

химфак МГУ, весна 2017

Строение кристаллических веществ
и материалов

Кристаллические структуры простых веществ.

II. Неметаллы (окончание)

Кристаллические структуры неметаллов

					H	He
	полимерные		молекулярные			
Be гпу	B	C	N	O	F	Ne
Al кпу	Si	P	S	Cl	Ar	
Ga искаж.	Ge	As	Se	Br	Kr	
In искаж. кпу	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Tl гпу	Pb кпу	Bi	Po	At	Rn	

«промежуточные»
элементы

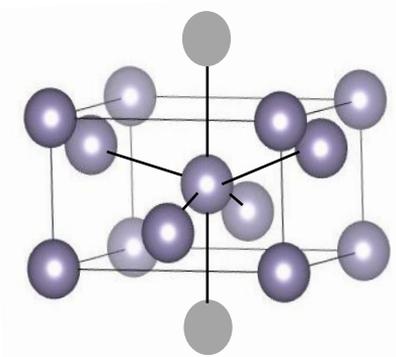
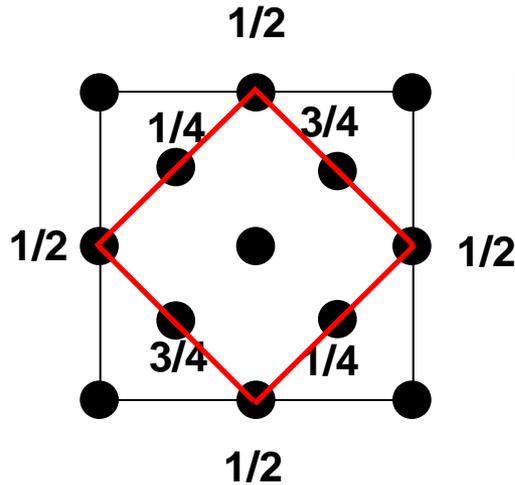
одноатомные

Кремний, германий, олово

Алмазоподобные
кубические модификации

X–X, Å ΔE, эВ

C	1.54	5.2	диэлектрик
Si	2.34	1.1	полупроводник
Ge	2.44	0.67	полупроводник
α–Sn	2.80	0.08	узкозонный полупроводник



**Si, $p > 120$ кбар,
Ge, $p > 110$ кбар –
тетрагональные, тип β –Sn,
металлич. проводимость**

β –Sn (белое олово, металл):

сжатие α –Sn вдоль c , Sn–Sn $3.02(\times 4) + 3.18(\times 2)$ Å

F d $\bar{3} m \rightarrow I 4_1/amd$

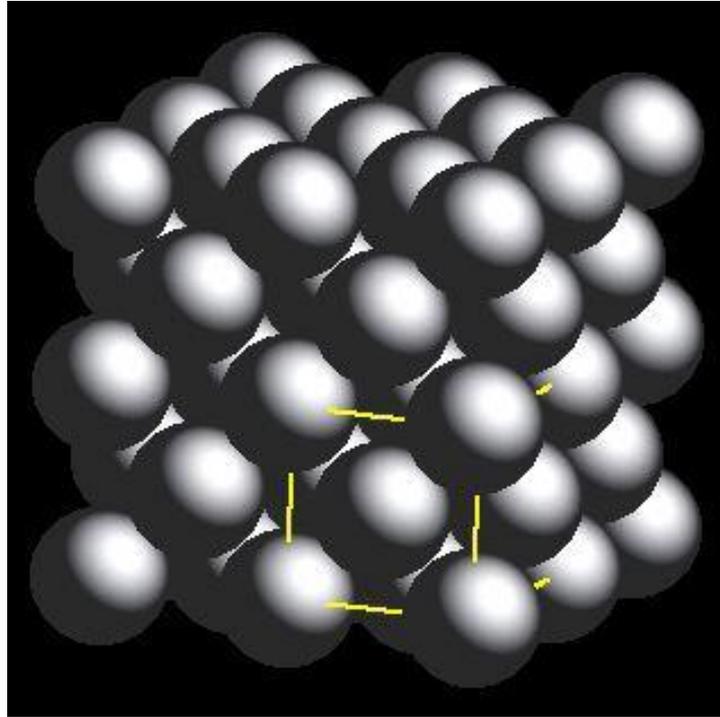
плотность: α –Sn 5.75 г/см³, β –Sn 7.31 г/см³

β –Sn метастабильно ниже 13 °C,

фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$: «оловянная чума»

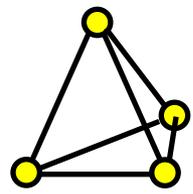
(автокаталитический процесс)

Pb: металл, ГЦК (КПУ)



Элемент	C гр.	Si	Ge	β -Sn	Pb
к.ч.	3(+2)	4	4	4+2	12
плотн. г/см ³	2.2	2.3	5.3	7.3	11.3
T _{пл} , °C	~4800	1415	938	232	327

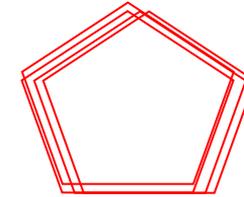
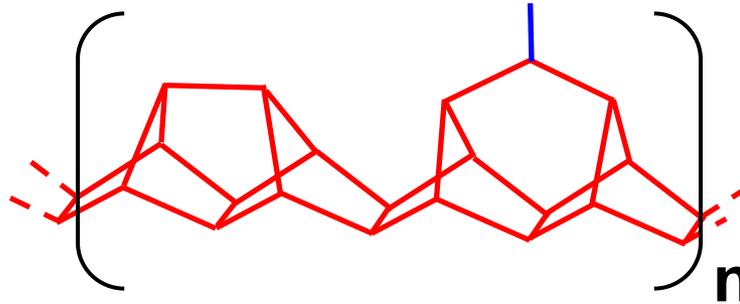
Фосфор



белый: метастабилен

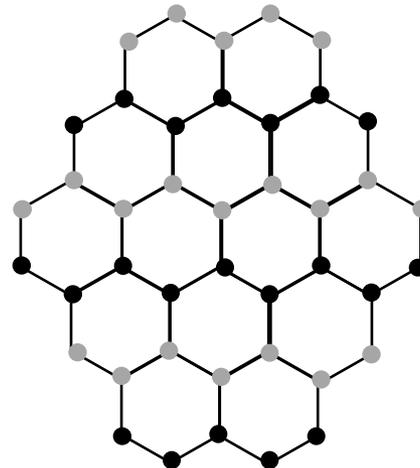
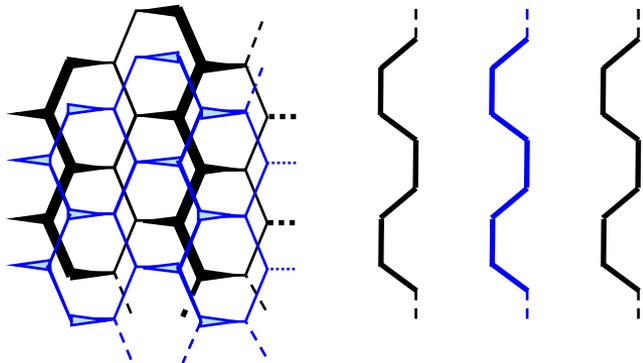
α -P₄ (RT) $I \bar{4}3m$ (α -Mn) ротационная фаза, β -P₄ $P \bar{1}$, упорядочен, мол-лы P₄ по искаженному ОЦК-мотиву (γ -Pu)

красный: стабилен, аморфный, фрагменты цепочек фиолетового фосфора



фиолетовый (фосфор Гитторфа): перекристаллизацией красного P из жидкого Pb или Vi; моноклинный, связанные скрещенные «трубки» ... - P₂ - P₈ - P₉ - P₂ -; **волокнистый** (2005 г.): триклинный, параллельные связанные «трубки» ... - P₂ - P₈ - P₉ - P₂ - ...

черный: стабилен, $Cmce$, $Z=8$, складчатые двойные слои ...ABAB... из «кресел» (2 проекции)

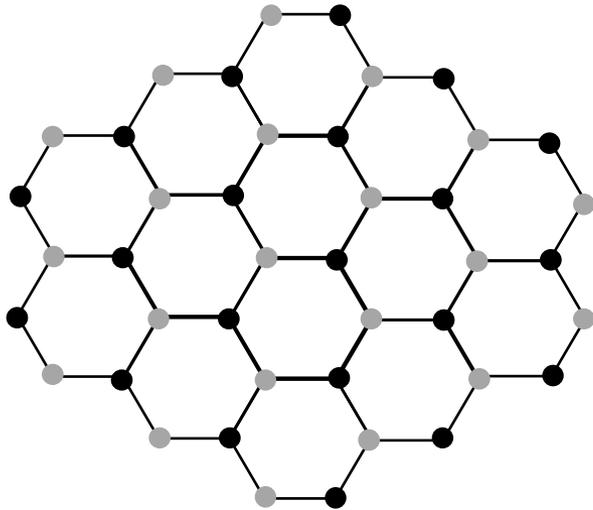


>50 кбар:
тип α -As
>100 кбар:
ПК (тип α -Po)

Мышьяк, сурьма, висмут

желтый мышьяк: ротационная фаза, молекулы As_4

серый мышьяк (α -As): $R \bar{3}m$, гофрир. слои, ...ABCABC...



сурьма, 1 бар: тип α -As

> 50 кбар: тип α -Po

>280 кбар: ОЦК

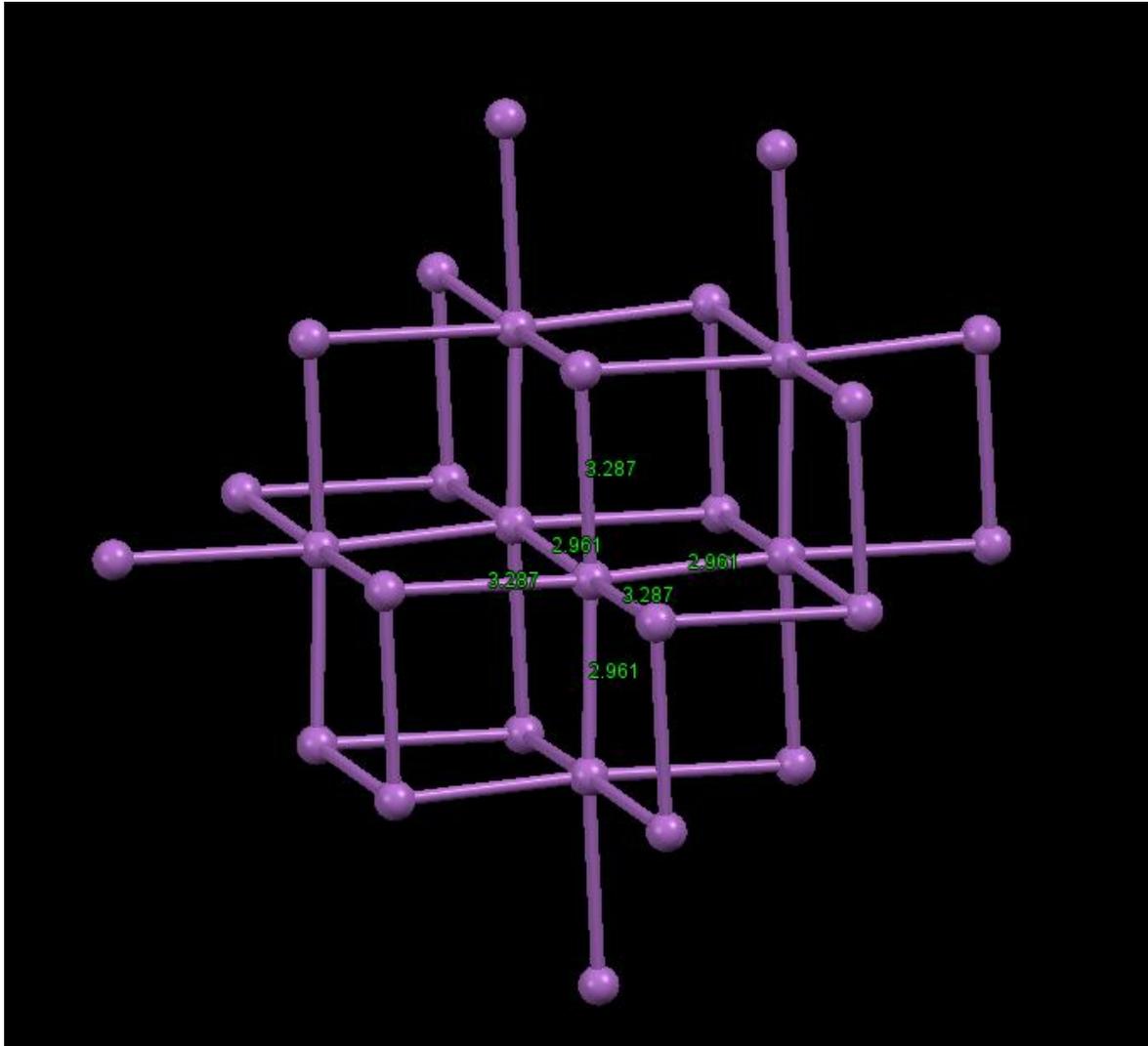
	X-X, Å	X...X, Å	X...X/X-X
P	2.22	3.59	1.62
As	2.51	3.15	1.25
Sb	2.87	3.37	1.17
Bi	3.10	3.47	1.12

висмут, 1 бар: тип α -As, но близок к α -Po, к.ч. 3+3 (см. табл.)

черный фосфор: полупроводник

As, Sb, Bi: металлическая электропроводность

Кристаллическая сурьма



$$\text{Sb—Sb } 2.961\text{Å}\times 3 + 3.287\text{Å}\times 3 \quad (1.17)$$

Модификации серы

α - S_8 : (орто)ромбическая,
стабильна при $T < 96^\circ\text{C}$

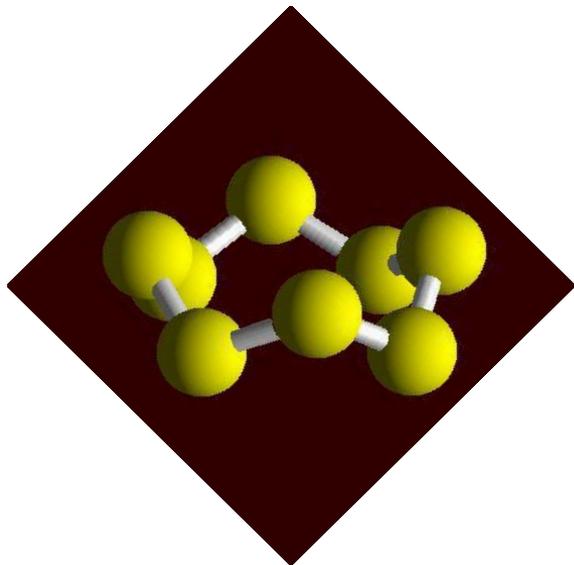
Fddd, Z=16

(молекулы в позициях 2)

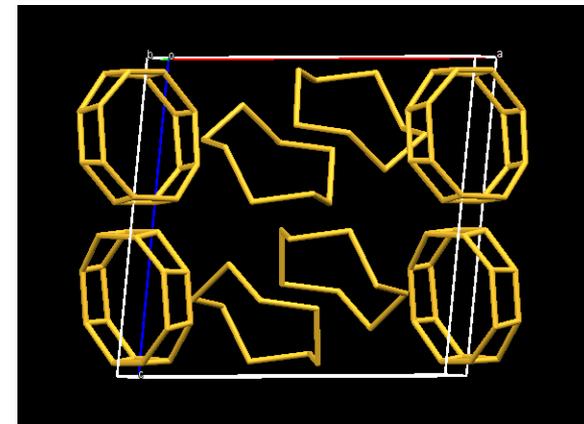
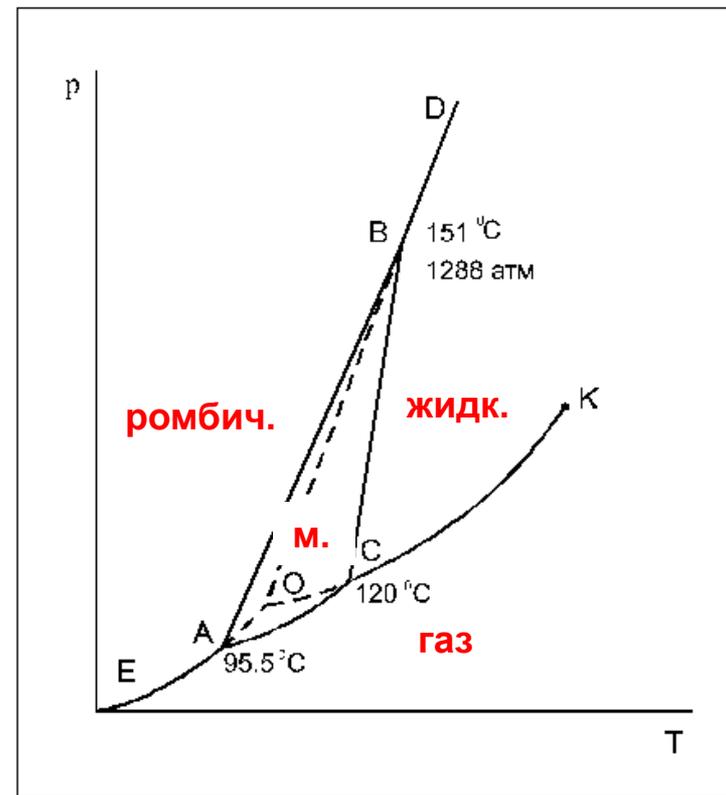
β - S_8 : моноклинная,

P2₁/a, Z=6 (1, $\bar{1}$)

стабильна при $113 < T < 125^\circ\text{C}$

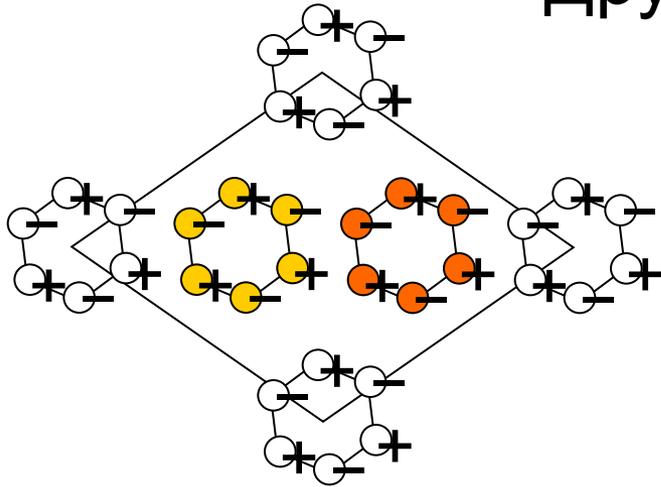


Молекула S_8 : «корона», $\bar{8}2m (D_{4d})$



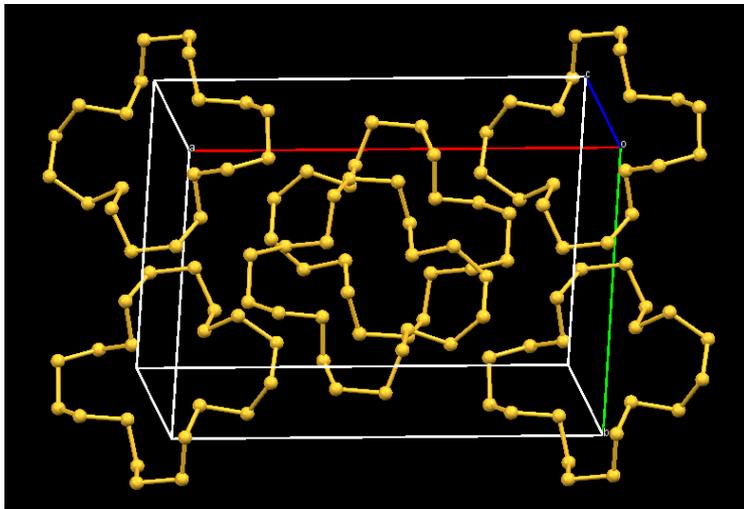
β - S_8 : разупорядоченные молекулы
в позициях $\bar{1}$

Другие модификации серы

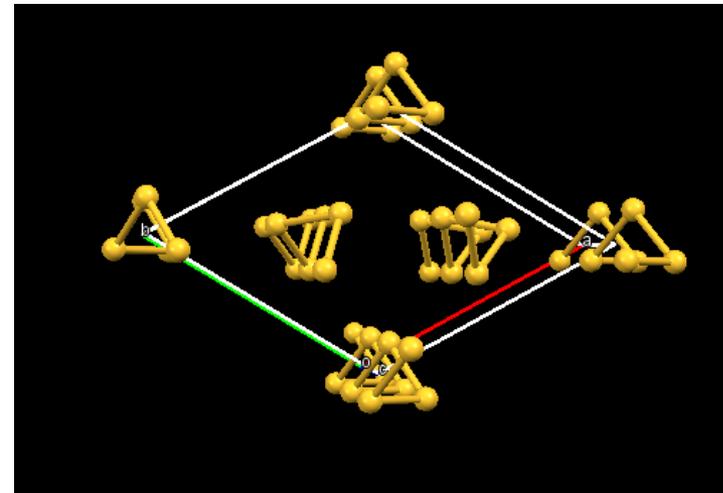


S_6 : ромбоэдрическая сера, $R \bar{3}$, $Z=3$

$S_6 - S_{20}$: аллотропные модификации
(кристаллы из циклических молекул S_m)



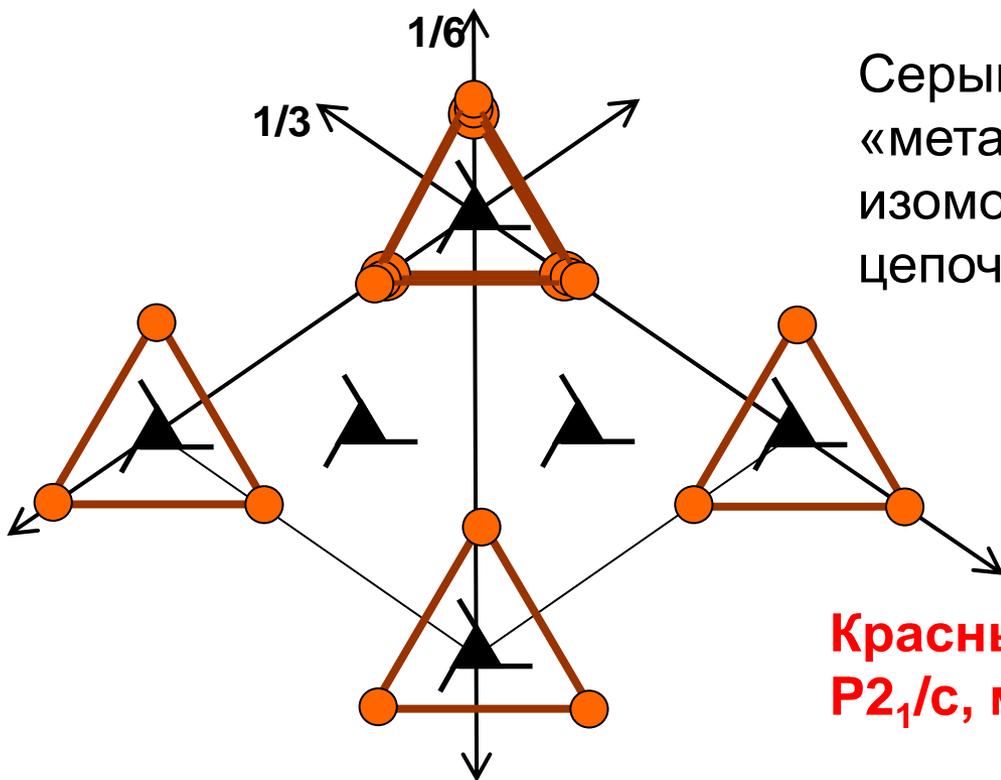
Молекулярные кристаллы S_{20}



полимерная сера: 30 кбар, 400 °С

Бесконечные цепочки S_∞ : пластическая сера (аморфн.),
волокнистая сера (кристаллич.)

Селен, теллур, полоний



Серый селен,
«металлический» теллур:
изоморфные кристаллы,
цепочки Se_∞ , Te_∞ вокруг осей 3_1

простр. группа **P 3₁21**

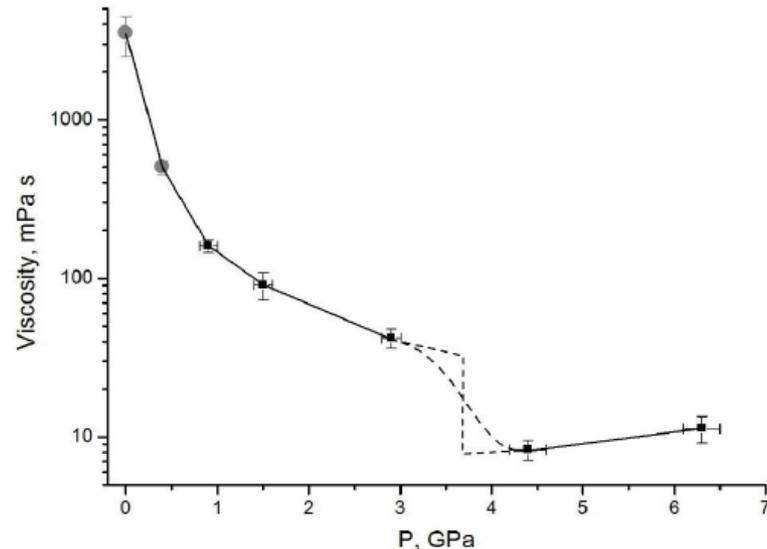
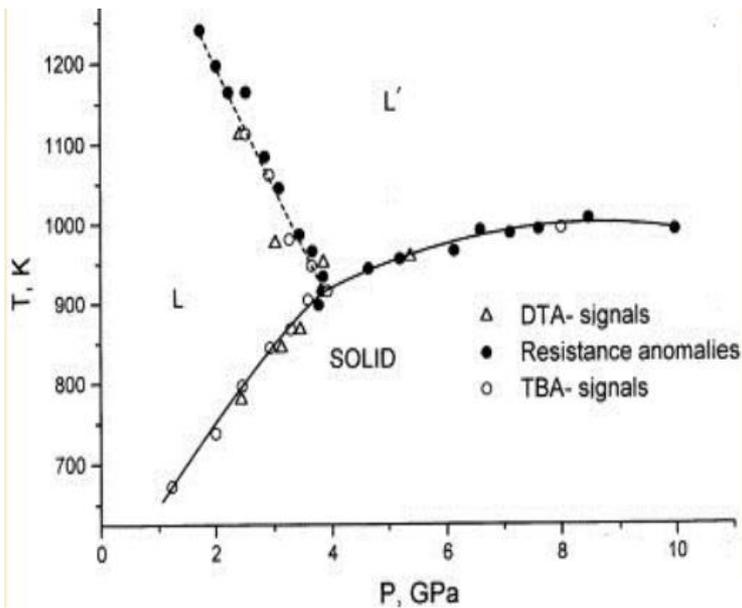
**Красный селен: моноклинный,
P2₁/c, молекулы Se₈**

	X-X, Å	X...X, Å	X...X/X-X
S ₈	2.04	3.37	1.65
Se ₈	2.34	3.35	1.43
серый Se	2.37	3.44	1.45
Te	2.84	3.50	1.23

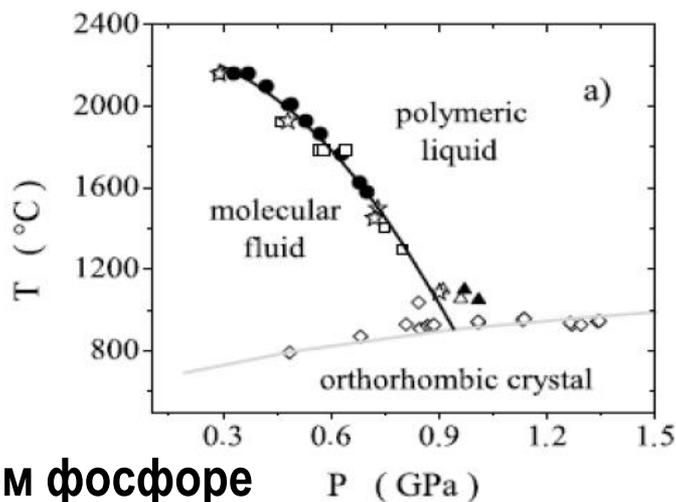
α -Po: ПК, к.ч. 6,
Po-Po 3.34 Å

Фазовые переходы 1-го рода в жидкостях

Переход полупроводник-металл в жидком Se



В.В.Бражкин, конф.
«Новые подходы в дизайне
материалов», Москва, 2014



В.А.Алексеев, А.А.Андреев,
М.В.Садовский,
Усп. физ. наук, 132, 47 (1980)

Фазовый переход в жидком фосфоре

Простейшие ван-дер-ваальсовы кристаллы

Инертные газы: шаровые упаковки атомов

He (1.7К, 30 бар): ГПУ, $P6_3/mmc$, $Z=2$, $a=3.65$, $c=5.95$ Å $c/a = 1.629$

Ne – Xe: ГЦК, $Fm\bar{3}m$, Hr : ГПУ, ОЦК

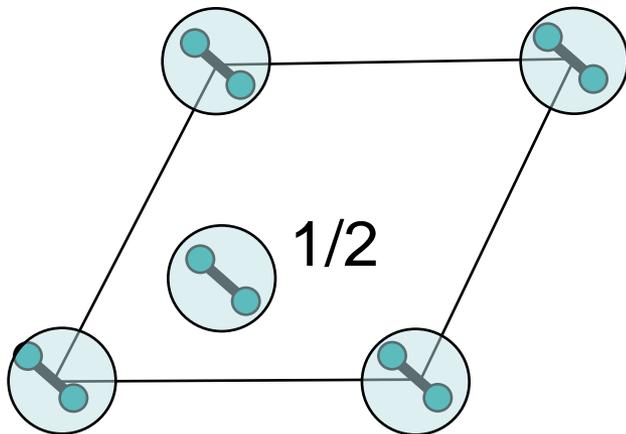
При 1.38 Мбар твердый Хе (ГПУ) переходит из полупроводника в металл

1 ГПа = 10 кбар

Двухатомные молекулы

H_2 (4 К, 1 бар): ГПУ, $a=3.78$, $c=6.17$ Å $T < 1.5$ К, КПУ, $a=5.21$ Å $R_{эфф.} 1.9$ Å

$\beta-N_2$ (50 К, 1 бар): $P6_3/mmc$, $Z=2$, $a=4.04$, $c=6.63$ Å



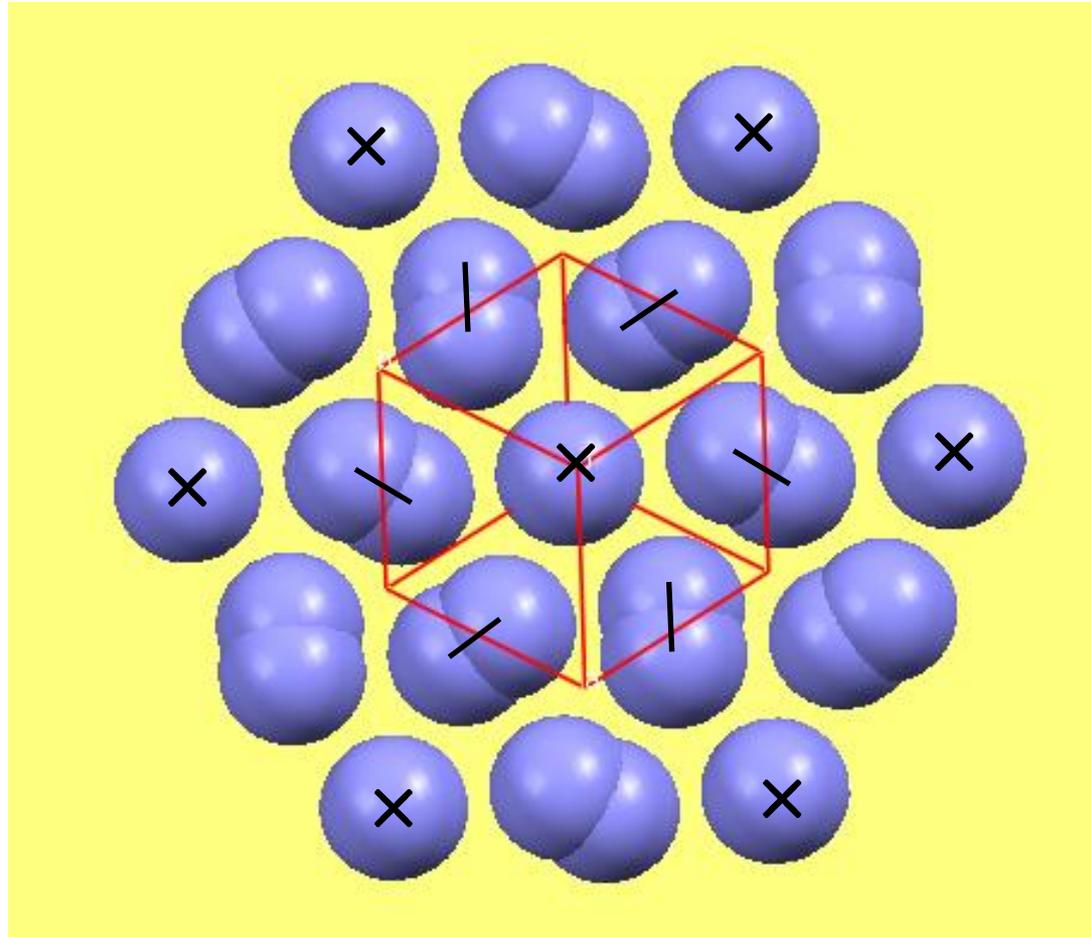
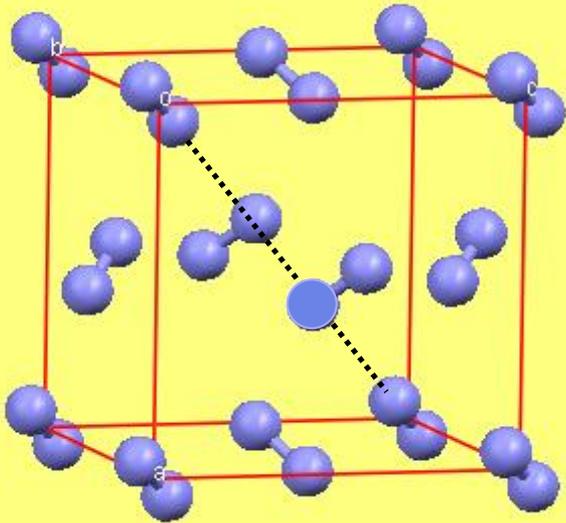
H_2 : ротационная мезофаза, «ГПУ»
(«квантовый кристалл»)

H_2 -II, H_2 -III фазы высокого давления

Металлический водород: $p > 4.5$ Мбар?

При $p=3.2$ Мбар водород не проводит электрический ток

Упаковка молекул N_2 в α -азоте



α - N_2 : $T < 21$ K

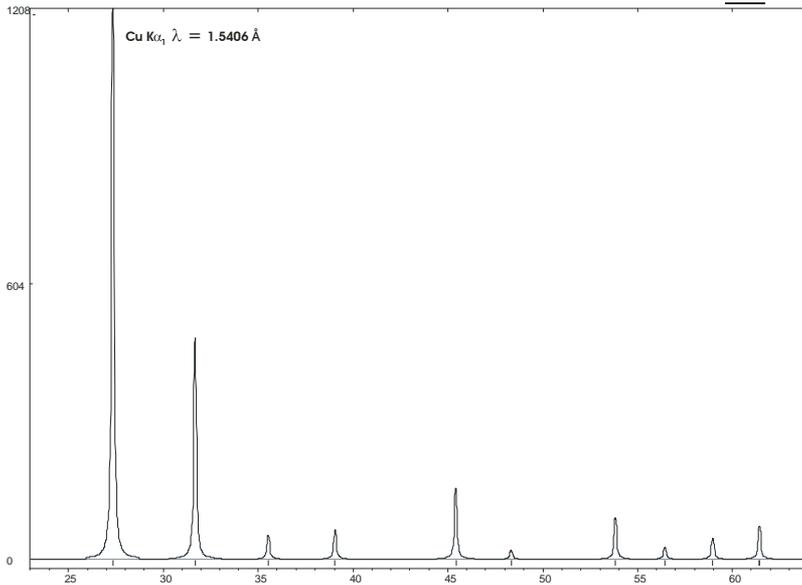
$R\bar{3}$, $Z=4$

β - N_2 : $21\text{K} < T < 63$ K

$R6_3/mmc$, $Z=2$

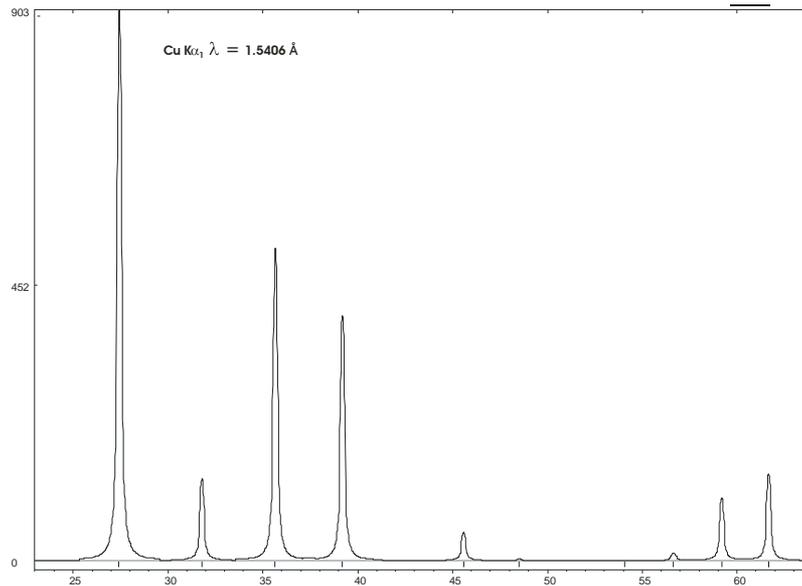
разупорядочен

Дифрактограммы изотипных кристаллических веществ



α -N₂ (20 K)

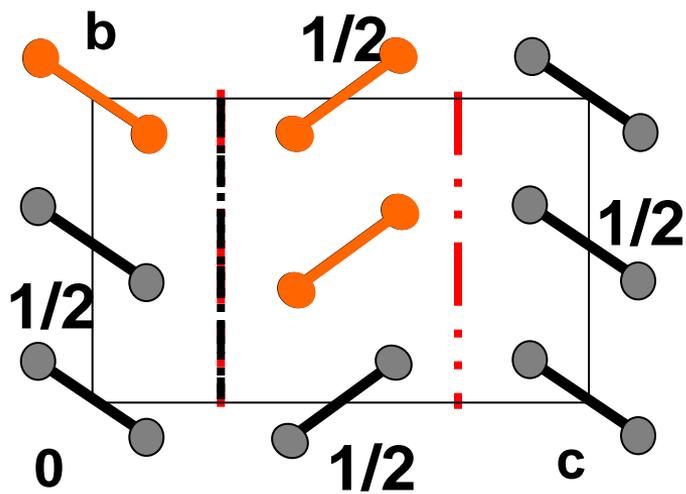
$P a \bar{3}$, $a=5.644 \text{ \AA}$



CO₂ (100 K)

$P a \bar{3}$, $a=5.624 \text{ \AA}$

Плоскости **e** в структурном типе Cl_2 ($Cmce$, $Z=4$)

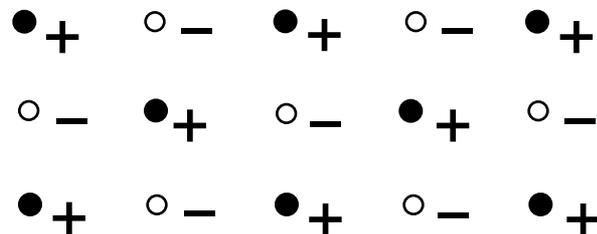
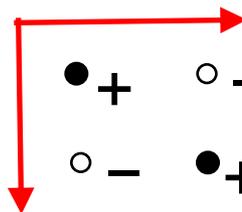


ПЛОСКОСТЬ *a*
+ ПЛОСКОСТЬ *b*

ПЛОСКОСТЬ *e* = *a*, *b*

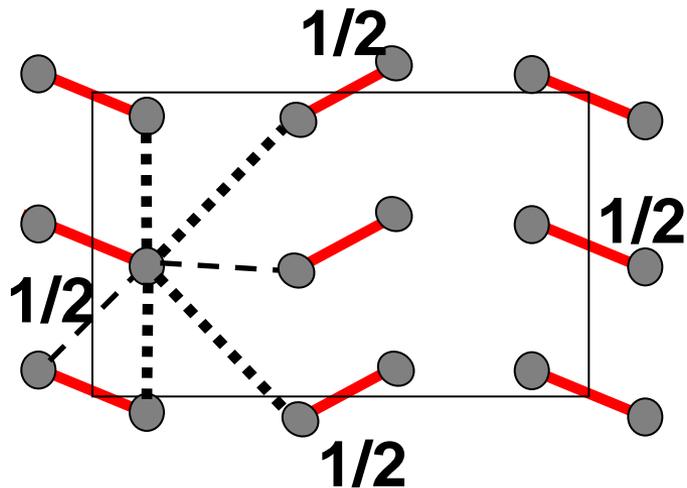


плоскость **e** перпендикулярна
к плоскости рисунка



плоскость **e** параллельна
плоскости рисунка

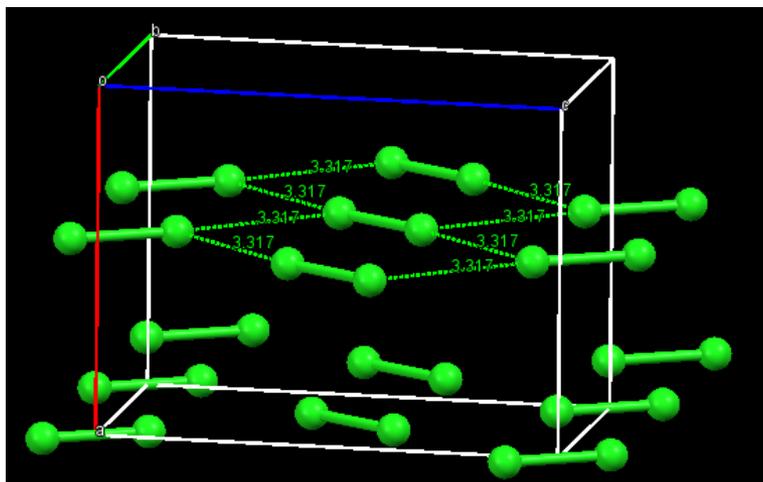
Геометрическое подобие галлия и хлора



Ga, $T_{\text{пл}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$
пр. гр. **Cmce**, **Z=8**

к.ч. = **1** + 6

2.47 Å 2.70 – 2.79 Å



Cl_2 , $T_{\text{пл}} = -101 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -34 \text{ }^\circ\text{C}$
пр. гр. **Cmce**, **Z=4**

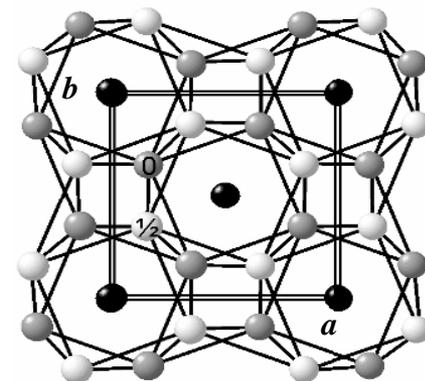
к.ч. = **1** + 10

(1.98 Å, 3.3 – 3.7 Å)

**позиции атомов Ga –
как в структурном типе Cl_2 !**

Простые вещества под высоким давлением

элемент	р, кбар / тип				
Si	>120	>160	>380	>420	>800
	β -Sn	ПГ	Смсе, Z=16	ГПУ	ГЦК
Ge	>110	>850	> 1 Мбар	>1.6 Мбар	
	β -Sn	ПГ	Смсе, Z=16	ГПУ	
Sn	>80	>450			
	ОЦТ	ОЦК			
P	>50	>100	>1.03 Мбар	>1.4 Мбар	>2.6 Мбар
	α -As	ПК	несоразм.	ПГ	ОЦК
As	>250	>480	>970		
	ПК	МОНОКЛ.	ОЦК		
Sb	>50	>80	>86	>280	
	ПК	МОНОКЛ.	тетрагон.	ОЦК	
S	>30 (400 °C)	>850	>1.6 Мбар		
	α -Se	орторомб. С	β -Po		
Se	>280	>600	>1.4 Мбар		
	орторомб. С	β -Po	ОЦК		
Te	>60	>110	>270		
	орторомб. С	β -Po	ОЦК		

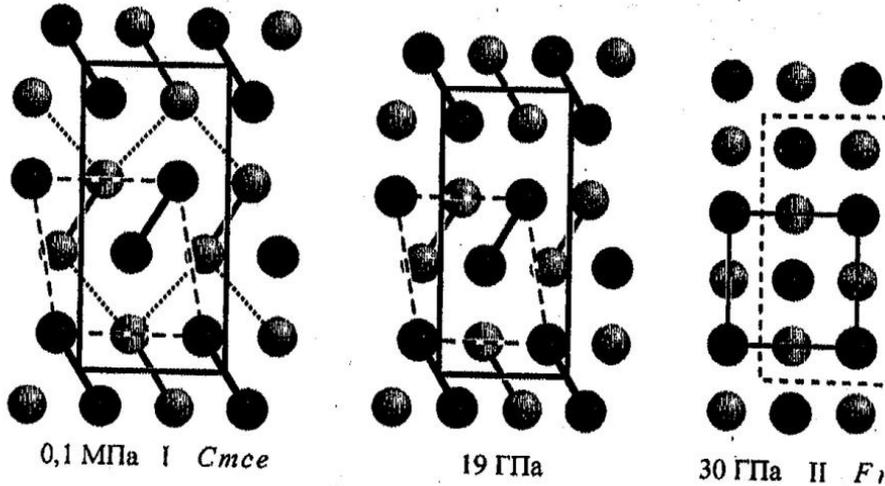


«самоинтеркали-
рованная» Hр-фаза:
Si, Ge, Se; K, Rb, Cs

**Na, 1.8 Мбар:
прозрачный
диэлектрик**

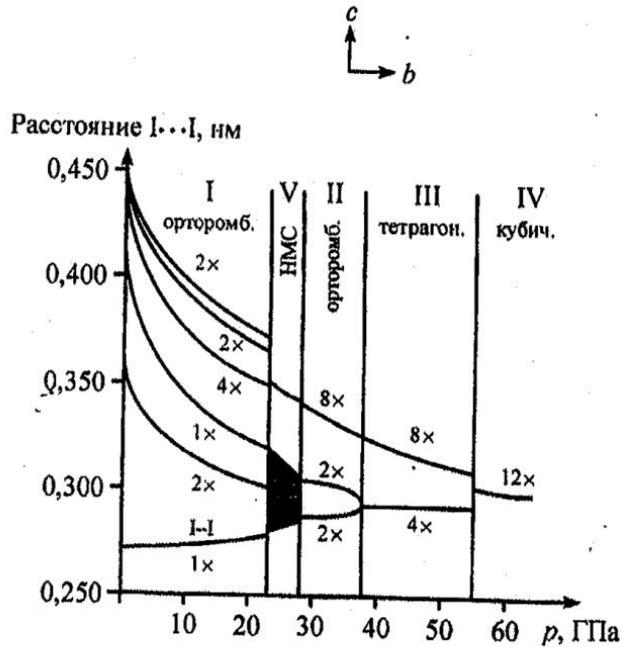
Ca, 320 кбар: ОЦК – ПК; Sr, 270 кбар: ОЦК – тип β -Sn.

Фазы высокого давления иода



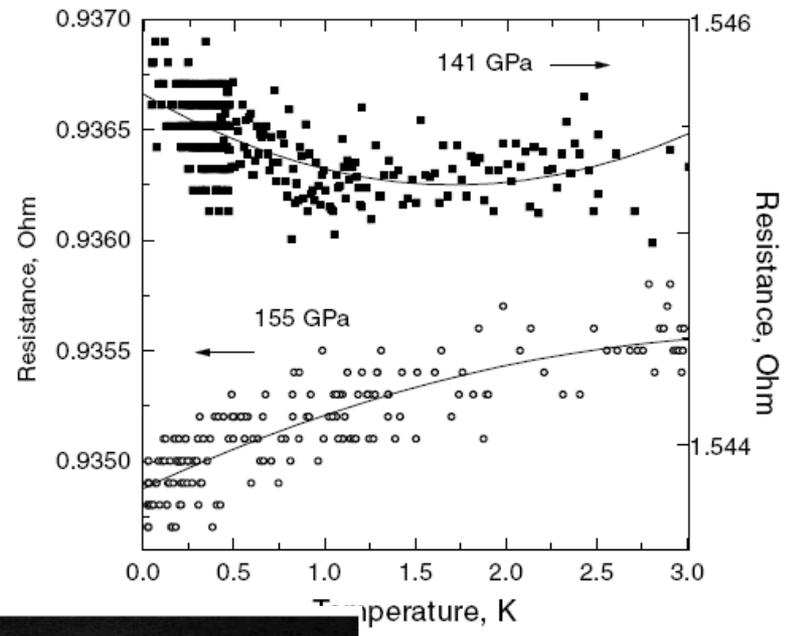
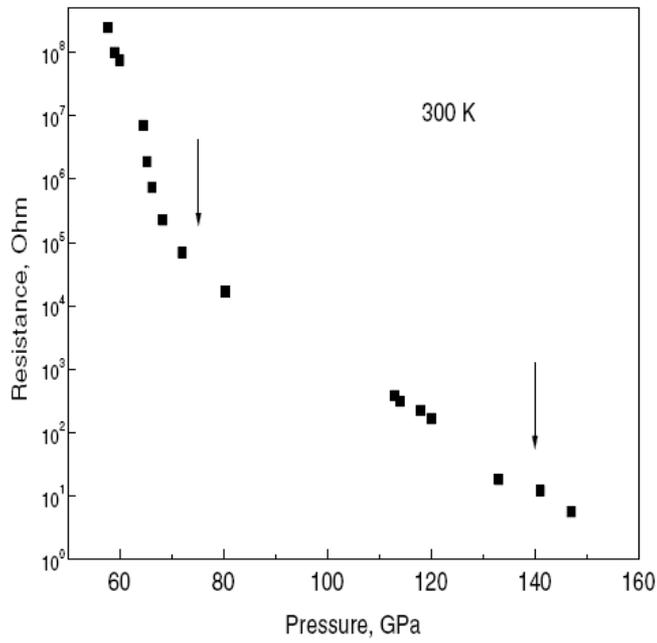
У. Мюллер, Структурная неорганическая химия, с.148

- I. Тип Cl_2
- II. «Тип Ga», металлическая электропроводность.
- III. ОЦТ, металл
- IV. ГЦК, металл
- V. Несоразмерно модулированная фаза

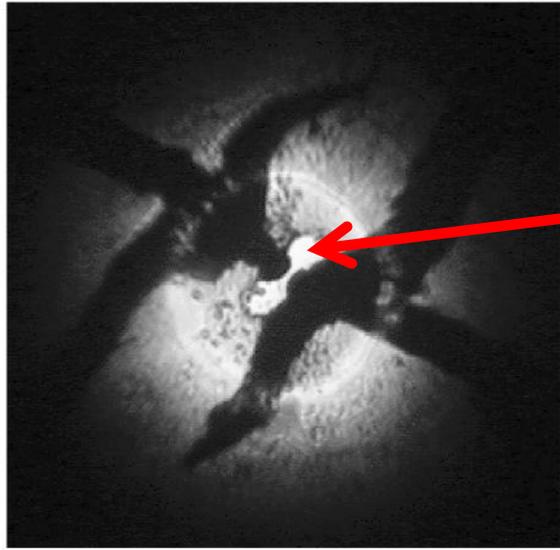


V
24.6 ГПа

M.I.Eremets, *et al.* Electrical Conductivity of Xenon at Megabar Pressures
Phys. Rev. Lett., 2000, **85(13)**, 2797-2800



При $p > 1.55$ Мбар, $T > 300$ К ксенон приобретает металлическую проводимость, оставаясь прозрачным в видимом свете



образец Хе в ячейке высокого давления

Мотивы расположения атомов в неметаллах

Группы элементов-аналогов

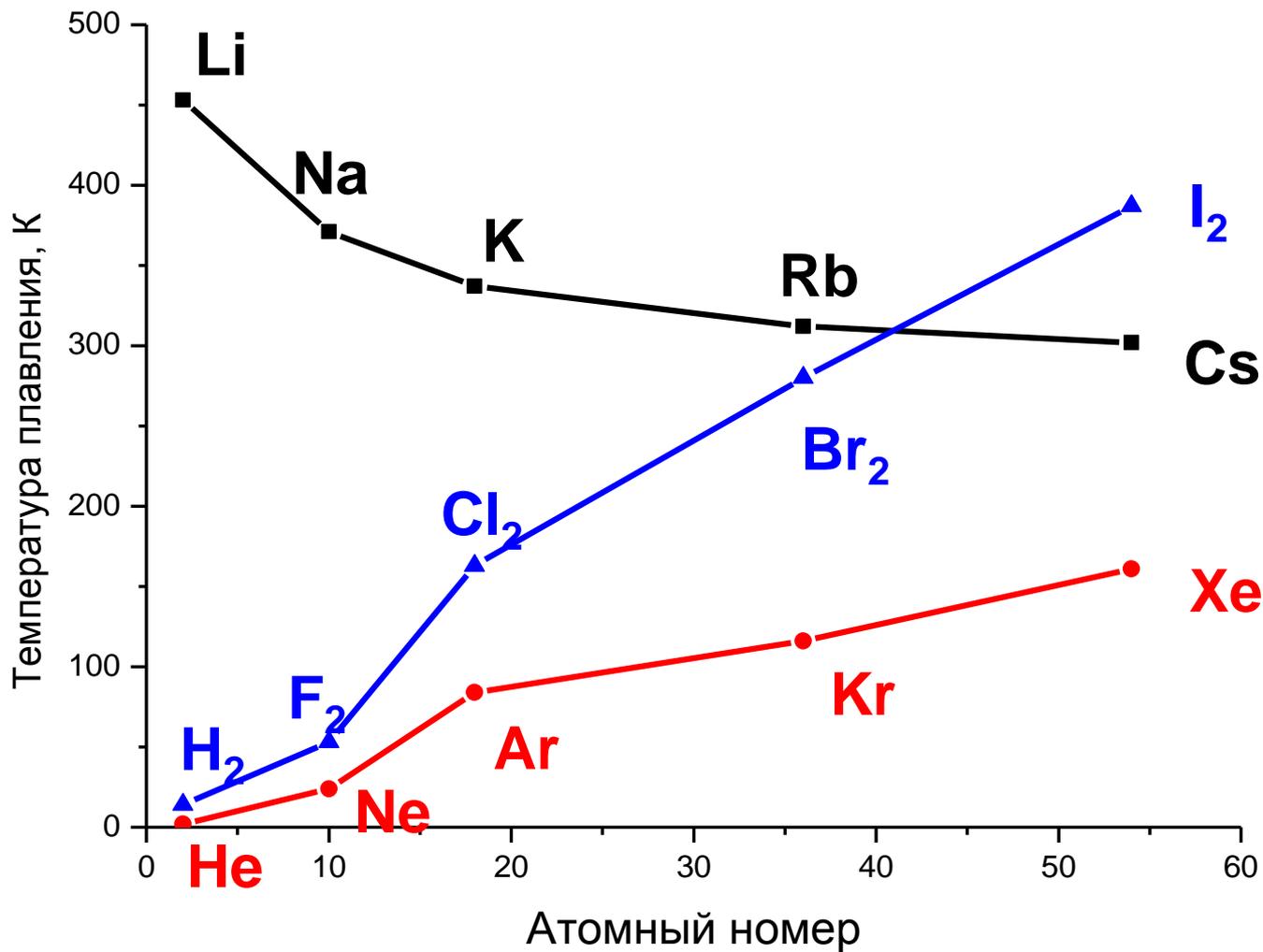
Мотив	C	N	O	F
0D	фуллерены	N_2 , P_4 , As_4	O_2 , S_n , Se_8	X_2 (X=F,Cl,Br,I)
1D	нанотрубки, карбин	фосфор Гитторфа	волокнистая сера; серый Se; Te	–
2D	α - и β -графит	черный P, серый As; Sb	–	–
3D	алмаз (Si, Ge, α -Sn), лонсдейлит	фазы P и As высокого давления	α -Po	–
аморф- ные	сажа	красный P	пластическая сера (цепочки)	–

Невалентные контакты X...X в неметаллах

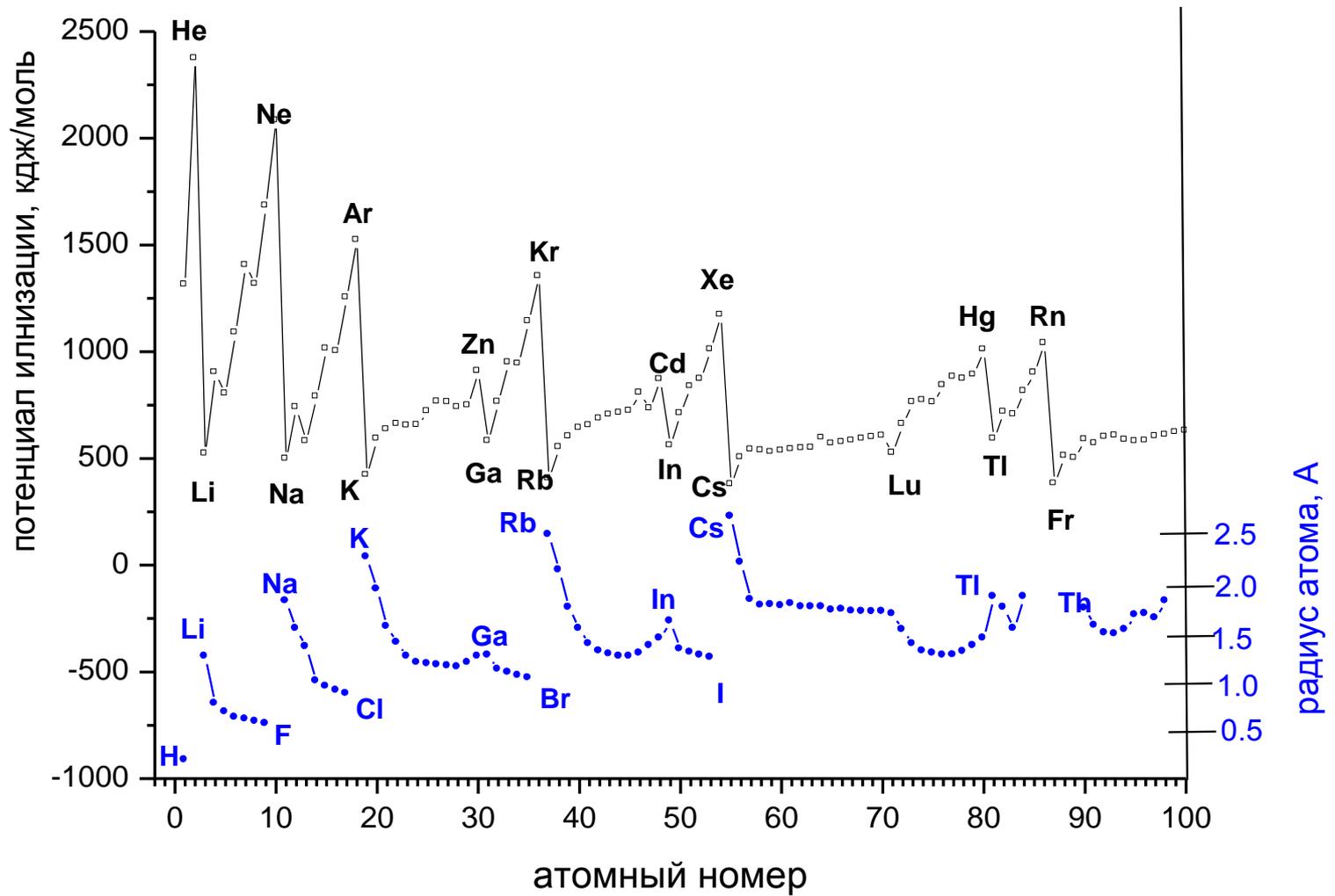
	X-X, Å	X...X в слое	X...X межсл.	X...X / X-X
Cl ₂	1.98	3.32	3.74	1.68
Br ₂	2.27	3.31	3.99	1.46
I ₂	2.67	3.50	4.27	1.31
	X-X, Å	X...X	X...X / X-X	
S ₈	2.04	3.37	1.65	
Se ₈	2.34	3.35	1.43	
серый Se	2.37	3.44	1.45	
Te	2.84	3.50	1.23	
	X-X, Å	X...X	X...X / X-X	
P	2.22	3.59	1.62	
As	2.51	3.15	1.25	
Sb	2.87	3.37	1.17	
Bi	3.10	3.47	1.12	

усиление
невалентных
взаимодействий
для тяжелых
элементов
в подгруппе

Дисперсионные силы в неметаллах



Энергия ионизации и атомные радиусы



Атомные радиусы неметаллов, Å

ковалентные (X–X)

				H
				0.37
B	C	N	O	F
0.80	0.77	0.70	0.66	0.64
	Si	P	S	Cl
	1.17	1.10	1.04	0.99
	Ge	As	Se	Br
	1.22	1.21	1.17	1.14
	Sn	Sb	Te	I
	1.40	1.41	1.37	1.33

ван-дер-ваальсовы

Радиус, Å	Элемент				
			H	He	
по Полингу			1.20	1.22*	
по Бонди ¹			1.20	1.40	
по Роланду и Тейлору ²			1.10		
	C	N	O	F	Ne
по Полингу		1.5	1.40	1.35	1.60*
по Бонди	1.70	1.55	1.52	1.47	1.54
по Роланду и Тейлору	1.75	1.61	1.56	1.44	
	Si	P	S	Cl	Ar
по Полингу		1.9	1.85	1.80	1.92*
по Бонди	2.10	1.80	1.80	1.75	1.88
по Роланду и Тейлору			1.79	1.74	
		As	Se	Br	Kr
по Полингу		2.0	2.00	1.95	1.98*
по Бонди		1.85	1.90	1.83	2.02
по Роланду и Тейлору				1.85	
			Te	I	Xe
по Полингу			2.20	2.15	2.18*
по Бонди			2.06	1.98	2.16
по Роланду и Тейлору				2.00	

$$R_{\text{ВДВ}} \approx R_{\text{КОВ}} + 0.8 \text{ Å}$$

¹ A.Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441; ² R.S.Rowland,; R.Taylor., *J. Phys. Chem.* 1996., **100** , 7384