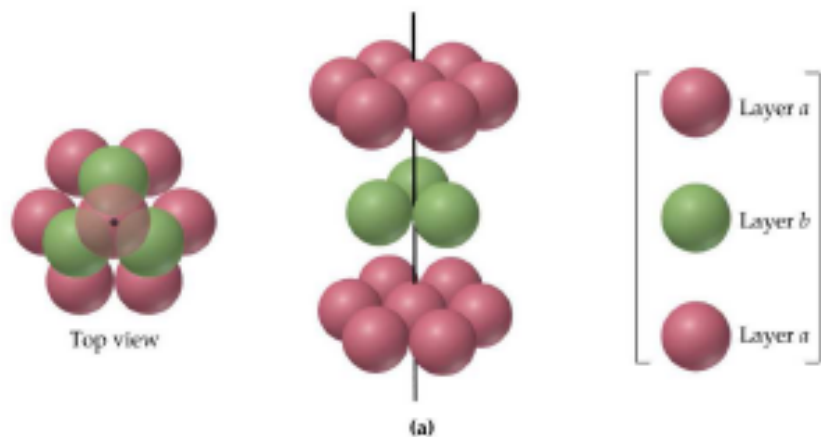
Кубическая плотнейшая упаковка (КПУ)



ПГС = $Fm\bar{3}m$
(ABC)

Cu $a = 3.6147\text{\AA}$

Плотнейшие шаровые упаковки (КЧ = 12)



Многослойные упаковки

A B A C...

(четырёхслойная упаковка)

P 6₃/m m c

A B C A B ...

(пятислойная упаковка)

P -3 m 1

A B C A C B...

(шестислойная упаковка)

P 6₃/m m c

A B A B A C...

(шестислойная упаковка)

P -6 m 2

A B C B C A C A B

(девятислойная упаковка)

A B C A B C A C B A C B...

(двенадцатислойная упаковка)

Симметрия плотнейших упаковок

- $P3m1$
- $R3m$
- $P-3m1$
- $R-3m$
- $P-6m2$
- $P6_3mc$
- $P6_3/mmc$
- $Fm3m$

Теорема Н.В. Белова. Плотнейшие шаровые упаковки могут описываться только восемью различными федоровскими группами

Предпочтительность гексагональных упаковок – в координационных числах с учетом второй координационной сферы

Кубическая упаковка – наибольшая изотропия свойств

Символы упаковок

ГПУ - 2Н

Кристаллическая
система ПГС структуры

Число слоёв в наименьшем
повторяющемся фрагменте

Символы упаковок

КПУ - 3С

Кубическая

9R

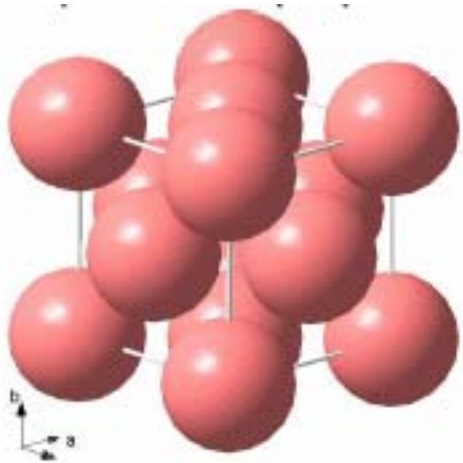
Ромбоэдрическая

Плотность упаковок

$$\text{Плотность упаковки} = \frac{\text{Объём, занимаемый материалом сфер}}{\text{Суммарный объём упаковки}}$$

Плотность упаковок

Плотнейшие упаковки

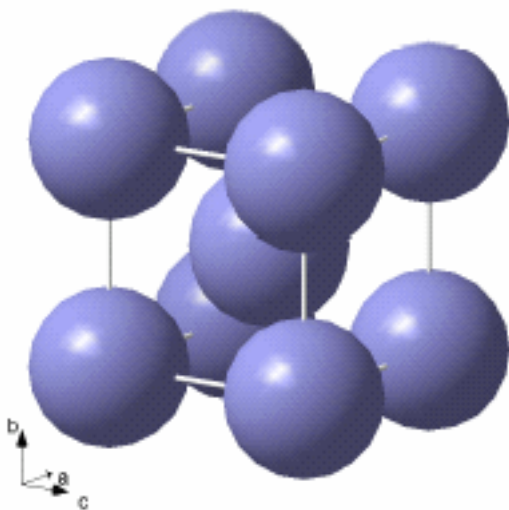


74%

$Fm\bar{3}m$

КЧ = 12

Кубическая
объёмноцентрированная

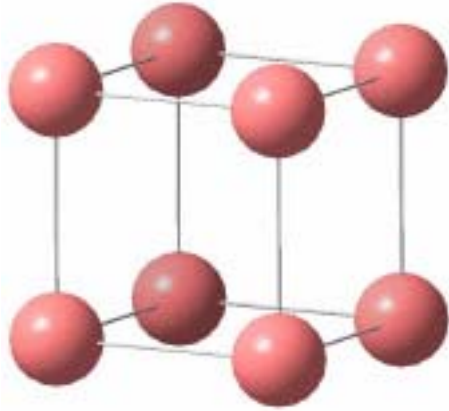


68%

$Im\bar{3}m$

КЧ = 8

Для сравнения:

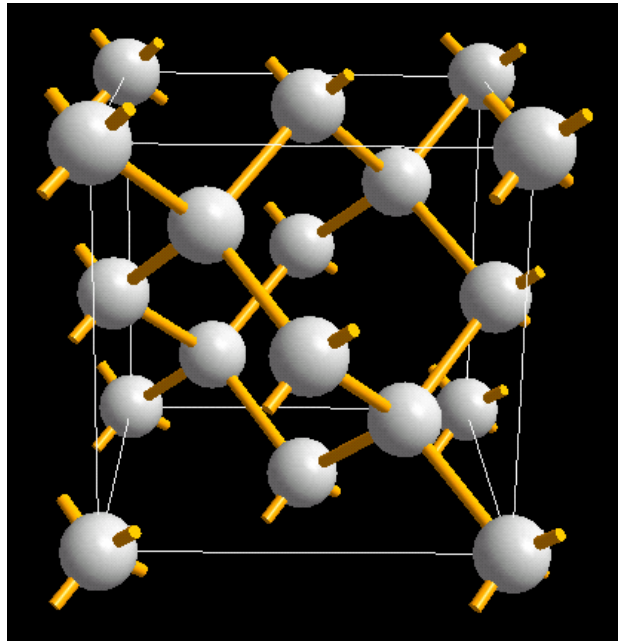


Примитивная кубическая

52%

$Pm\bar{3}m$

$KЧ = 6$



Алмаз

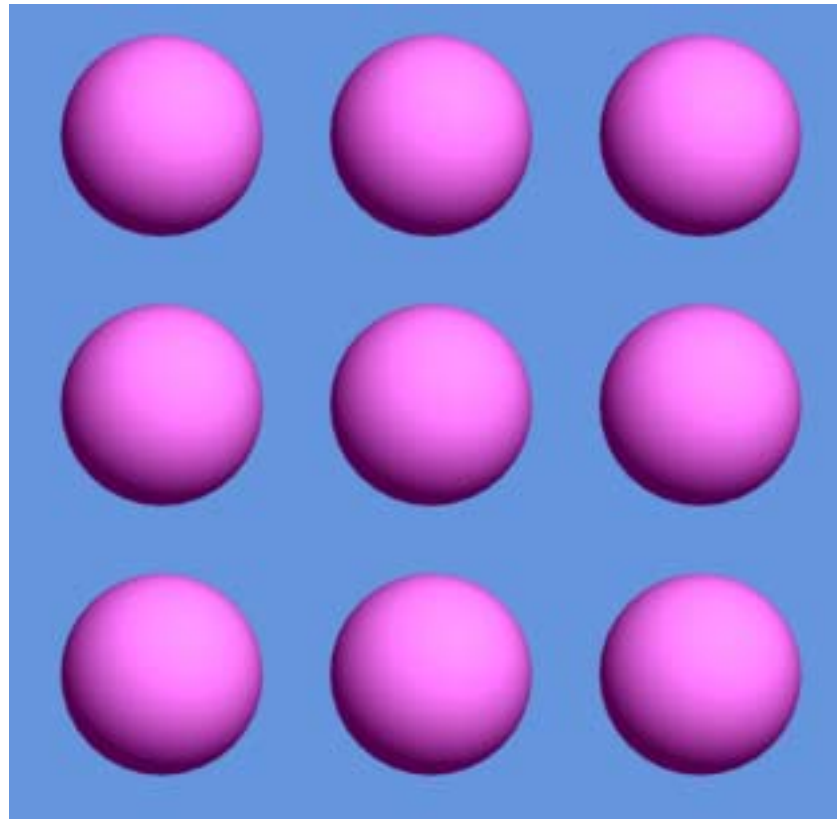
34%

$Fd\bar{3}m$

$KЧ=4$

Моноатомные плотно упакованные кристаллы

- Инертные газы
- Металлы



Ненаправленные связи

Таблица Менделеева: Кристаллические структуры элементов при нормальном давлении

X
 плотно-
 упакованные
 структуры:
 бсс (оцк)
hcp (гпу)
fcc (гцк)

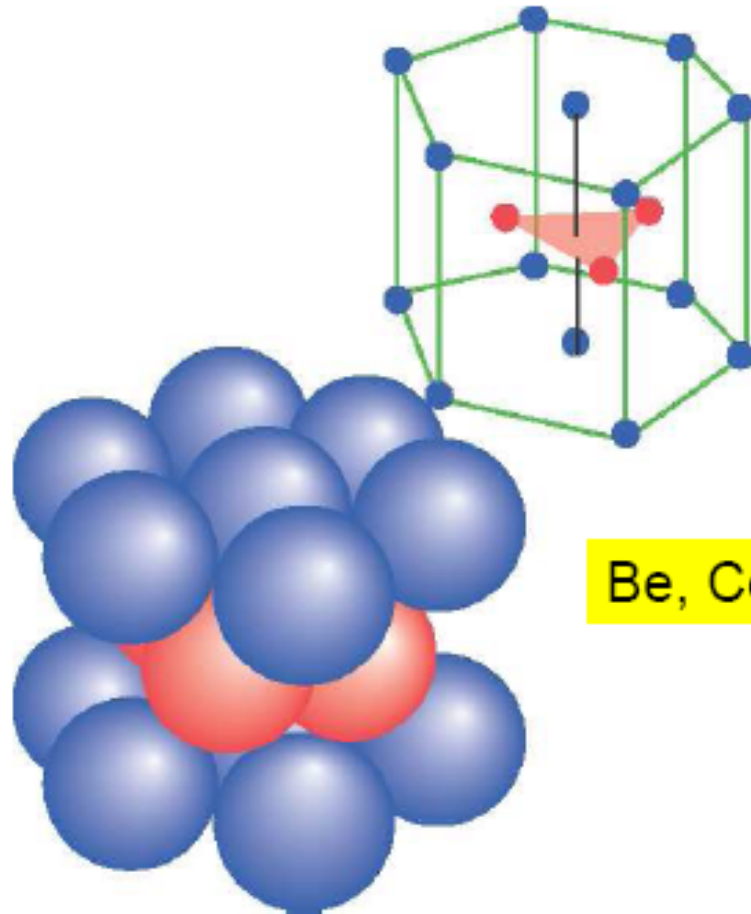
O
 «неплотные»
 структуры

P = 0 GPa

H																		He
X																		X
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
X	X											O	O	O	O	O	X	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
X	X										X	O	O	O	O	O	X	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	O	O	—	—	
Fr	Ra	Ac																
—	X	X																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			X	O	O	O	O	X	X	X	X	X	—	—	—	—		

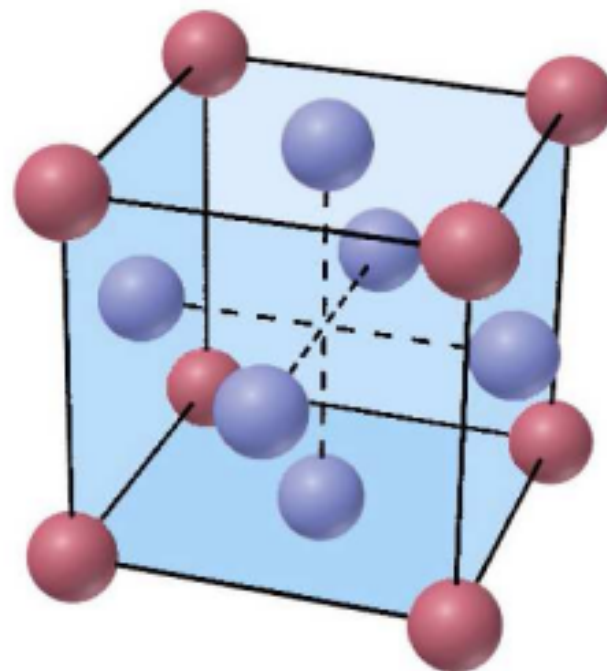
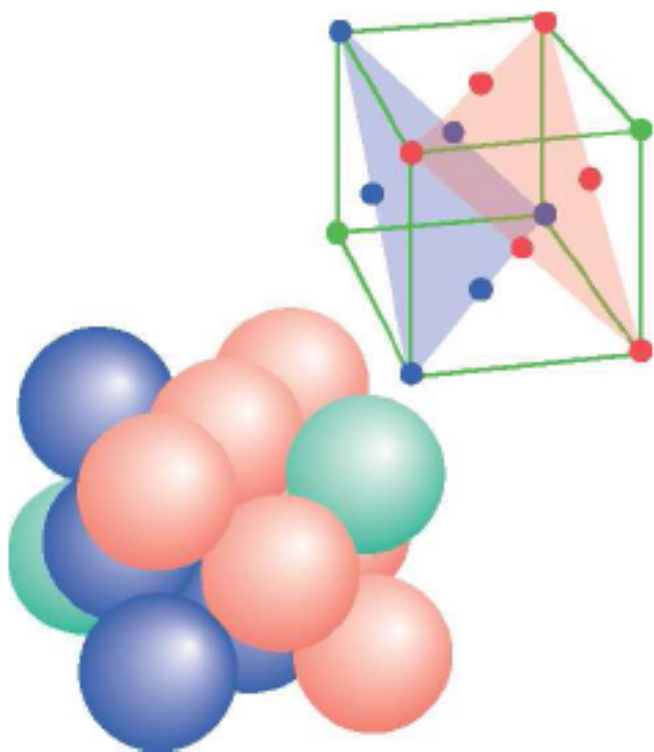
Young, Phase diagrams of the elements 1991

Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)



Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn

Гранецентрированная кубическая упаковка (ГЦК)

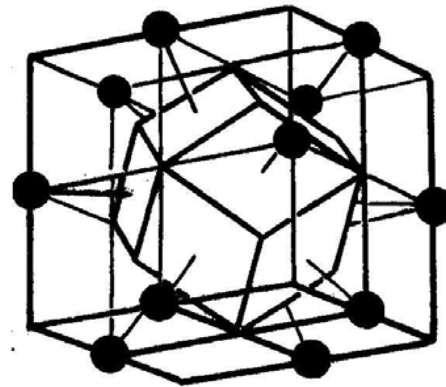
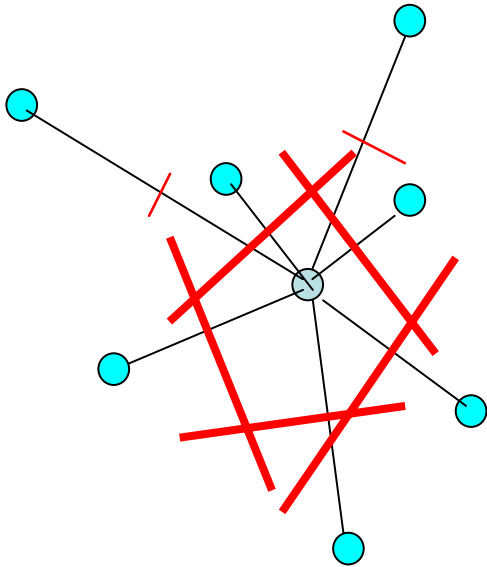


Ag, Al, Au, Ca, Cu, Pb, Pt

Структуры металлов с плотнейшими и плотными упаковками

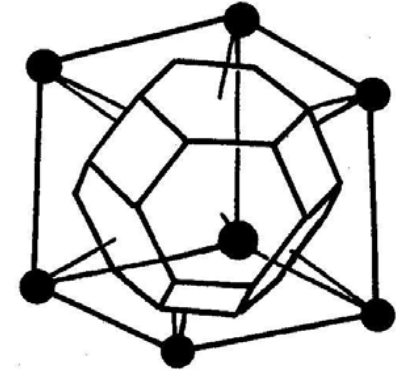
К.п.у. (Fm3m) Структурный тип Cu	Г.п.у. (F6 ₃ /mmc) Структурный тип Mg	О.ц.к. (Im3m) Структурный тип α-Fe
Cu, Au, Ag, Pt, γ-Fe, Ca, Sr, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Al, Pb, Ce, Ac, Th, Yb	Mg, Be, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Te, Re, Ru, Os, Co, Tl, Pm, Gd, Tb, Ho, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Am, Cm, Zn, Cd	α-Fe, Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Ra, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Eu

Интерпретация популярности о.ц.к. через полиэдры Вороного-Дирихле



К.п.у = Г.ц.к.

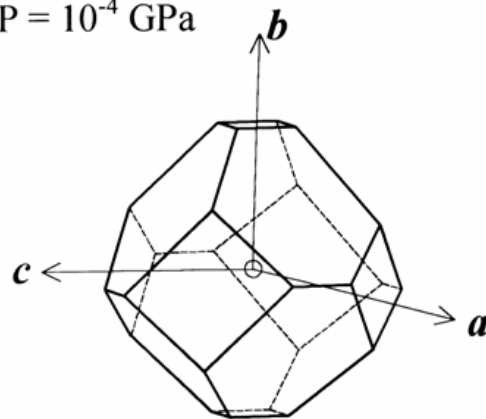
К.ч. = 12



О.ц.к.

К.ч. = 8 (+6) = 14

$P = 10^{-4}$ GPa



$P = 3.8$ GPa

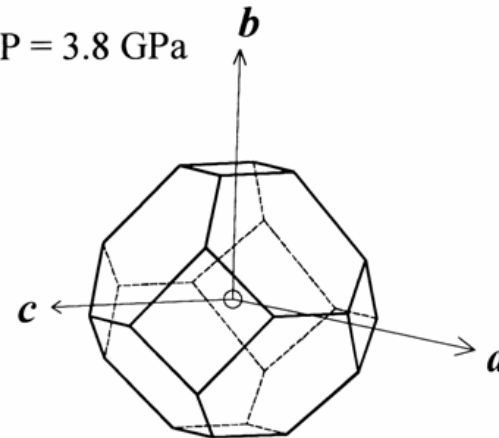


Таблица Менделеева: Кристаллические структуры элементов при нормальном давлении

X
плотно-
упакованные
структуры:
bcc (оцк)
hcp (гпу)
fcc (гцк)

O
«неплотные»
структуры

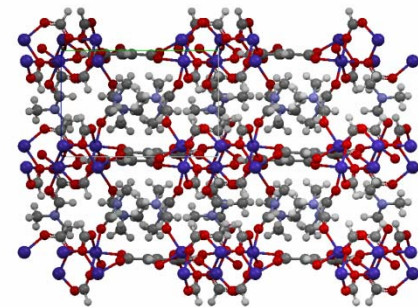
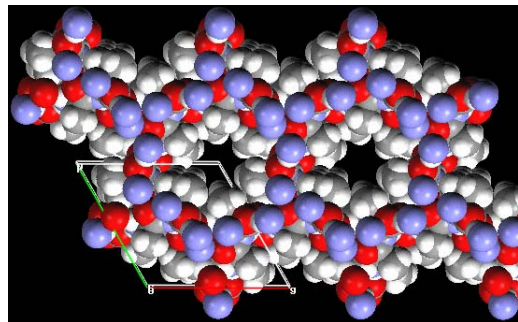
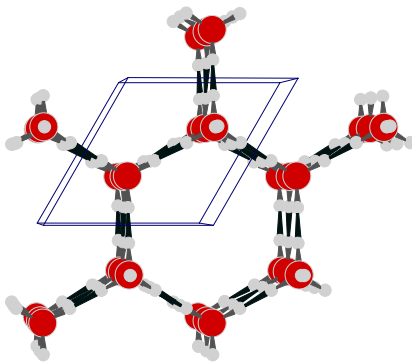
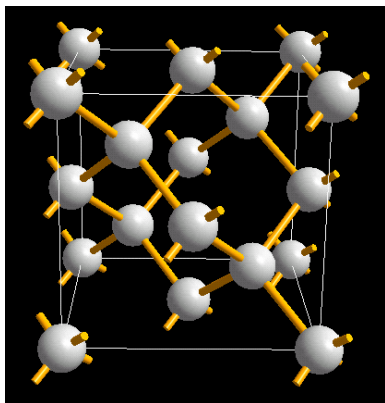
P = 0 GPa

H X																	He X	
Li X	Be X											B O	C O	N O	O O	F O	Ne X	
Na X	Mg X											Al X	Si O	P O	S O	Cl O	Ar X	
K X	Ca X	Sc X	Ti X	V X	Cr X	Mn O	Fe X	Co X	Ni X	Cu X	Zn X	Ga O	Ge O	As O	Se O	Br O	Kr X	
Rb X	Sr X	Y X	Zr X	Nb X	Mo X	Tc X	Ru X	Rh X	Pd X	Ag X	Cd X	In O	Sn O	Sb O	Te O	I O	Xe X	
Cs X	Ba X	La X	Hf X	Ta X	W X	Re X	Os X	Ir X	Pt X	Au X	Hg O	Tl X	Pb X	Bi O	Po O	At —	Rn —	
Fr —	Ra X	Ac X																
			Ce X	Pr X	Nd X	Pm X	Sm X	Eu X	Gd X	Tb X	Dy X	Ho X	Er X	Tm X	Yb X	Lu X		
			Th X	Pa O	U O	Np O	Pu O	Am X	Cm X	Bk X	Cf X	Es X	Fm —	Md —	No —	Lr —		

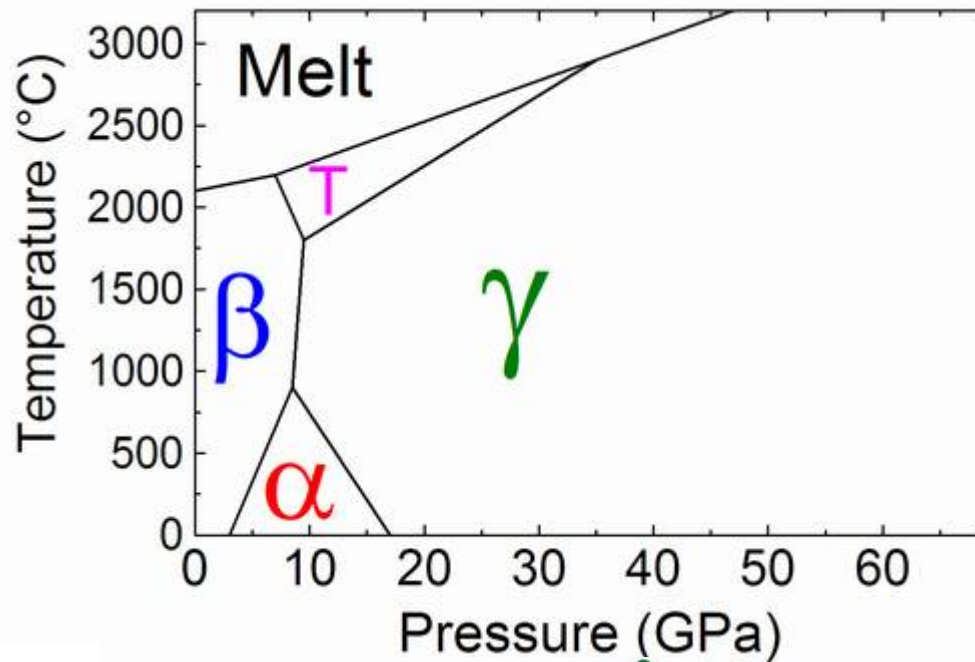
Young, Phase diagrams of the elements 1991

Неплотноупакованные структуры – требуют направленных связей

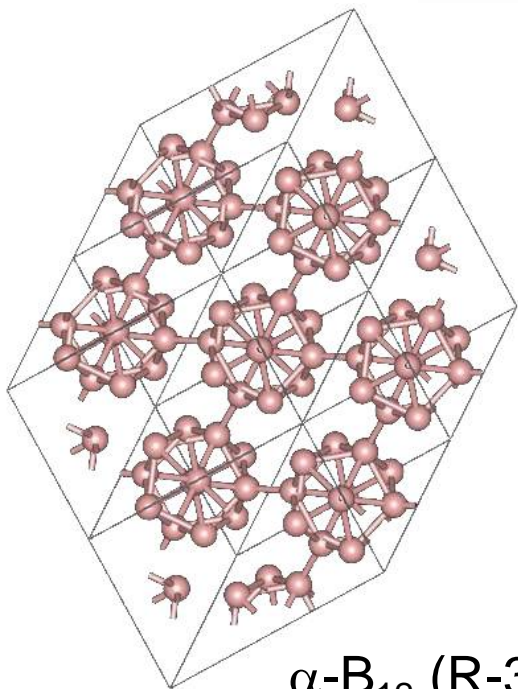
- Ковалентные связи
- Водородные связи
- Координационные связи (MOF, Metal-organic frameworks)



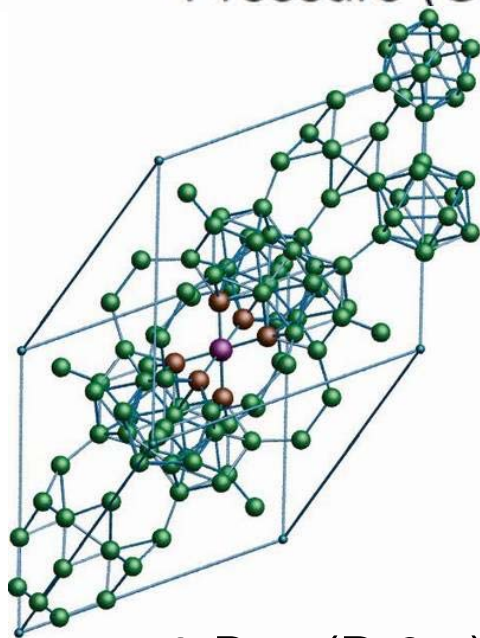
B



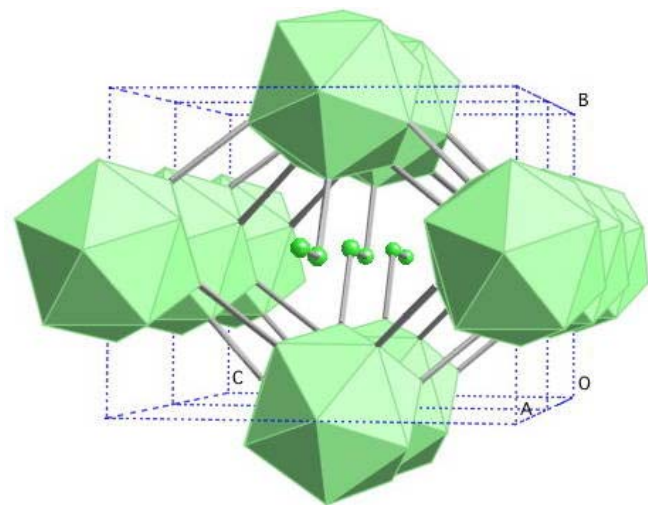
T-192 (P43)



α -B₁₂ (R-3m)

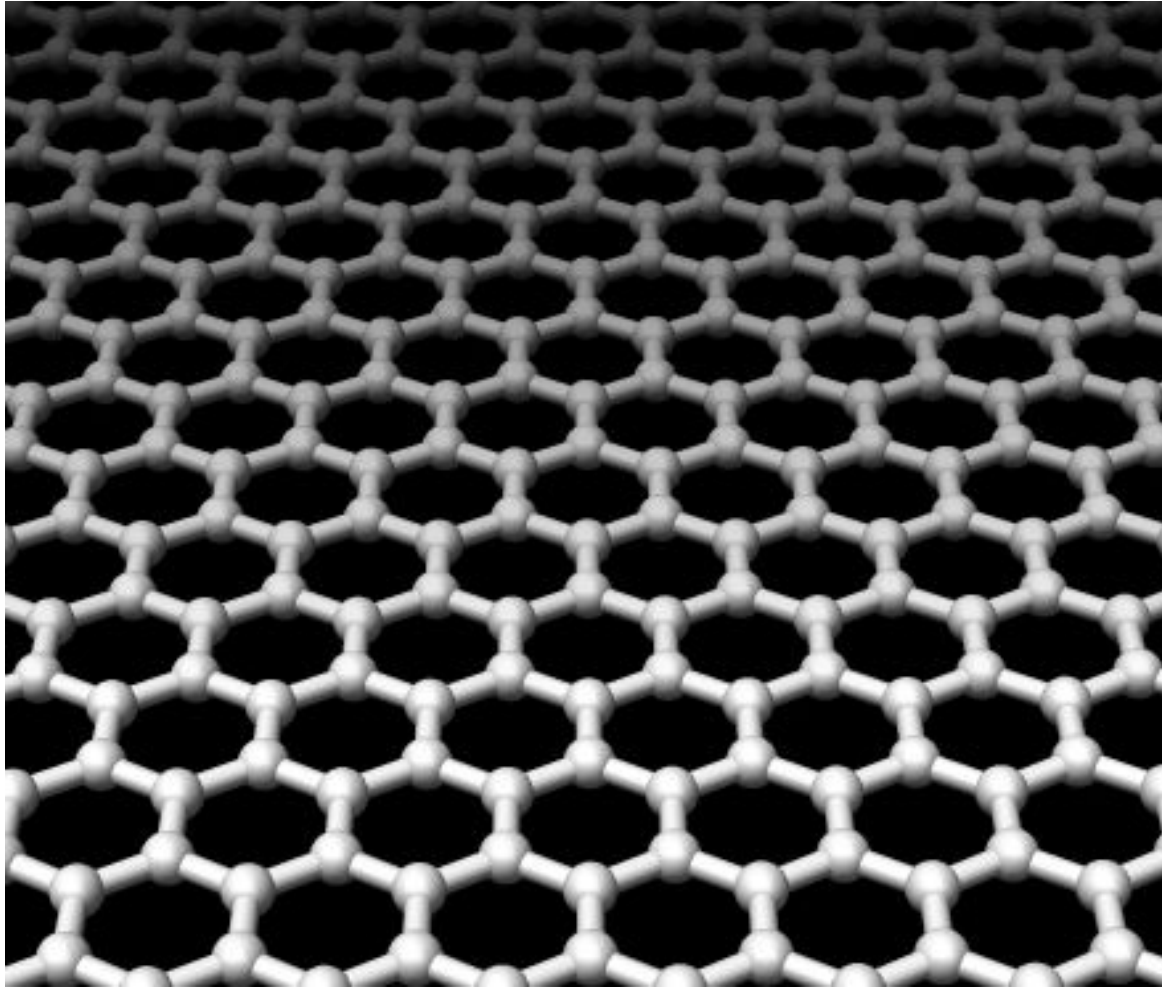


β -B₁₀₆ (R-3m)

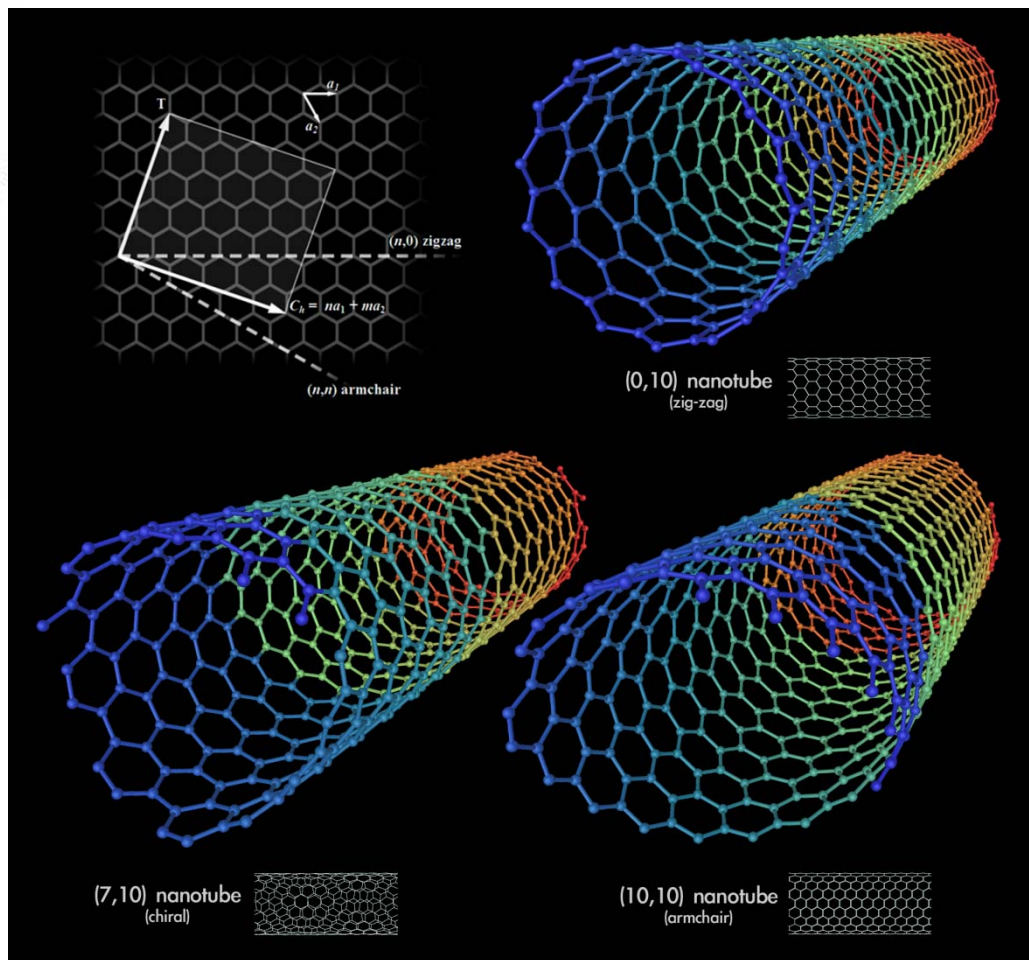
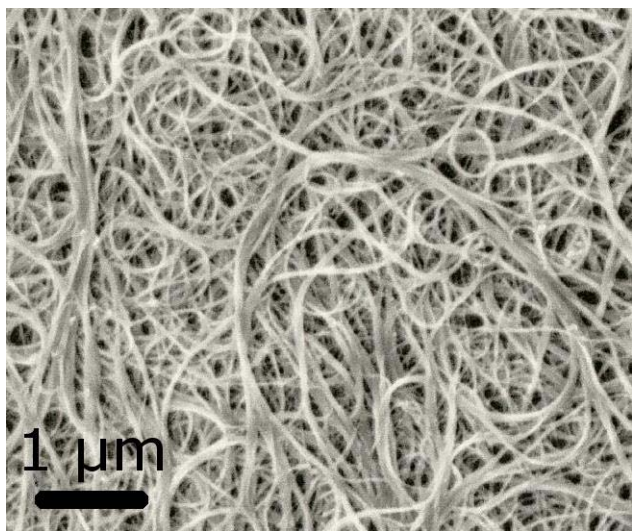
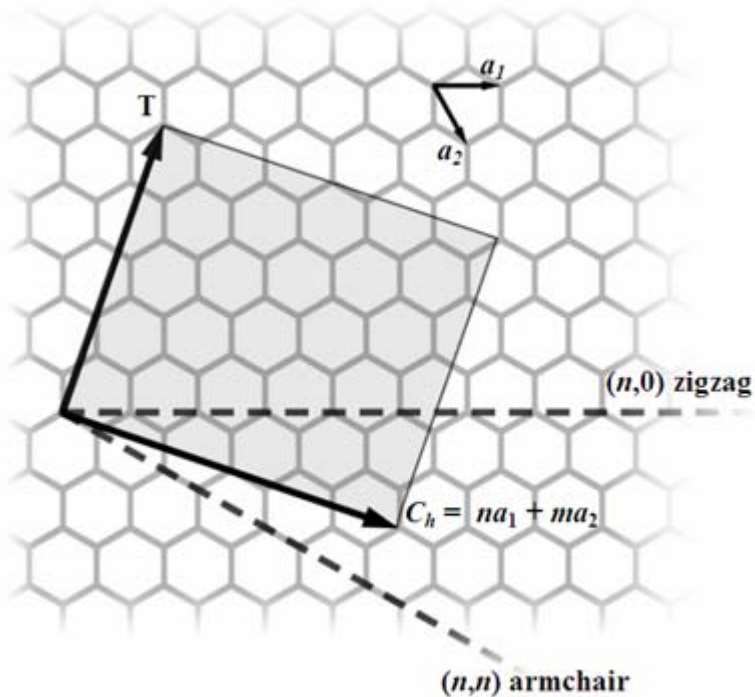


γ -B₂₈ (Pnnm)

Графен (двумерный кристалл)

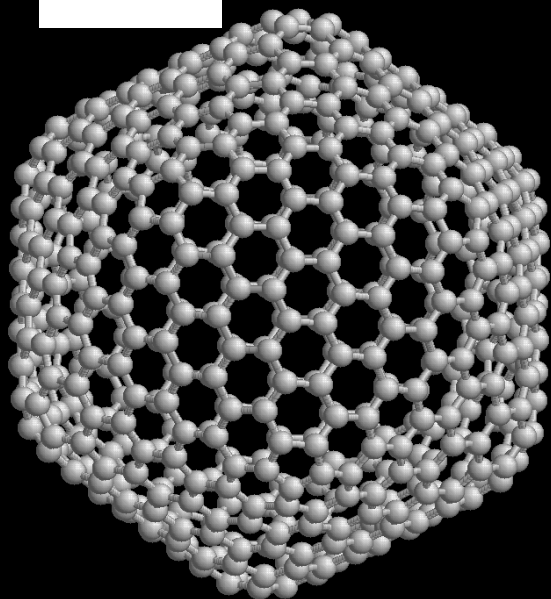


Углеродные нанотрубки

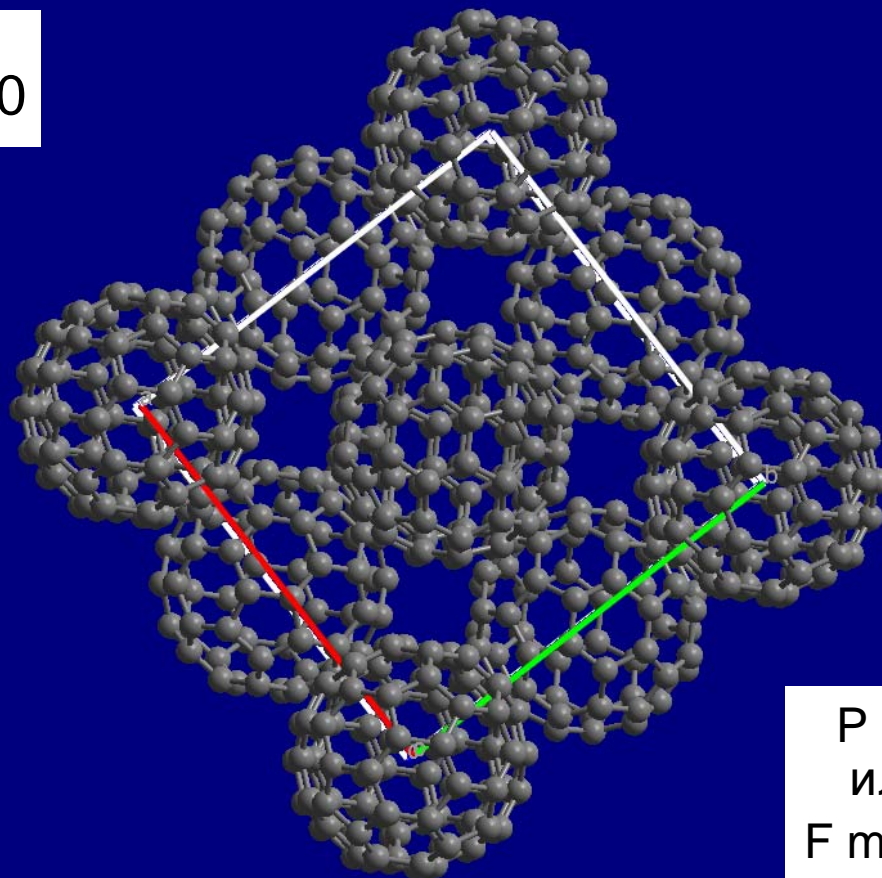


ФУЛЛЕРЕНЫ

C_{540}



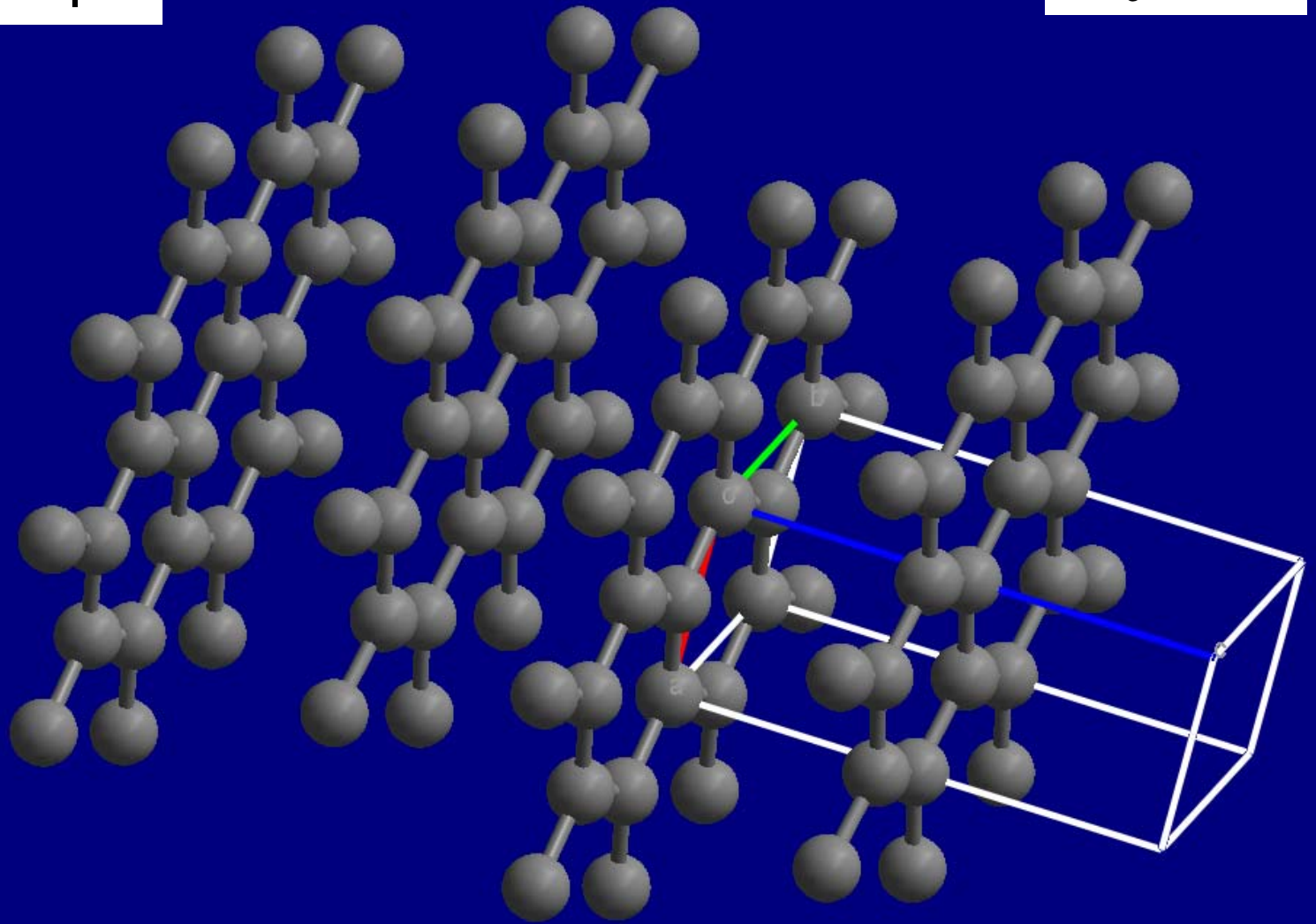
C_{60}



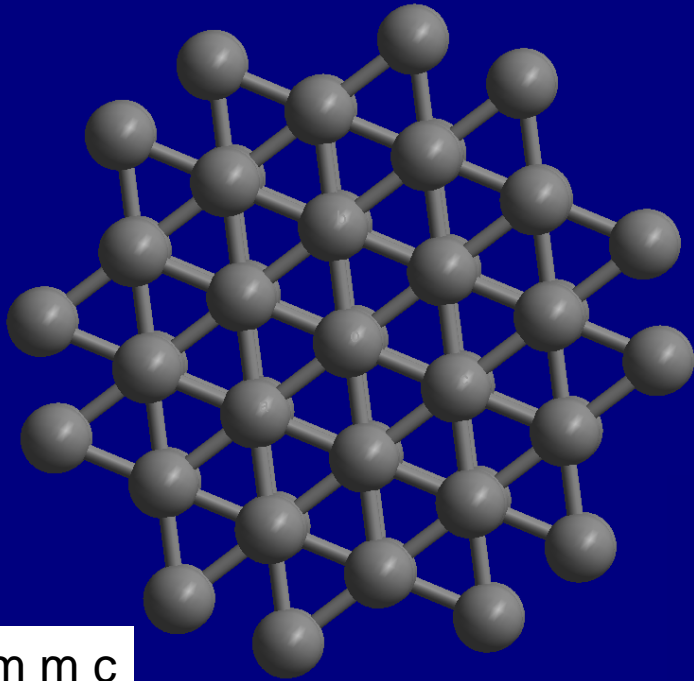
Р а 3
или
F m 3 m

С, графит

$P 6_3 / m m c$

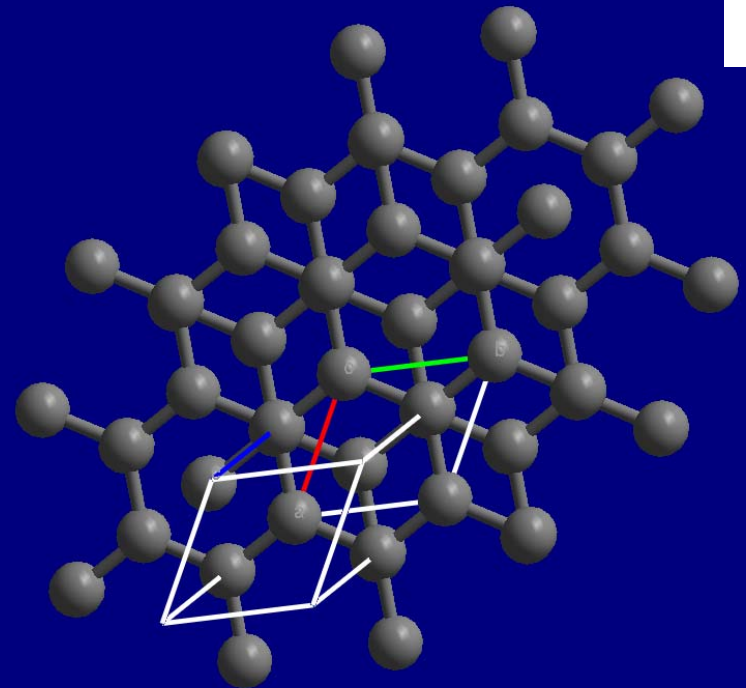


С, графит, гексагональный



$P 6_3 / m m c$

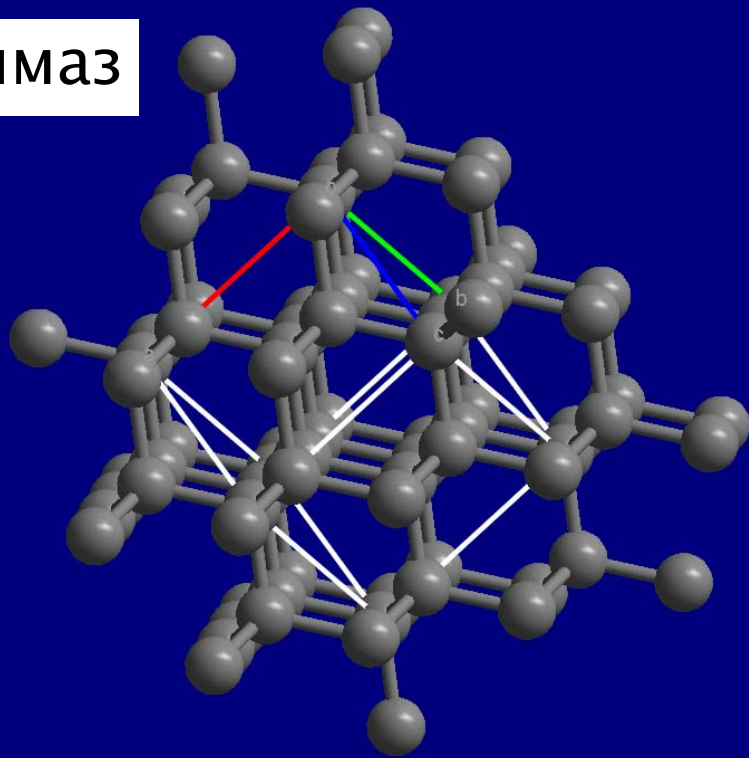
Различаются укладкой
графеновых слоев



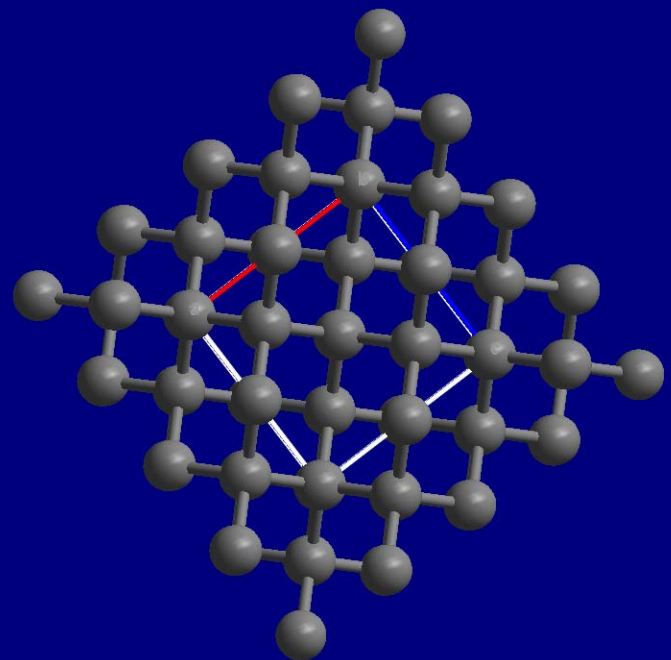
$R 3 m$

С, графит, ромбоэдрический

С, алмаз



$F d \bar{3} m$



Эволюционные переходы

Миг

Маг

Май

Чай

Час

Муха

Мура

Фура

Фора

Кора

Корт

Корн

Коан

Клан

Клон

Слон

Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition

José Fayos

Departamento de Cristalografía, Instituto Rocasolano (CSIC), Serrano 119, Madrid-28006, Spain

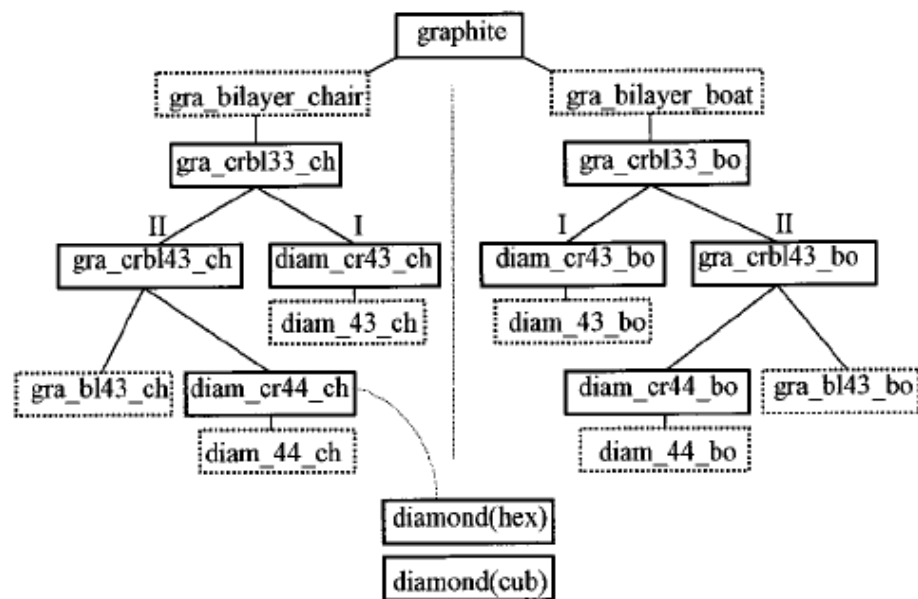


FIG. 1. A genealogical tree representing the proposed phases between graphite and diamond. Continuous squares are for crystalline phases, while discontinuous are for non crystalline clusters. The connecting lines represent possible transitions.

Структурный переход от графита к алмазу

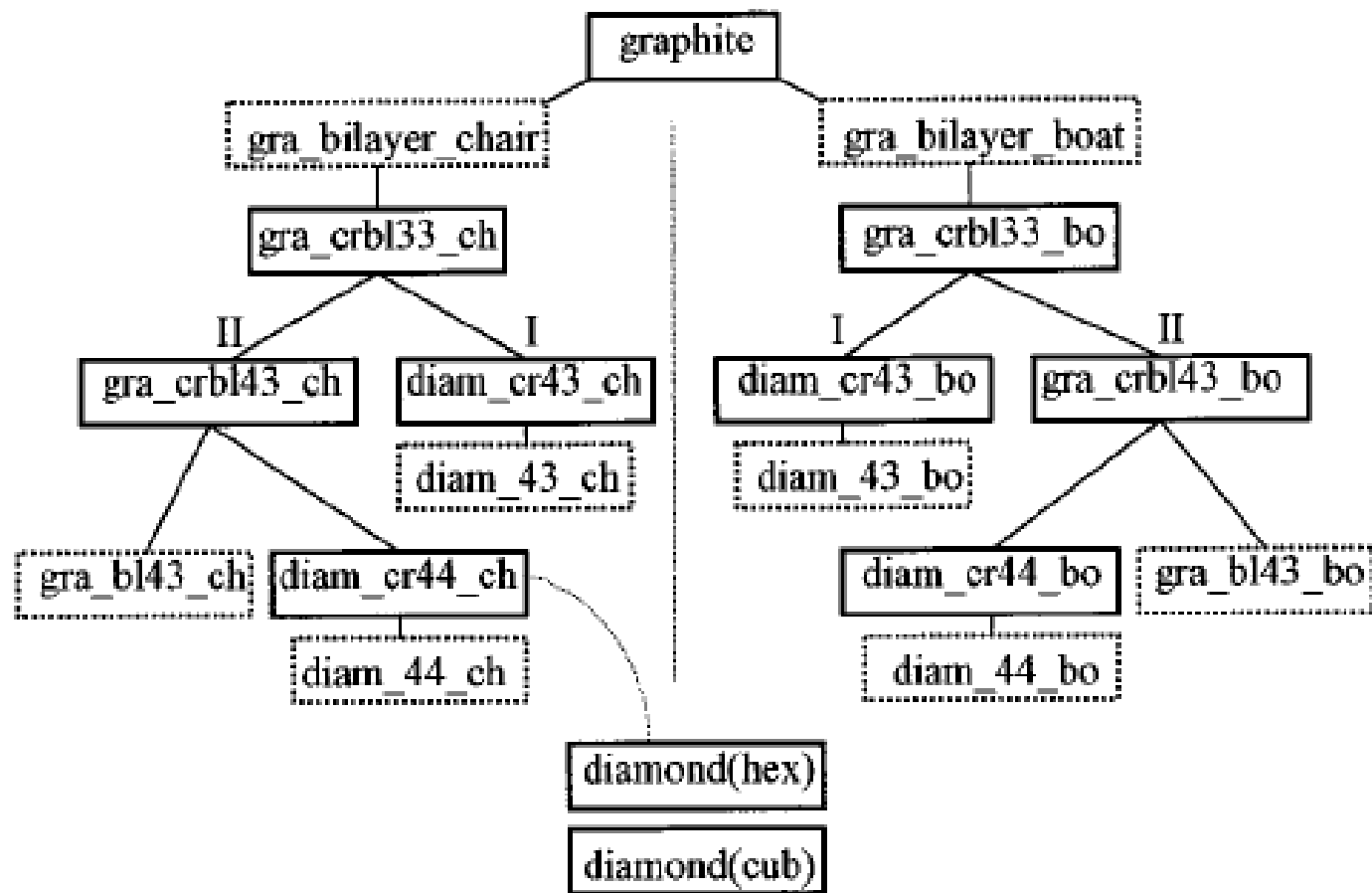


FIG. 1. A genealogical tree representing the proposed phases between graphite and diamond. Continuous squares are for crystalline phases, while discontinuous are for non crystalline clusters. The connecting lines represent possible transitions.

Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition

José Fayos

Phase	Space group	Unit cell	Dens	<i>m</i>	<i>sym</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>m</i>	<i>sym</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
graphite	<i>P6₃mc</i>	2461	—	6.708	2.267	2 <i>a</i>	3 <i>m</i> .	0	0	0	2 <i>b</i>	3 <i>m</i> .	1/3	2/3	0.0050
gra_crbl33_ch	<i>Cmma</i>	4.575	5.304	5.635	2.334	8 <i>m</i>	<i>m</i> .	0	0.1104	0.2371	8 <i>l</i>	..2	1/4	0	0.1275
gra_crbl33_bo	<i>Cmmm</i>	4.525	5.334	5.925	2.222	8 <i>n</i>	<i>m</i> .	0	0.1382	0.2303	8 <i>m</i>	..2	1/4	0	0.1230
gra_crbl43_ch	<i>Pcca</i>	4.700	5.978	4.448	2.554	8 <i>f</i>	1	0.3613	0.2469	0.1589	8 <i>f</i>	1	0.1614	0.1297	0.3357
gra_crbl43_bo	<i>Pban</i>	4.048	4.885	6.495	2.484	8 <i>m</i>	1	0.0460	0.1352	0.2528	8 <i>m</i>	1	0.3379	0.1653	0.1417
diam_cr43_ch	<i>Cmma</i>	4.964	5.163	4.387	2.839	8 <i>m</i>	<i>m</i> .	0	0.0855	0.3443	8 <i>l</i>	..2	1/4	0	0.1699
diam_cr43_bo	<i>Cmmm</i>	4.870	5.565	4.406	2.673	8 <i>n</i>	<i>m</i> .	0	0.1420	0.3260	8 <i>m</i>	..2	1/4	0	0.1704
diam_cr44_bo	<i>Pban</i>	4.127	4.937	4.819	3.250	8 <i>m</i>	1	0.0257	0.1387	0.3376	8 <i>m</i>	1	0.3312	0.1644	0.1871
diam_cr44_ch	<i>Ia-3</i>	4.591	—	—	3.297	16 <i>c</i>	.3.	0.1625	0.1625	0.1625					
diam_cr44_ch*	<i>Ia-3</i>	4.261	—	—	4.124	16 <i>c</i>	.3.	0.1567	0.1567	0.1567					
BC-8	<i>Ia-3</i>	4.293	—	—	4.03	16 <i>c</i>	.3.	0.1464	0.1464	0.1464					
supercubane	<i>Im-3</i>	4.28	—	—	4.1	16 <i>f</i>	.3.	0.1666	0.1666	0.1666					
diamond (hex)	<i>P6₃/mmc</i>	2.52	—	4.12	3.521	4 <i>f</i>	3 <i>m</i> .	1/3	2/3	0.0625					
diamond (cub)	<i>Fd-3m</i>	3.567	—	—	3.516	8 <i>a</i>	-43 <i>m</i>	0	0	0					

Структурный переход от графита к алмазу

Phase	Space group
<i>graphite</i>	<i>P6₃mc</i>
gra_crbl33_ch	<i>Cmma</i>
gra_crbl33_bo	<i>Cmmm</i>
gra_crbl43_ch	<i>Pcca</i>
gra_crbl43_bo	<i>Pban</i>
diam_cr43_ch	<i>Cmma</i>
diam_cr43_bo	<i>Cmmm</i>
diam_cr44_bo	<i>Pban</i>
diam_cr44_ch	<i>Ia-3</i>
diam_cr44_ch*	<i>Ia-3</i>
BC-8	<i>Ia-3</i>
supercubane	<i>Im-3</i>
diamond (hex)	<i>P6₃/mmc</i>
diamond (cub)	<i>Fd-3m</i>

Demo

- C_C_1 (C m m a)
- C_C_3 (P c c a)
- C_C_7 (P b a n)
- C_C_9 (I a -3)
- C_C_11 (P $6_3/m m c$, “гексагональный алмаз”)

- Графит → алмаз

$P > 15$ ГПа,
1600 – 2500 К

- Графит →
моноклинный С

$P > 14$ ГПа,
комнатная Т

тверже алмаза,
полупроводник

Superhard Monoclinic Polymorph of Carbon

Quan Li,¹ Yanming Ma,^{1,*} Artem R. Oganov,^{2,3,†} Hongbo Wang,¹ Hui Wang,¹ Ying Xu,¹
Tian Cui,¹ Ho-Kwang Mao,^{4,‡} and Guangtian Zou¹

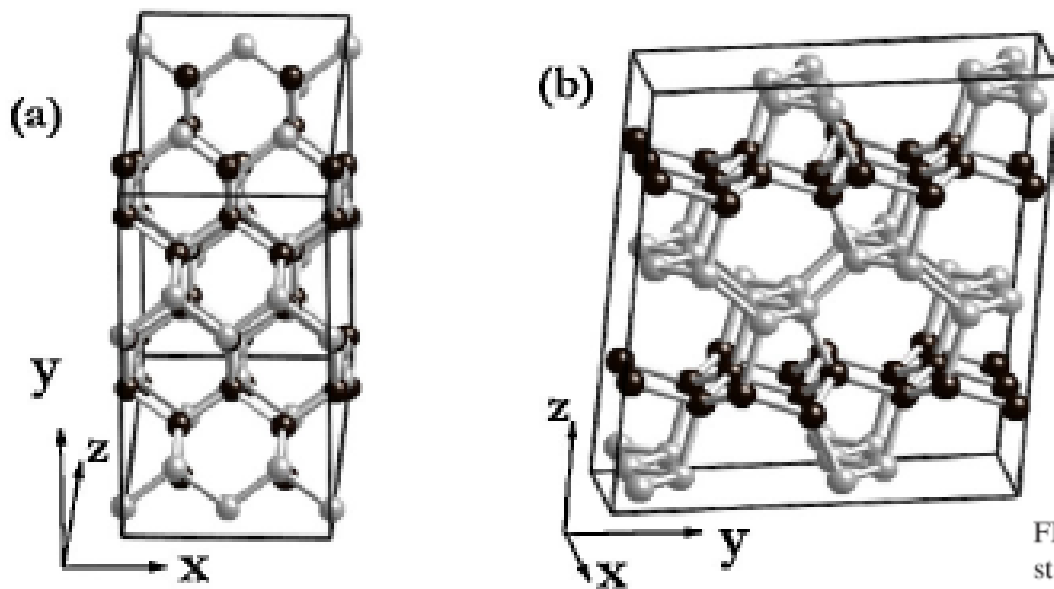
¹State Key Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

²Department of Geosciences and New York Center for Computational Science, Stony Brook University,
Stony Brook, New York 11794, USA

³Department of Geology, Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

⁴Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, D.C. 20015-1305, USA

(Received 30 December 2008; published 29 April 2009)



$C 2 / m$

$a = 9.089 \text{ \AA}$

$b = 2.496 \text{ \AA}$

$c = 4.104 \text{ \AA}$

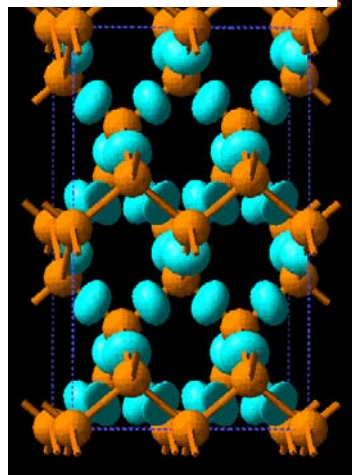
$\beta = 96.96$

FIG. 1 (color online). (a),(b) Polyhedral views of the crystal structure of *M*-carbon. The gray (black) spheres represent the different warped layers. At zero pressure, lattice parameters of *M*-carbon are $a = 9.089 \text{ \AA}$, $b = 2.496 \text{ \AA}$, $c = 4.104 \text{ \AA}$, and $\beta = 96.96^\circ$ with four inequivalent crystallographic sites, occupying the $4i$ (0.4428, 0.5, 0.1206), (0.4419, 0, 0.3467), (0.2858, 0.5, 0.9406), and (0.2715, 0, 0.4149) positions, respectively.

Изменения структуры Si под давлением

- Si (I), $F d 3 m$ (тип алмаза), sp^3 -гибрид., 4 связи, к.ч. 4
 - Si-II, $I 4_1/a m d$, sp^2 -гибрид., 3 связи, к.ч. 6
 - Si-XI, $I m m a$, sp^2 -гибрид., 3 связи, к.ч. 6
 - Si-V, $P 6/m m m$, sp -гибрид., 2 связи, к.ч. 8
 - Si-VI, $C m c a$, sp -гибрид., 2 связи, к.ч. 8
 - Si-VII, $P 6_3/m m c$ (г.п.у.), 0 направленных связей, к.ч. 12
 - Si-X, $F m 3 m$ (к.п.у.), 0 направленных связей, к.ч. 12
-
- 11 ГПа
- 13 ГПа
- 16 ГПа
- 38 ГПа
- 42 ГПа
- 79 ГПа

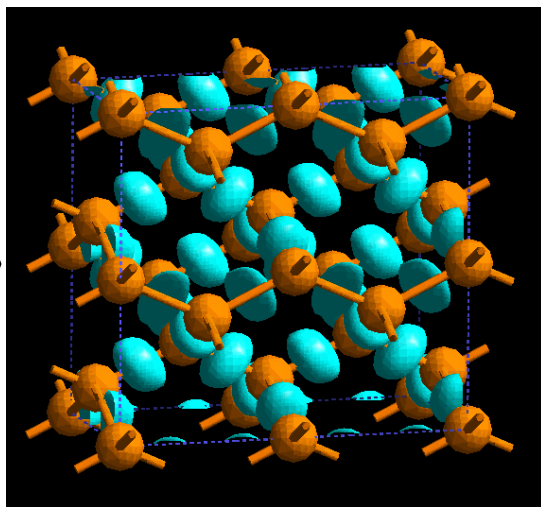
Si-I,
тип алмаза



11



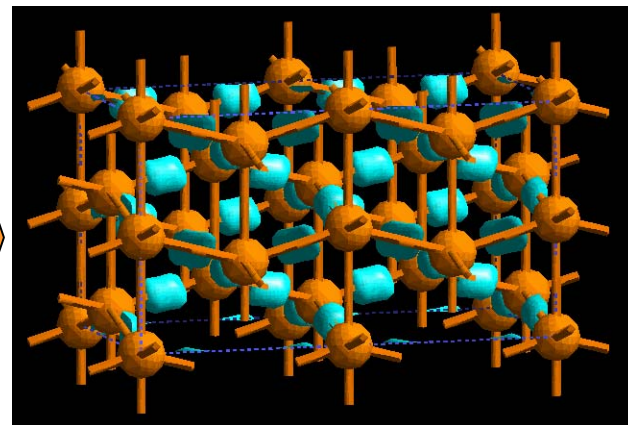
Si-II



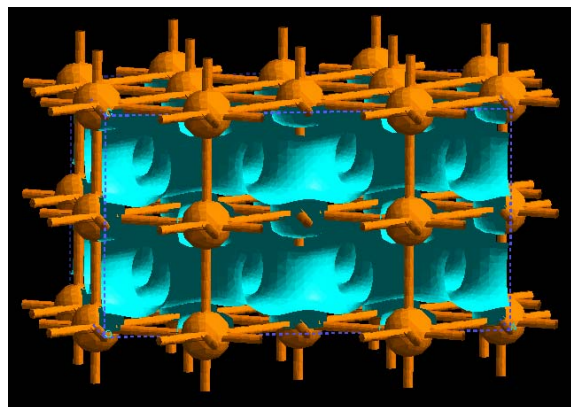
13



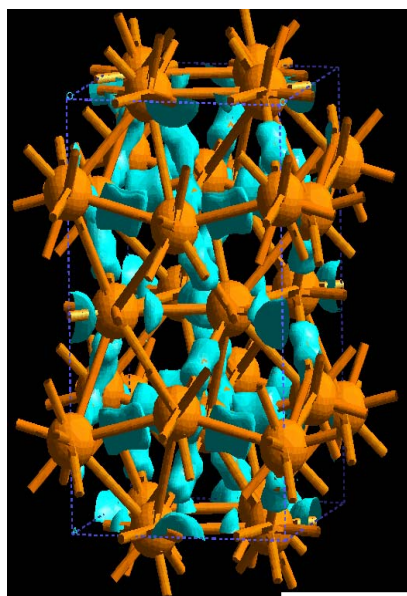
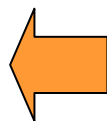
Si-XI



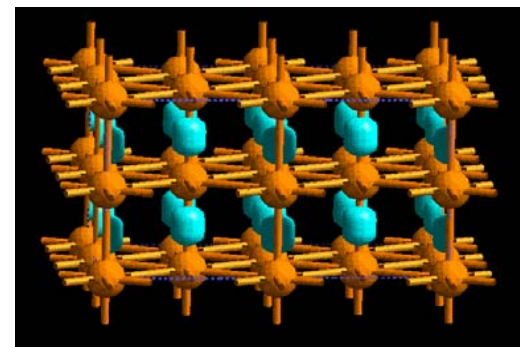
16



42



38



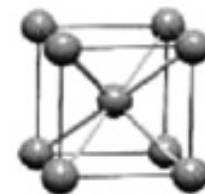
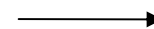
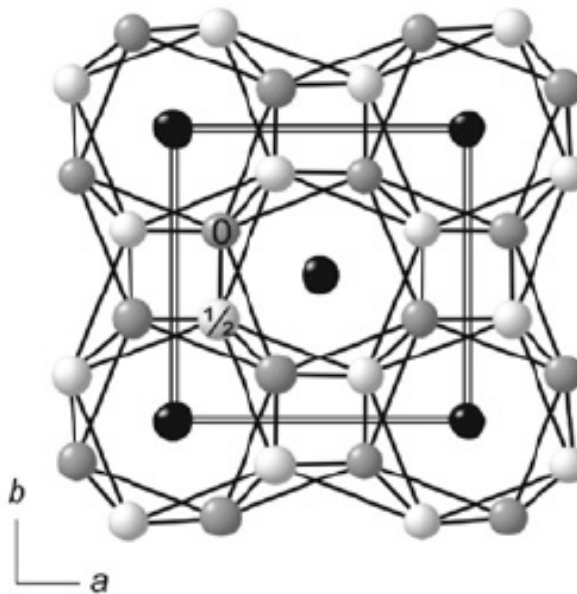
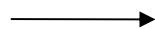
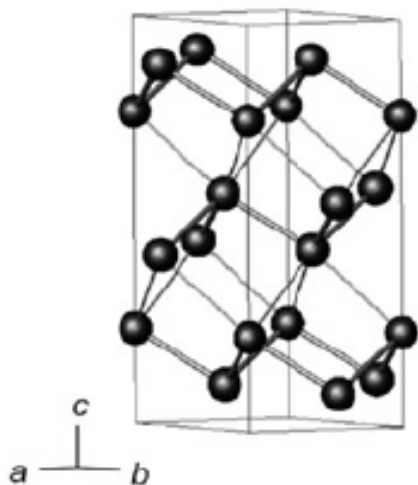
Si-VII,
тип Mg (г.п.у.)

Si-VI

Si-V

Кристаллические структуры элементов V группы

As	$hR2$	25 →	$sc, cP1$	48 →	monocl. h-g	97 →	bcc < 122 ГПа
Sb	$hR2$	8.0 →	monocl. h-g	8.6 →	tetr. h-g	28 →	bcc < 65 ГПа
Bi	$hR2$	2.5 →	$mC4$	2.7 →	tetr. h-g → oC16 (>210°C)	7.7 →	bcc < 220 ГПа



Кристаллические структуры элементов V группы

As	$hR2$	25 →	$sc, cP1$	48 →	monocl. h-g	97 →	bcc < 122 ГПа
Sb	$hR2$	8.0 →	monocl. h-g	8.6 →	tetr. h-g	28 →	bcc < 65 ГПа
Bi	$hR2$	2.5 →	$mC4$	2.7 →	tetr. h-g → oC16 (>210°C)	7.7 →	bcc < 220 ГПа

As-тип → Прим. куб. → Гость-хозяин → ОЦК
 К.ч. 3 6 хозяин: 9 8+6
 или $mC4$ в Bi гость: 10
 7

Увеличение коорд. числа и плотности упаковки

С ростом давления электроны перераспределяются с р-орбиталей на d-орбитали, растет к.ч., но при этом снижается направленность связей и возникают металлические свойства

Структуры металлов

Структуры металлов с плотнейшими и плотными упаковками

К.п.у. (Fm3m) Структурный тип Cu	Г.п.у. (F6 ₃ /mmc) Структурный тип Mg	О.ц.к. (Im3m) Структурный тип α-Fe
Cu, Au, Ag, Pt, γ-Fe, Ca, Sr, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Al, Pb, Ce, Ac, Th, Yb	Mg, Be, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Te, Re, Ru, Os, Co, Tl, Pm, Gd, Tb, Ho, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Am, Cm, Zn, Cd	α-Fe, Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Ra, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Eu

Структуры металлов, отличные от г.п.у., к.п.у., о.ц.к

- Hg, Sb, Bi: R -3 m
- Po: P m -3 m
- Sn: I 4₁ / a m d (белое), F d -3 m (серое)
- Ga: C m c a
- In: I 4 / m m m
- Mn: I 4 -3 m, 4 неэквивалентных Mn
- Pr, Nd: 4-слойная упаковка АВАС
- Sm: 9-слойная упаковка
- U: C m c m
- Pu: C 2 / m

Полиморфизм металлов

Железо

α -Fe:	ОЦК,	$t < 906 \text{ }^\circ\text{C}$, $t > 1401 \text{ }^\circ\text{C}$
γ -Fe:	ГЦК,	$906 \text{ }^\circ\text{C} < t < 1401 \text{ }^\circ\text{C}$
β -Fe:	ГПУ	высокое давление

Олово

β -Sn:	$t > 14 \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho = 7.31 \text{ г/см}^3$
α -Sn:	$t < 14 \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho = 5.75 \text{ г/см}^3$

Оловянная чума: индукционный период, роль затравки, в т.ч. не только Sn, но и InSb (инфицирование), память после «выздоровления»

Таблица Менделеева: Кристаллические структуры элементов при нормальном давлении

Х
плотно-
упакованные
структуры:

bcc (оцк)
hcp (гпу)
fcc (гцк)

О

«неплотные»
структуры

P = 0 GPa

H																		He
X																		X
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
X	X											O	O	O	O	O	X	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
X	X											X	O	O	O	O	X	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	O	O	—	—	
Fr	Ra	Ac																
—	X	X																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			X	O	O	O	O	X	X	X	X	X	—	—	—	—		

Young, Phase diagrams of the elements 1991

Таблица Менделеева: Кристаллические структуры элементов при повышенном давлении

X
плотно-
упакованные
структуры:

bcc (оцк)
hcp (гпу)
fcc (гцк)

O

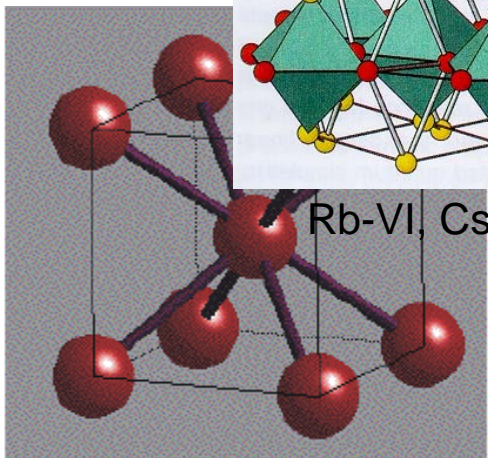
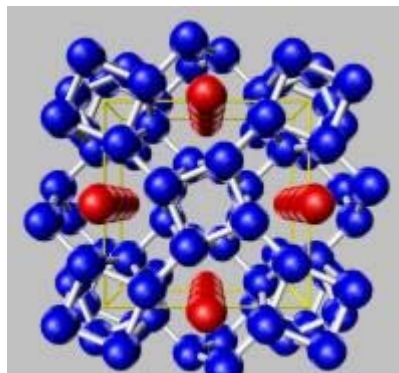
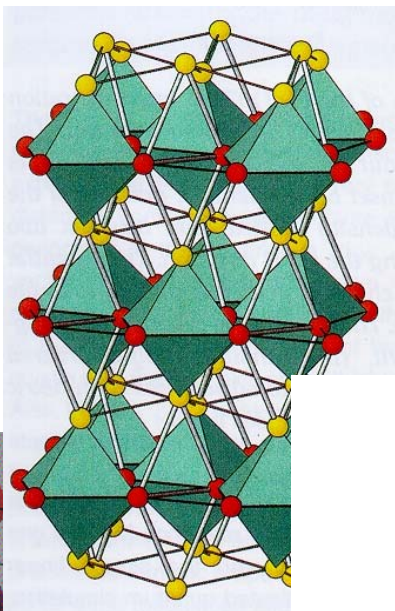
«неплотные»
структуры

**P = 100 GPa
- 200GPa**

H																		He
X																		X
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
O	X											O	O	O	O	O	X	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
O	X											X	X	X	O	O	X	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
O	O	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
O	O	X	O	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
O	O	X	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-	
Fr	Ra	Ac																
-	-	-																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			O	O	O	-	O	O	X	X	X	X	X	X	X	X		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			O	O	O	O	O	O	O	O	O	-	-	-	-	-		

Щелочные металлы (элементы первой группы)

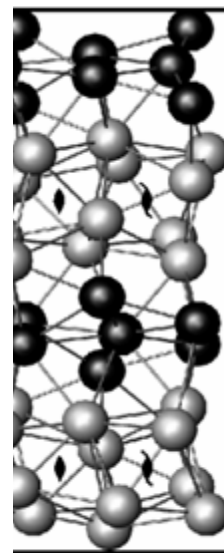
Li
Na
K
Rb
Cs



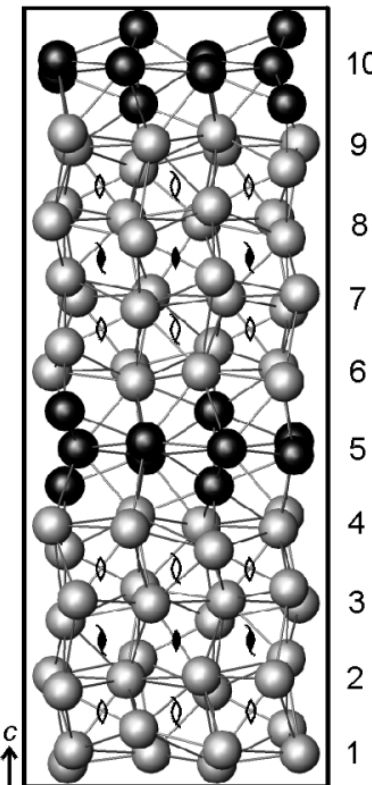
Rb-VI, Cs-V

BCC Body-Centred Cubic

Ambient pressure



Rb-III



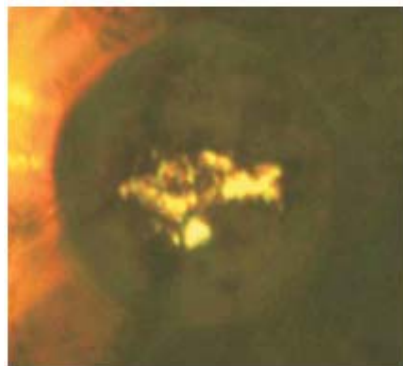
Cs-III

Высокое давление

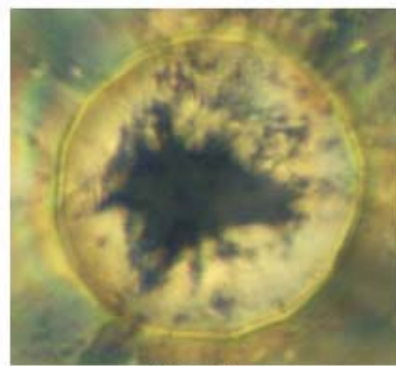
LETTERS

Transparent dense sodium

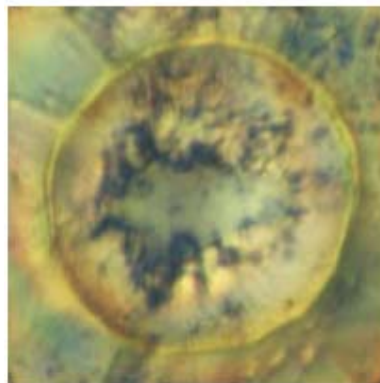
Yanming Ma^{1,2}, Mikhail Erements³, Artem R. Oganov^{2,4†}, Yu Xie¹, Ivan Trojan³, Sergey Medvedev³, Andriy O. Lyakhov^{2†}, Mario Valle⁵ & Vitali Prakapenka⁶



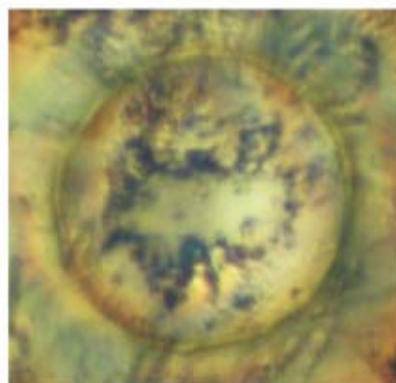
199 GPa



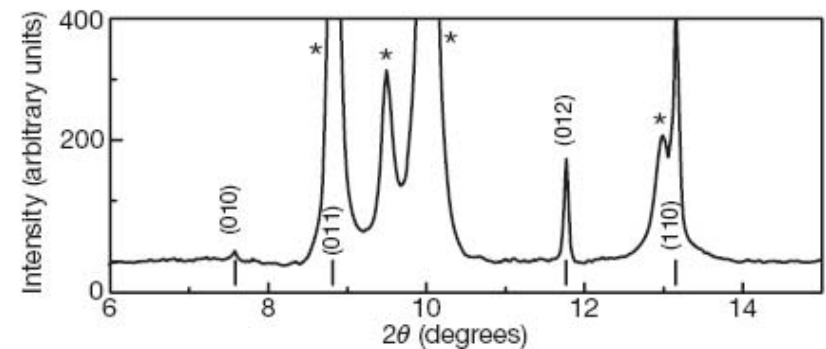
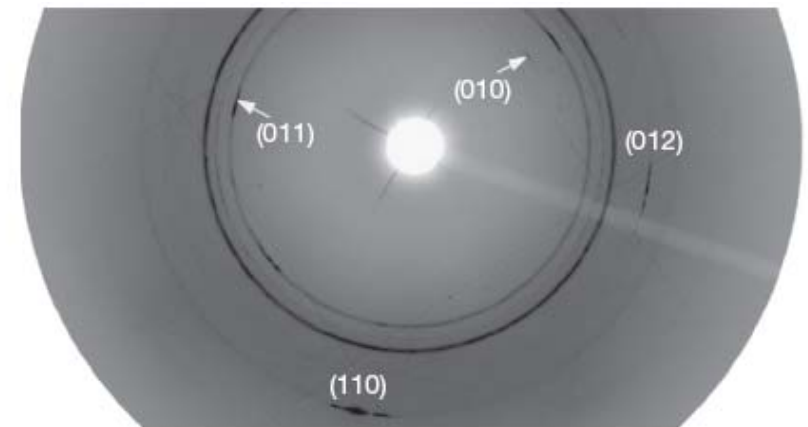
156 GPa

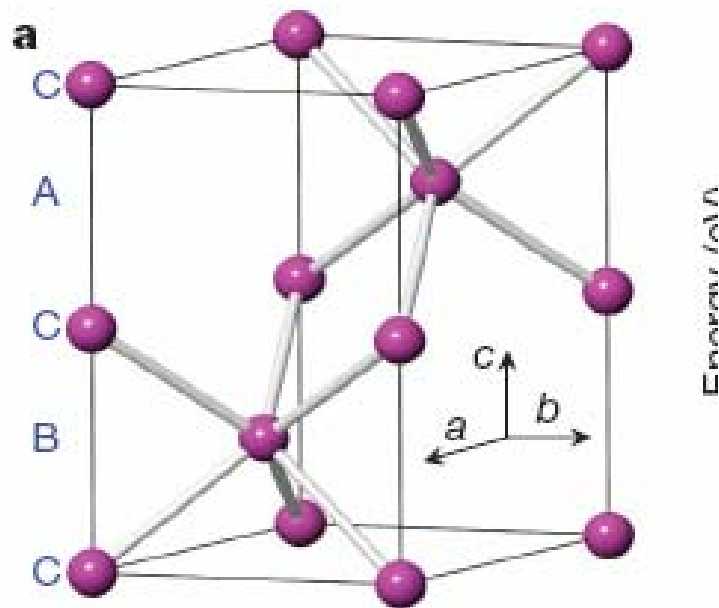


124 GPa



120 GPa





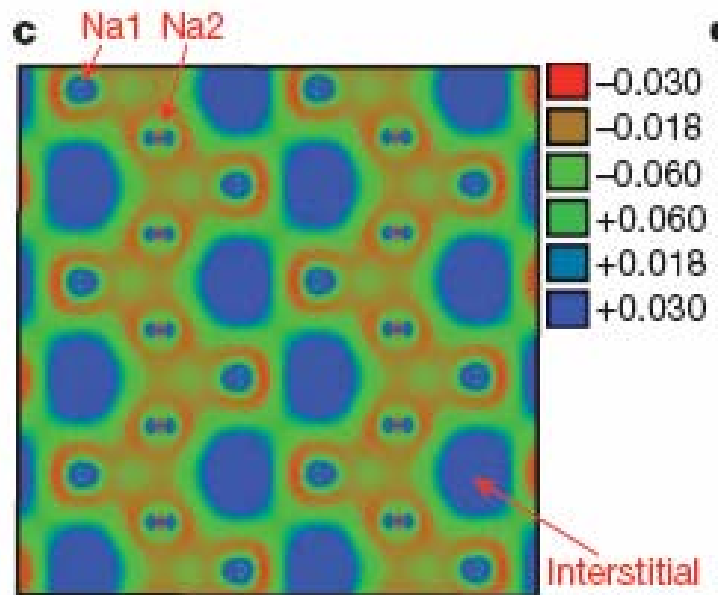
$P 6_3 / m m c$

$a = b = 2.784 \text{ \AA}$

$c = 3.873 \text{ \AA}$

Na1: (0.0, 0.0, 0.0)

Na2: (2/3, 1/3, 1/4)



Структуры щелочных металлов при повышении давления

Li	7.5	39	42			
	оцк	→ гцк	→ <i>hR1</i>	→ <i>cI 16</i>	< 50 ГПа	
Na	65	104	117	125	180	
	оцк	→ гцк	→ <i>cI 16</i>	→ <i>oP8</i>	→ h-g	→ <i>hP4 (?)</i> < 200 ГПа
K	11.6	20				
	оцк	→ гцк	→ <i>г-х</i>	< 60 ГПа		
Rb	7	13	17	20	48	
	оцк	→ гцк	→ <i>oC58</i>	→ <i>г-х</i>	→ <i>tI 4</i>	→ <i>oC16</i> < 70 ГПа
Cs	2.4	4.2	4.3	12	72	
	оцк	→ гцк	→ <i>oC84</i>	→ <i>tI 4</i>	→ <i>oC16</i>	→ гпу < 223 ГПа

CN

14

12

8-11

8

10,11

12

← Уменьшение к.ч.
s-d перенос электронов

Увеличение к.ч.

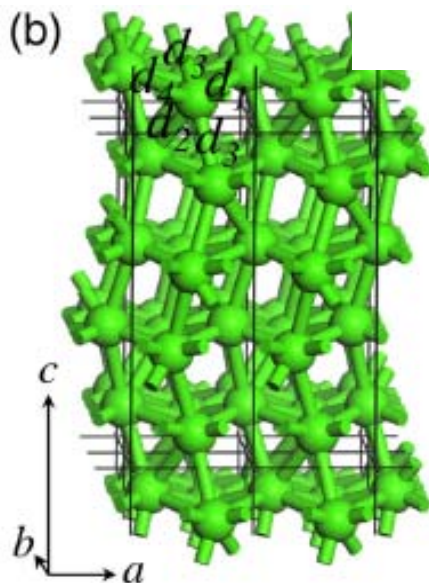
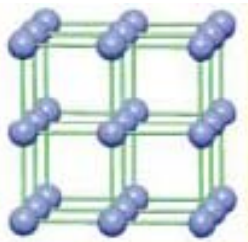
↓
Ионизация внутренних оболочек (?)

Структуры щелочно-земельных металлов при повышении давления

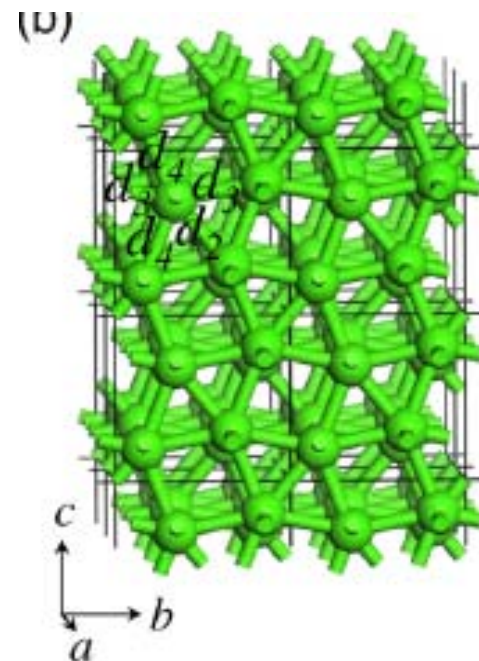
Ca	20 ГЦК	32 → оцк	113 → <i>cP1</i>	139 → <i>tP8</i>	→ <i>oC8</i> < 154 ГПа
Sr	3.5 ГЦК	27 → оцк	35 → β -Sn, <i>tI 4</i>	49 → <i>mI 12</i>	→ h-g < 117 ГПа
Ba		5.5 оцк	12 → гпу	45 → Г-х	→ гпу < 105 ГПа

Кальций

- Уменьшение к.ч. с ростом давления
- s-d перенос электрона



2008 - 2009



Для структур элементов IV, V, VI, и VII групп к.ч. и плотность упаковки увеличиваются с ростом давления, так что открытые ковалентные и молекулярные структуры превращаются в плотноупакованные металлические.

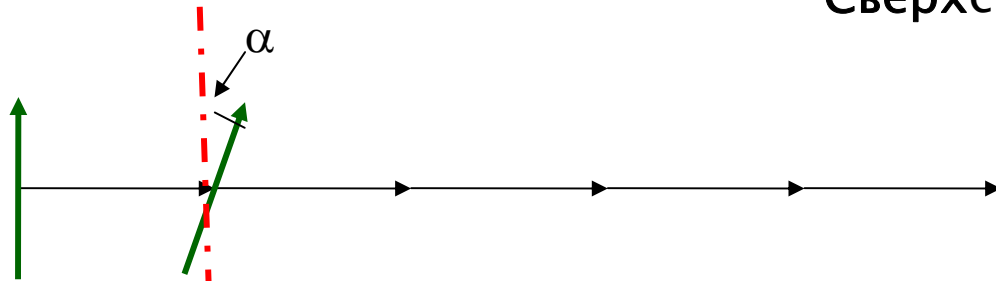
В качестве промежуточных между открытыми и плотноупакованными структурами образуются сложные структуры, в том числе - **несоразмерные**.

Для щелочных и щелочно-земельных элементов (группы I и II), «плотнейшая упаковка недостаточно плотная», т.е. из-за большой роли электронной структуры и ее изменения под давлением вместо плотноупакованных структур образуются сложные открытые, в том числе – **несоразмерные**, а металлы становятся полупроводниками и диэлектриками. Наблюдается уменьшение к.ч.

Несоразмерные структуры (общее понятие)

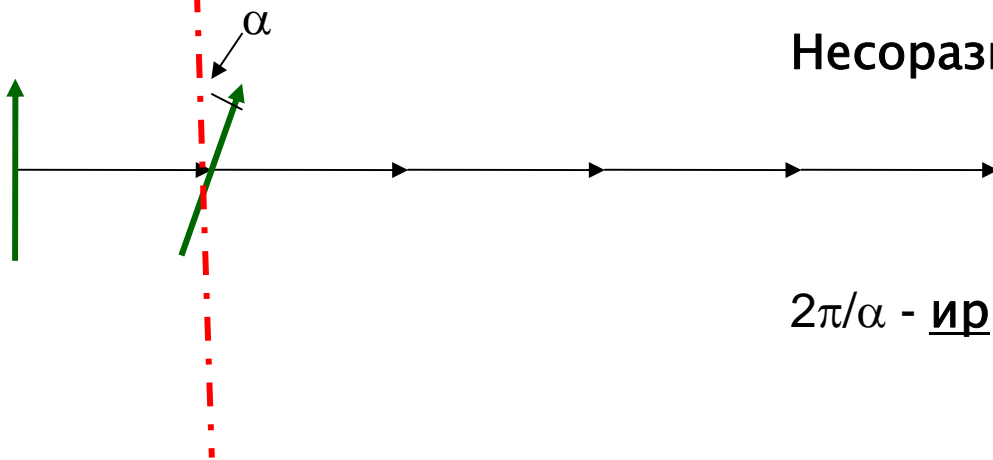
- Несоразмерно модулированные (занятость позиций, смещение)
- Несоразмерные типа «гость-хозяин»
- За счет вращения несферических молекул
- За счет наличия магнитного момента у атомов / радикалов

Сверхструктура ($t' = n t$)



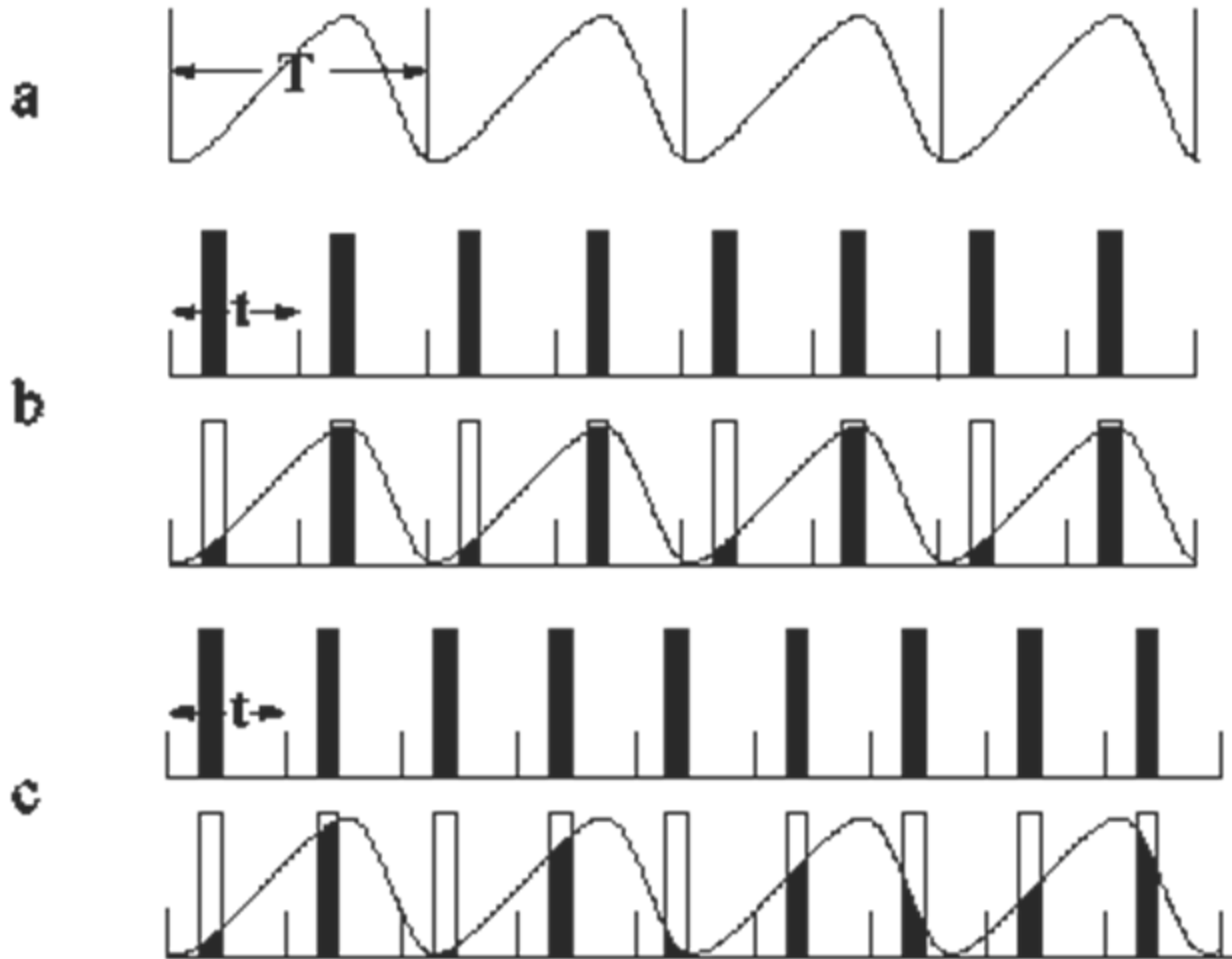
$2\pi/\alpha$ - рациональное число n

Несоразмерная структура

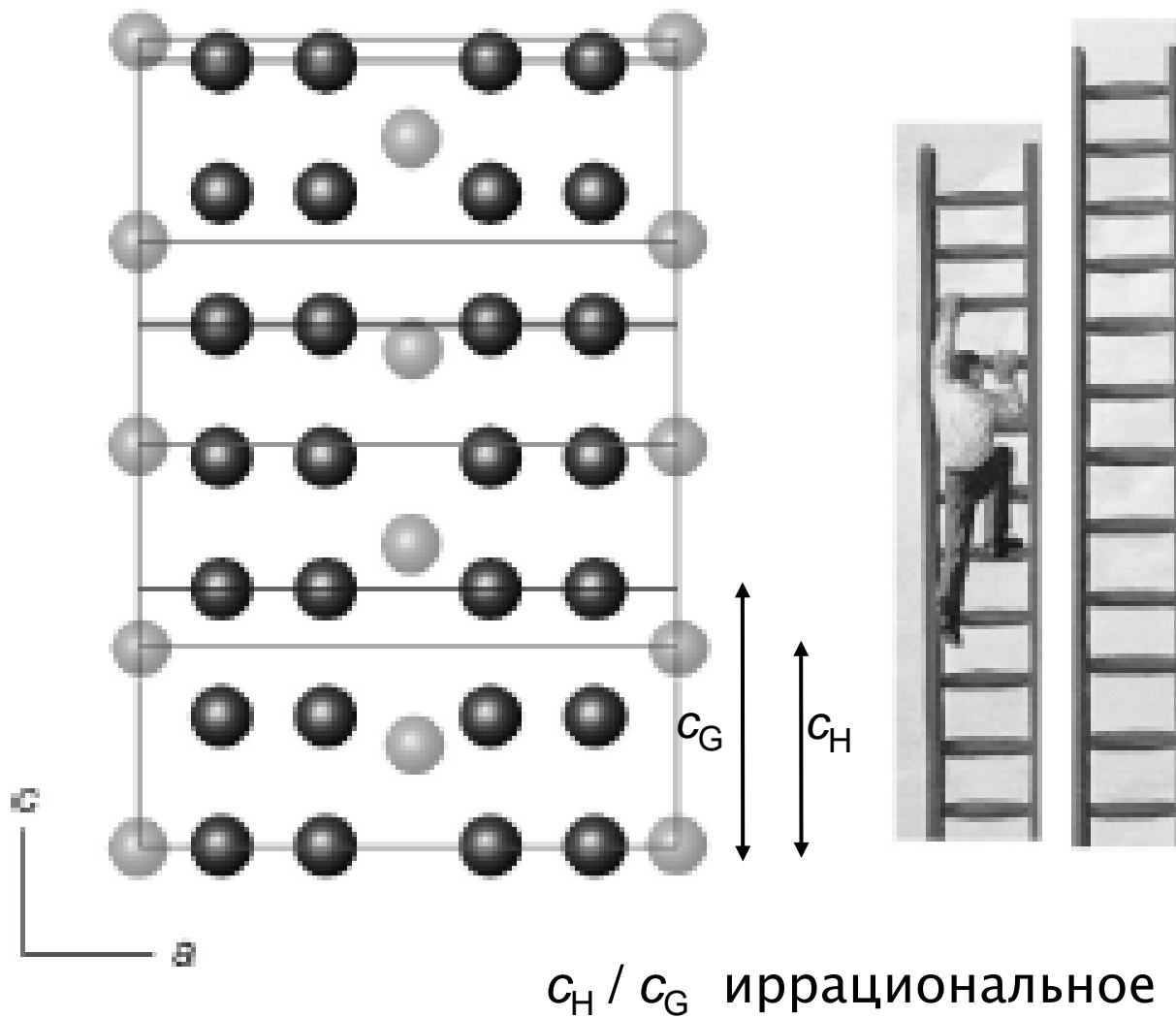


$2\pi/\alpha$ - иррациональное число

Соразмерное и несоразмерное модулирование занятости позиций



Понятие несоизмерных структур «гость – хозяин»:



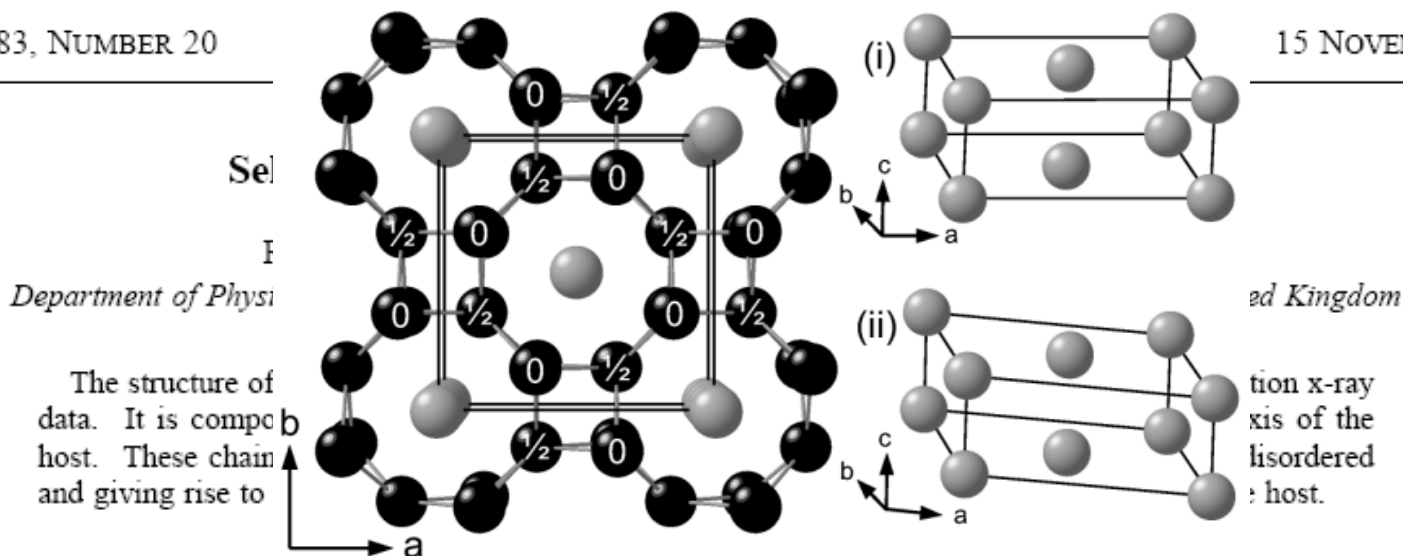
Несоразмерные фазы высокого давления элементов II группы

Ca	20	32	113	139	
	ГЦК	→ оЦК	→ <i>cP1</i>	→ <i>tP8</i>	→ <i>oC8</i> < 154 ГПа
Sr	3.5	27	35	49	
	ГЦК	→ оЦК	→ β -Sn, <i>tI 4</i>	→ <i>mI 12</i>	→ h-g < 117 ГПа
Ba		5.5	12	45	
		оЦК	→ гпу	→ Г-Х	→ гпу < 105 ГПа

10th Anniversary

VOLUME 83, NUMBER 20

15 NOVEMBER 1999



Несоразмерные структуры типа «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» ЭЛЕМЕНТОВ

IA IIA IIIB... IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

Na

K

Rb

Sr

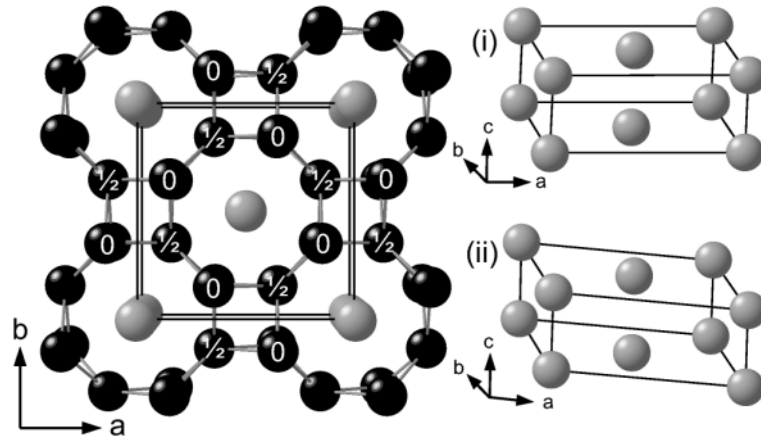
Ba

Sc

As

Sb

Bi



Na, K, Rb

[McMahon and Nelmes Z. Krist. 2004]

[McMahon and Nelmes Chem. Soc. Rev. 2006]

Несоразмерно модулированные структуры (2003-2007)

IA IIA IIIB...

IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

P

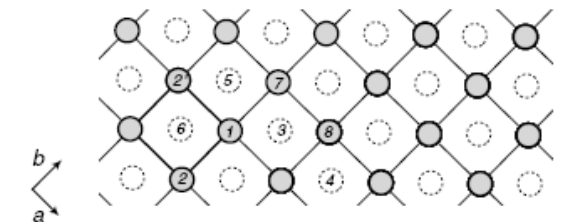
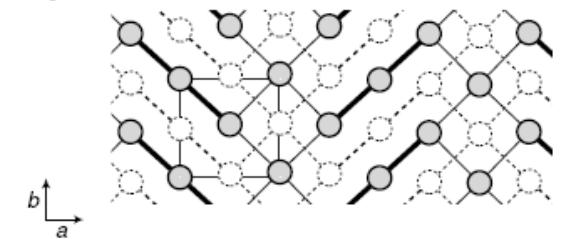
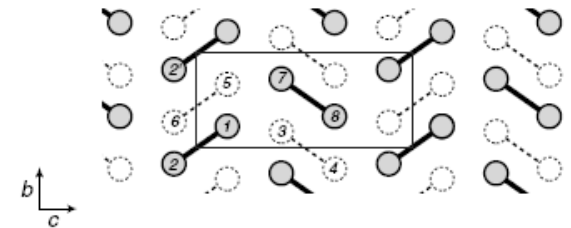
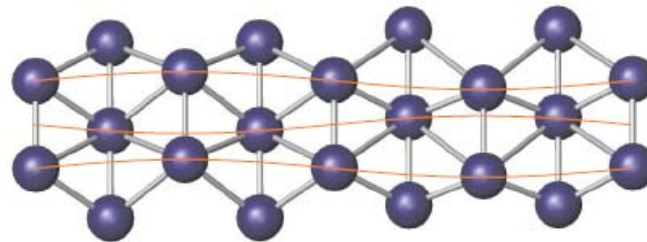
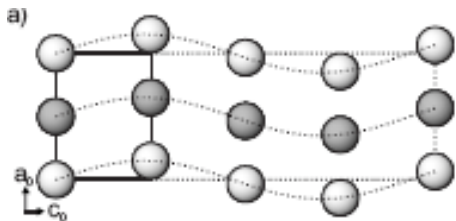
S

Se

Br

Te

I



Промежуточное состояние между молекулярными или цепочечными и моноатомными структурами

1. Несоразмерно модулированные структуры (2003-2007)

2. Несоразмерные структуры «гость-хозяин» (1999-2008)

IA IIA IIIB... IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

Na

P

S

K

Sc

As

Se

Br

Rb

Sr

Sb

Te

I

Ba

Bi

