

ОБЗОРЫ

УДК 548.33

СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ТВЕРДЫХ ФАЗ ВОДЫ

Г.Г. Маленков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: egor38@mail.ru

Статья поступила 1 сентября 2015 г.

Проведено сравнение структур твердых фаз воды и элементов IV(b) группы периодической таблицы — углерода, кремния, германия и олова. И вода, и перечисленные элементы отличаются большим полиморфизмом. Все названные элементы и лед имеют модификацию, обладающую структурой алмаза. Для всех рассмотренных веществ, кроме олова, известны модификации со структурой гексагонального аналога алмаза — лонсдейлита. Только для льда и углерода не известна модификация со структурой β -Sn. Одна из модификаций германия изоструктурна льду III. У олова имеется модификация со структурой α -Fe. Такой же структурой обладают льды VII, VIII и X. И вода, и элементы IVb подгруппы могут образовывать клатратные гидраты, содержащие пустоты в виде многогранников Аллена. В водных клатратах в этих пустотах размещаются атомы благородных газов (Ar, Kr, Xe) и различные молекулы. В клатратах элементов IVb группы находятся атомы металлов, но могут находиться и атомы благородных газов.

DOI: 10.15372/JSC20160424

Ключевые слова: полиморфизм, лед, углерод, кремний, германий, олово, кристаллические структуры, аморфные тела, клатратные соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Элементы IVb группы таблицы Менделеева (C, Si, Ge, Sn) и воду объединяет сходство структуры некоторых их кристаллических фаз. Так, все названные элементы и лед имеют модификации, изоструктурные алмазу. Кроме того, лед, кремний и германий отличаются исключительным полиморфизмом. Известно 17 модификаций кристаллического льда (об их структурах, условиях образования и превращениях друг в друга см. [1, 2]), из них 6 — протоноупорядоченные варианты фаз с неупорядоченным расположением протонов и 12 модификаций кристаллического кремния [3, 4]. Существует несколько аморфных фаз разной плотности у льда, кремния и германия. Вода и элементы IV группы образуют клатратные соединения. В них молекулы воды и атомы кремния, германия или олова образуют трехмерный каркас, содержащий полости. В типичных клатратах эти полости представляют собой так называемые многогранники Аллена (см., например, [5, 6]), каждый из которых содержит по 12 пятиугольных (почти правильные пятиугольники) и некоторое количество шестиугольных граней. Формальным аналогом таких соединений для углерода являются фуллерены. Действительно, атомы углерода в молекулах фуллеренов расположены в вершинах многогранников, удовлетворяющих определению многогранников Аллена, только шестиугольных граней в этих многогранниках больше. Существуют теоретические работы, в которых показано, что клатратные каркасы, состоящие из атомов углерода, устойчивы [7, 8]. Пока о них говорят как о гипотетических материалах [9],

но сравнительно недавно появились сведения, что удалось получить углеродные клатраты, в которых часть атомов углерода заменены на атомы азота [10].

В пустотах водных каркасов клатратных гидратов размещаются атомы инертных газов (кроме гелия и неона) и молекулы многих веществ. Им посвящено огромное количество публикаций. Для ознакомления с их структурой, свойствами, нахождением в природе можно рекомендовать обзорную статью Джеффри [11] и специальный выпуск Российского химического журнала [12].

Клатратные гидраты широко распространены в природе. Значительная часть мировых запасов горючих газов находится в виде клатратных гидратов в зоне вечной мерзлоты и на дне озер, морей и океанов [12, 13]. Гидраты углеводородов и углекислого газа встречаются и за пределами Земли — на кометах, спутниках больших планет, возможно, на Марсе [14, 15].

В пустотах каркасов, образованных ковалентно связанными атомами кремния, германия и олова, располагаются атомы металлов [16]. Недавно была доказана возможность существования клатрата олова, в пустотах которого содержатся атомы инертных газов [17].

Имеется еще один класс соединений, структура которых имеет много общего со строением построек из молекул воды. Это кремнекислородные соединения и силикаты [18]. Модификация кремнезема тридимит — аналог гексагонального льда и лонсдейлита, кристобалит — кубического льда и алмаза, китит — льдов III и IX (см. об этом также [1, 2, 19]). Есть в мире кремнезема и клатратное соединение, построенное из полиэдров Аллена — меланофлогит [20]. Но подробно о структурах силикатов и их сходстве со структурами соединений, названных в заголовке, здесь говорить не будем. Необходимо упомянуть также о том, что полиморфизм многих соединений элементов, расположенных в таблице Менделеева симметрично относительно IV группы: III—V (BN, AlP, GaSb), II—VI (ZnS) и даже I—VII (CuBr), похож на полиморфизм рассматриваемых групп соединений (см., например, [4, 21]). Для бинарных соединений трудно вообразить структуры, содержащие кольца, состоящие из нечетного числа атомов, например, пятичленные. А именно к таким структурам относятся классические клатраты.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЛЬДОВ И ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Сведения об этих структурах приведены в таблице. В первом столбце даны названия структурных типов. Как принято в кристаллохимии, структурный тип называется или по первому исследованному, или по наиболее известному его представителю. В скобках указаны названия модификаций, иногда встречающиеся в литературе, или сокращения, поясняющие, о каком структурном типе идет речь (ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка, ОЦТ — объемно-центрированная тетрагональная, ОЦК — объемно-центрированная кубическая, ГЦК — границентрированная кубическая решетки; имеется в виду, что частицы находятся в узлах соответствующих решеток). Крестик означает, что для вещества, которому посвящена колонка, известна структура, относящаяся к данному типу. Если рядом с крестиком отсутствует название модификации, это означает, что оно не было указано в оригинальной публикации. При выделении структурных типов льдов не учитывалось расположение протонов. Поэтому льды Ih и XI и другие модификации, различающиеся только размещением протонов, отнесены к одному структурному типу. Минус означает, что такая структура неизвестна (по крайней мере, мне). В таблице не приводятся данных о полиморфных модификациях графита, так как тонкие различия между ними несущественны с точки зрения обсуждаемых здесь проблем. Не включены в таблицу и сведения о кристаллических модификациях карбина [22], а также фуллеренов и фуллеритов.

Как уже говорилось, модификации, изоструктурные алмазу (льду Ic), известны для всех рассматриваемых нами веществ (рис. 1).

Что касается гексагонального аналога идеальной тетраэдрической сетки — лонсдейлита (рис. 2), то я не знаю, удалось ли найти сведения о ее существовании у олова.

Интересно, что при низком давлении устойчивая форма льда обладает структурой лонсдейлита (лед Ih), а чтобы получить алмазную модификацию (кубический лед Ic), необходимо прибегать к разным ухищрениям (подробности см. [1, 2]). В случае углерода ситуация обрат-

Структуры кристаллических модификаций

Структурный тип	C	Si	Ge	Sn	H ₂ O
Алмаз	+	+ Si I	+ Ge I	+ α -Sn	+ Лед Ic
Лонсдейлит	+	+ Si IV	+	—	+ Льды Ih, XI
Графит	+	—	—	—	—
Лед II	—	—	—	—	+ Лед II
Лед III	—	—	+ Ge III	—	+ Льды III, IX
Лед XII	—	—	—	—	+ Льды XII, XIII
Лед IV	—	—	—	—	+ Лед IV
Лед V	—	—	—	—	+ Льды V, XIV
Лед VI	—	—	—	—	+ Лед VI, XV
Лед VI—CSII	—	—	—	—	+ Лед XVI
Si III (BC8)	—	+ Si III	+ Ge IV	—	—
Si XII (R8)	—	+ Si XII	—	—	—
β -Sn	—	+ Si II	+ Ge II	+ β -Sn	—
Si V	—	+ Si V	+	—	—
CsV	—	+ Si VI	+	—	—
Si XI	—	+ Si XI	?	—	—
Mg (ГПУ)	—	+ Si VII	+	—	—
Sn III (ОЦТ)	—	—	—	+ Sn III	—
α -Fe (ОЦК)	—	—	—	+	+ Льды VII, VIII, X
Cu (ГЦК)	—	+ Si X	?	—	—

ная: "нормальная" модификация — алмаз, а лонсдейлит — форма для углерода еще более экзотическая, чем кубический лед для воды. "Нормальные" модификации кремния, германия и олова также обладают структурой алмаза, а не лонсдейлита. Простого объяснения этого феномена, по-видимому, не существует. Для углерода не получены плотные тетраэдрические структуры типа льда II (рис. 3, известна только для воды), льда III (рис. 4, известна для воды и германия) и BC8 (рис. 5, известна для кремния и германия, неизвестна для воды). Рассуждения о возможности существования таких структур углерода см. в [23]. В первой работе, посвященной ис-

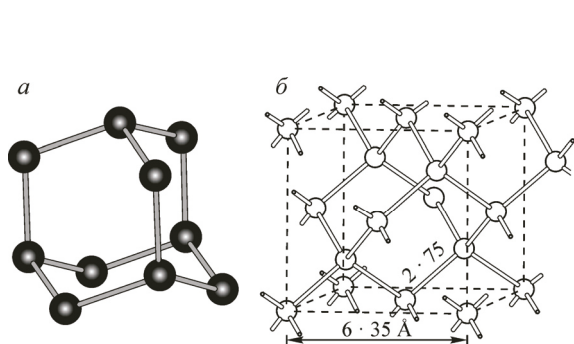


Рис. 1. Фрагмент структуры алмаза (серого олова, кубического льда): обрамление полости в тетраэдрической сетке.

Все шестичленные кольца (других в сетке нет) имеют конфигурацию *кресло*, как в циклогексане (а); расположение атомов (молекул) в элементарной ячейке и система связей между ними (б)

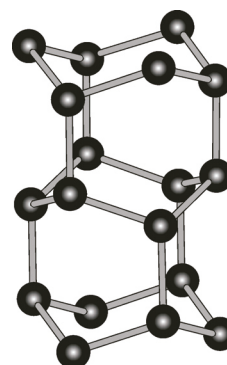


Рис. 2. Фрагмент структуры лонсдейлита (льда Ih).

Показано обрамление двух соседних (по оси *c*) полостей тетраэдрической сетки. Шестичленные кольца, средняя плоскость которых перпендикулярна оси *c*, имеют конфигурацию *кресло*. Кольца, средние плоскости которых параллельны оси *c*, имеют конфигурацию *ванна*

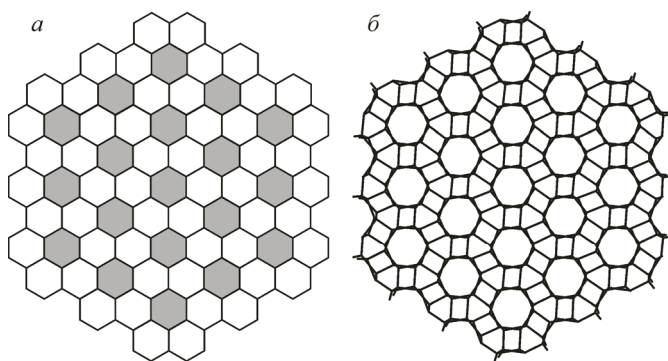


Рис. 3. Сравнение структур льда Ih и льда II: вид на структуру льда Ih вдоль оси c .

Слои из молекул воды не плоские, как в графите, а состоят из слившихся колец в конфигурации *кресло* (а); вид на структуру льда II вдоль тригональной оси. Кольцам, зачерненным на левом рисунке, в структуре льда II соответствуют светлые кольца, образующие каналы, идущие вдоль тригональной оси. По сравнению с аналогичными каналами во льду Ih, во льду II они расширены. Остальные кольца структуры льда Ih во льду II сильно деформированы, за счет чего его плотность почти на 30 % выше (б)

следованию неканонических тетраэдрических структур кремния и германия, были описаны структуры BC8 (Si III) и Ge III, изоструктурного льду III [24]. Обе эти структуры получаются из фазы со структурой β -Sn при понижении давления. Выдерживание Si III при повышенной (470 K) температуре вызывает его превращение не в алмазную, а в лонсдейлитовую фазу. Ge IV, кристаллизующийся в структурном типе BC8, получается труднее (из той же фазы типа β -Sn, но при очень быстром сбрасывании давления), он и был обнаружен позже. Подробное описание этих превращений и структур, равно как и ссылки на оригинальные работы, можно найти в [3]. Фазы Si III, Ge III и Ge IV метастабильны.

Структура сеток водородных связей в кристаллических льдах при росте давления меняется следующим образом. При низких давлениях (~ 2 кбар) устойчивы фазы с идеальной тетраэдрической координацией молекул (углы между связями равны $109^\circ 28'$). Таковы льды Ih, Ic и XI. Из них, по-видимому, только Ih является термодинамически стабильной фазой. Хотя не исключено, что при низких температурах (ниже 190 K) лед Ic устойчив, он никогда не образуется при охлаждении льда Ih. Кубический лед возникает при конденсации водяного пара на холодной подложке или при кристаллизации сильно переохлажденной воды. Нагревание льда Ic всегда приводит к его превращению в Ih. Лед XI — протоноупорядоченный вариант льда Ih. До сих пор его удавалось получить при низкой температуре, добавив ко льду небольшое количество гидрата окиси калия. Может ли существовать такая форма льда без примесей, неизвестно. В наших численных экспериментах по моделированию динамики льда XI он теряет свою устойчивость при температурах выше 120 K. При давлениях выше 2 кбар устойчивы льды II и III. При этом давлении из жидкой воды кристаллизуется лед III (изоструктурный Ge III, но, в отличие от него, термодинамически стабильный). Кристаллы льда III энантиоморфны — существует его левая и правая формы. В структуре льда III (Ge III) имеются неплатные пятичленные кольца.

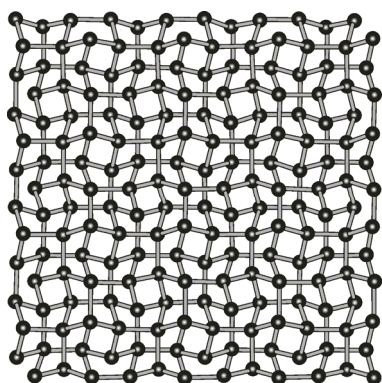


Рис. 4. Проекция структуры льда III (Ge III) вдоль оси четвертого порядка.

Показаны атомы кислорода и водородные связи (атомы Ge, валентные связи)

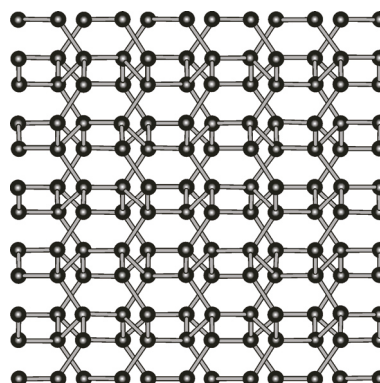


Рис. 5. Структура модификации кремния BC8 (Si III).

Содержит шестичленные кольца в конфигурации *твист-ванна*

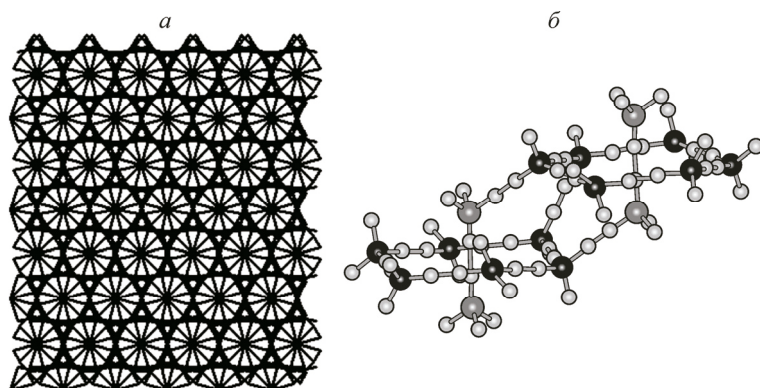


Рис. 6. Структура льда IV: сетка водородных связей Вид вдоль тройной оси (а); фрагмент заузленной секи водородных связей во льду IV. Связь между молекулами, атомы кислорода которых окрашены в серый цвет, протыкает шестичленное кольцо. Все молекулы участвуют в образовании единой сетки, но она заузлена, т.е. пересекается сама с собой (б)

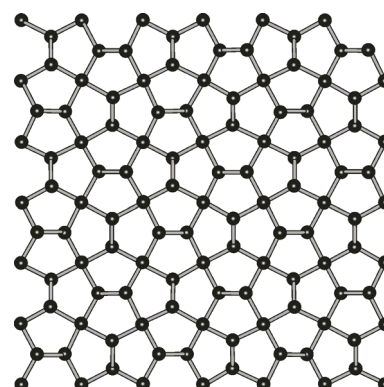


Рис. 7. Структура льда XII. Проекция вдоль оси четвертого порядка. Пятичленные кольца, видимые на рисунке, существуют только на проекции — образующие их атомы находятся на разных уровнях

При охлаждении лед III переходит в лед II. Этот лед также имеет свою область стабильности на фазовой диаграмме. Лед II — протоноупорядоченная фаза. В его структуре имеются широкие каналы, способные вместить атомы гелия, неона (эти газы растворяются также и во льду Ih), молекулы водорода. Не способствует ли вхождение молекул атмосферных газов стабилизации льда II? Может быть, поэтому иногда превращения льда III в лед II не происходит, а лед III при охлаждении переходит в свою протоноупорядоченную форму — лед IX. Он, по-видимому, метастабилен при любых температурах и давлениях, если, конечно, лед II устойчив в отсутствие газов. Окружение молекул в этих фазах уже не идеально тетраэдрическое, углы между связями заметно отличаются от $\arccos(-1/3)$. За счет этого искажения плотность льдов II и III выше, чем фаз низкого давления. При дальнейшем повышении давления топология сетки становится нетривиальной. У льда V сетка заузлена (в [1] она называется самозацепленной или самопересекающейся). В такой сетке система связей образует трехмерный узел. Известна протоноупорядоченная фаза льда V — лед XIII [2].

Иногда в области устойчивости льда V возникает метастабильная фаза — лед IV, тоже с заузленной сеткой водородных связей (рис. 6). В конце XX в. в той же области фазовой диаграммы была получена также метастабильная фаза — лед XII, топология сетки связей которой уже тривиальна (рис. 7). Таким образом, в одной и той же области фазовой диаграммы могут существовать, по крайней мере, три модификации льда близкой плотности, но с разной топологией сетки водородных связей. Лед XII наблюдался и в других областях фазовой диаграммы при других значениях температуры и давления [1]. Эта фаза, по-видимому, всегда метастабильна. Получен протоноупорядоченный вариант льда XII — лед XIV [2].

Дальнейший рост давления приводит к новому изменению топологии сетки: она становится зацепленной ("взаимнозацепленной" по [1]). Во льду VI существуют две независимые идентичные сетки водородных связей, вставленные одна в другую (рис. 8). Каждая из этих сеток по структуре похожа на алюмокремнекислородный каркас в минерале эддингтоните [1, 2]. Координация молекул в них сильно отличается от идеальной тетраэдрической. В [2] говорится о возможности существования протоноупорядоченной фазы льда VI. Она была получена уже после выхода обзора [2] Зальцманом и сотр. [24].

Наконец, при сжатии до 22 кбар идеальная тетраэдрическая координация молекул восстанавливается. Возникает лед VII. Его структура представляет собой две вставленные друг в друга независимые сетки водородных связей, идентичные существующим в кубическом льде. В структуре алмаза центры пустот, изображенных на рис. 1, занимают те же положения, что и сами атомы, но только со сдвигом вдоль диагонали куба. Если поместить в центры этих пустот атомы того же сорта, что и образующие обрамление пустот, то возникнет структура, относящаяся

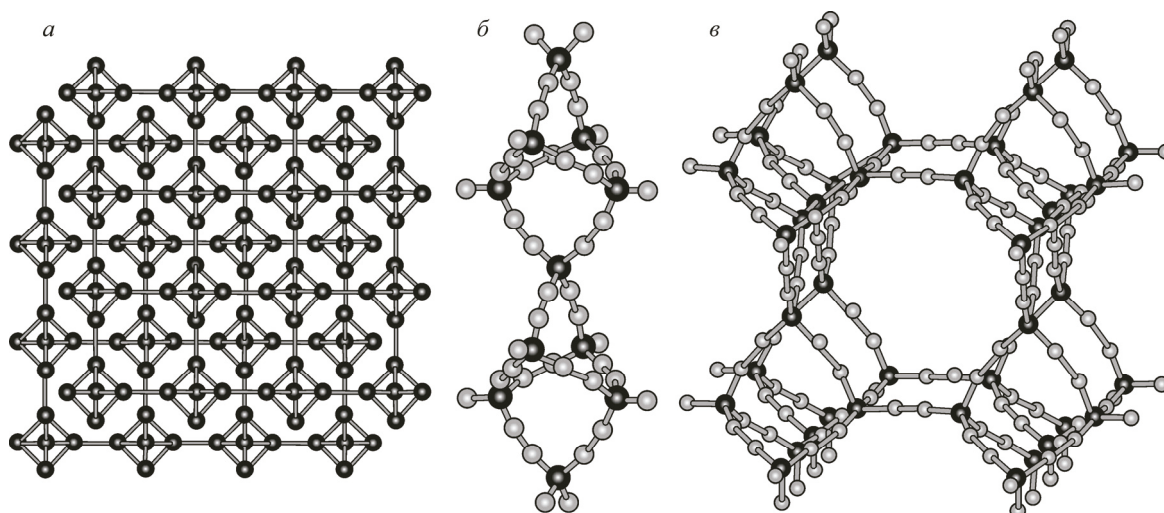


Рис. 8. Структура льда VI: вид вдоль оси четвертого порядка (а); цепочка из молекул воды, на каждой связи показано по два возможных положения протона (б); объединение таких цепочек в трехмерный каркас. Две таких системы водородных связей вставлены одна в другую (в)

к известному структурному типу α -Fe, в котором атомы располагаются по узлам объемно-центрированной кубической решетки (рис. 9), а плотность возрастет вдвое. Таков лед VII. Лед VIII — его протоноупорядоченный вариант, устойчивый при низких температурах. При давлениях выше 60 ГПа лед VII переходит в лед X, в котором протоны расположены между двумя атомами кислорода на равном расстоянии от них (см. рис. 9). Молекулы воды теряют свою индивидуальность. Каждый атом кислорода участвует в четырех симметричных водородных связях, которые заметно короче, чем обычные водородные связи в жидкой воде и в остальных модификациях льдов. Ссылки на оригинальные работы о льде X см. в [1, 2]. Недавно была обнаружена новая модификация льда — лед XVI, представляющая собой пустой (лишенный молекул-гостей) каркас кубического клатратного гидрата II (CSII, рис. 12, в) [66].

Принципиальным отличием полиморфизма кремния, германия и олова от полиморфизма льда является наличие двух классов модификаций, резко различающихся по физическим свойствам и характеру межатомных взаимодействий. Речь идет о фазах полупроводниковых и металлических, хотя, как будет сказано ниже, структуры многих из этих металлических фаз заметно отличаются от классических структур металлов. Углерод тоже имеет модификации, очень различные по своим свойствам и межатомным взаимодействиям: диэлектрик алмаз и графит с почти металлической проводимостью. Но природа проводимости графита, как и проводимости карбина, совсем другая, чем металлических фаз других элементов IV группы. В кристаллических фазах воды природа межмолекулярных взаимодействий не изменяется вплоть до давлений 60 ГПа. Во всех 12 фазах, образующихся при более низких давлениях, молекулы воды соединены друг с другом водородными связями длиной около 2,8 Å. Каждая молекула участвует в четырех таких связях: в двух в качестве донора и в двух — в качестве акцепторе протона.

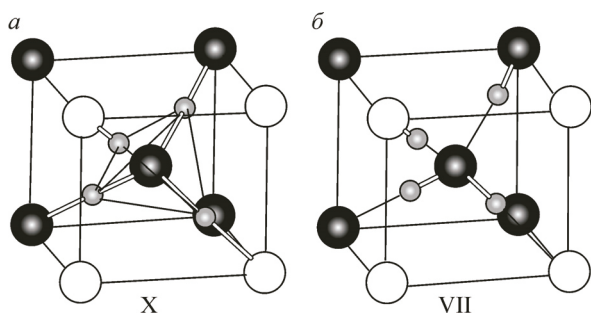


Рис. 9. Лед X, в нем молекулы воды потеряли свою индивидуальность; протоны расположены на диагоналях куба на равных расстояниях от атомов кислорода (а); лед VII, два протона приближены к центральному атому кислорода, два других — к атомам кислорода, занимающим вершины куба; в структуре существуют молекулы воды (б)

Такая ситуация сохраняется даже во льдах VII и VIII, обладающих типичной металлической структурой α -Fe. Как уже говорилось, при давлении выше 60 ГПа существует фаза, в которой отсутствуют молекулы воды, а атомы кислорода соединены сильными симметричными водородными связями. Но отличие межатомных взаимодействий в этой фазе от остальных модификаций льда не столь радикально, как различие между взаимодействиями в полупроводниках и металлах.

Проследим, как меняется структура кремния с ростом давления. Кремний со структурой алмаза при давлении ~ 110 – 120 кбар переходит в модификацию со структурой β -Sn. Далее следуют переходы: β -Sn(Si II) \rightarrow Si XI (~ 130 кбар), Si XI \rightarrow Si V (~ 160 кбар), Si V \rightarrow Si VI (~ 370 кбар), Si VI \rightarrow Si VII (420 кбар), Si VII \rightarrow Si X (780 кбар). При медленном понижении давления возникают метастабильные фазы: Si XII (90 кбар) и Si III (25 кбар). При очень быстром сбрасывании давления до атмосферного обнаружены Si VIII и Si IX. Об образовании метастабильной лонсдейлитовой фазы уже говорилось. О ней см. также [25]. Краткий обзор этих превращений и ссылки на оригинальные работы можно найти в [26, 27]. Полезные сведения о фазах высокого давления различных химических элементов, в том числе и IVb подгруппы, приводятся в обзорной статье Колобяниной [28]. Дадим описание упомянутых структур кремния.

β -Sn. Такую структуру имеет обычное металлическое олово при комнатной температуре и атмосферном давлении. Обычно эту структуру выводят из структуры алмаза. Если ее "сплющить" вдоль одной из осей четвертого порядка, то тетраэдры вокруг атомов сильно искажаются. К центральному атому этих тетраэдров приблизятся еще два атома, так что координационное число станет равным шести. Отношение периодов вдоль осей c и a в кристаллах со структурой β -Sn около 0,55 [29]. Самый большой валентный угол в искаженном тетраэдре $\sim 150^\circ$.

Si V. В этой структуре атомы занимают узлы простой гексагональной решетки. Очень редкая для простых веществ структура [30].

Si XI. Фаза, промежуточная между Si II и Si V, не только на фазовой диаграмме, но и по своему строению (рис. 10). Из ее структуры могут быть получены структуры как β -Sn, так и Si V путем сравнительно небольшого смещения атомов вдоль оси c ромбической ячейки и изменения ее параметров a и b . При $a = b$ мы имеем тетрагональную структуру β -Sn, а при $b/c = \sqrt{3}$ — простую гексагональную решетку [4, 29]. Отношение b/c у Si XI равно 1,053.

Si VI. Структуру этой фазы можно рассматривать как плотную гексагональную упаковку "молекул" Si_2 [30] (рис. 11). Расстояние между атомами в этих "молекулах" $2,34 \text{ \AA}$, что близко длине связи Si—Si в кристалле алмазной модификации кремния. Структурой, очень близкой к структуре Si VI, обладает одна из модификаций цезия — Cs V.

Si VII. При давлении 420 кбар кремний приобретает, наконец, структуру "нормального" металла — гексагональную плотнейшую упаковку. Ее можно вывести из Si V сдвигом одного

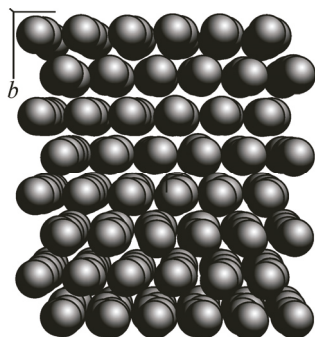


Рис. 10. Структура Si XI.

Атомы изображены в виде шаров, чтобы подчеркнуть их плотную упаковку в слое

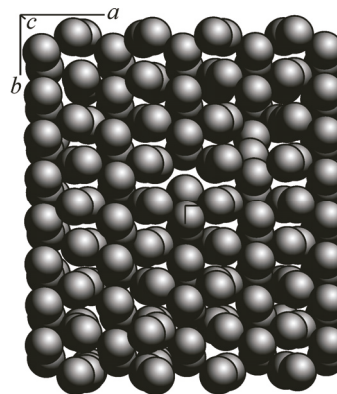


Рис. 11. Структура Si VI

плотнупакованного гексагонального слоя относительно другого, а из Si VI — "раздвижением" димеров Si₂.

Структура метастабильной фазы **Si III** (BC8) представляет собой сравнительно слабо искаженный тетраэдрический каркас, в котором атомы кремния образуют шестичленные кольца в конфигурации *твист-ванна* [3, 4] (см. рис. 5).

Другая метастабильная фаза — **Si XII** (R8) — также тетраэдрический каркас, но в нем присутствуют пяти-, шести- и восьмичленные кольца [3, 4]. Валентные углы в этой фазе искажены сильнее, чем в Si III.

Что касается структур двух тетрагональных метастабильных фаз кремния **Si VIII** и **Si IX**, полученных в результате быстрого понижения давления от ~150 кбар до атмосферного [31], то сведений о них (координат атомов или описания) мне найти не удалось.

Структурные превращения германия, происходящие с ростом давления, очень похожи на соответствующие превращения кремния. Переход алмазной модификации в структуру типа β -Sn также происходит при ~110 кбар. Этот переход подробно исследован в [32]. Зато давление, при котором фазы высокого давления переходят друг в друга, в случае германия заметно выше, чем для кремния. Например, фаза германия со структурой примитивной гексагональной решетки (тип **Si V**) переходит в фазу типа **Si VI** при давлении около 100 ГПа (1000 кбар), которая превращается в структуру типа ГПУ при ~170 ГПа [34, 35].

Как уже говорилось, из структур метастабильных фаз, образующихся при сравнительно низком давлении, фаза BC8 (**Si III**) найдена у обоих элементов. Только у германия обнаружена модификация со структурой льда III. Только у кремния — ромбоэдрическая фаза R8 (**Si XII**).

В отличие от кремния и германия, фаза β -Sn (по которой назван структурный тип) устойчива при атмосферном давлении и комнатной температуре. Это — обычное металлическое (белое) олово, известное человечеству уже не одну тысячу лет. При температуре ниже 286 К устойчивой фазой является модификация со структурой алмаза (серое, или α -Sn). Превращение белого олова в серое — знаменитая "оловянная чума", о которой люди знали задолго до возникновения современной науки. Фазовая диаграмма олова гораздо проще, чем у ее верхних соседей по периодической таблице. При давлении 94 кбар β -Sn переходит в модификацию, в структуре которой атомы расположены по узлам объемноцентрированной тетрагональной решетки с $c/a = 0,91$. Это — "слабосплюсненная" вдоль одной из четверных осей структура ОЦК. Дальнейший рост давления сопровождается увеличением c/a , которое достигает единицы при 44 ГПа (440 кбар) [36, 37]. Олово становится типичным металлом со структурой α -Fe.

АМОРФНЫЕ ФАЗЫ

Не буду ничего говорить об аморфных фазах углерода. Это очень интересная проблема, но она имеет мало отношения к предмету этой статьи. Аморфным льдам, германию и кремнию посвящено много сотен научных публикаций. Основные сведения об аморфных льдах можно найти в обстоятельном обзоре Дебенедетти [38]. О том, какие существуют аморфные льды и как они превращаются в кристаллические льды и обратно, можно прочитать в [1, 2]. Упомяну также любопытную работу [39], в которой говорится, что наряду с обычными метастабильными льдами (все аморфные фазы метастабильны), существуют "дважды метастабильные" льды — недолго живущие формы, переходные между более устойчивыми аморфными модификациями. Много говорилось об аморфных фазах воды, кремния и германия и об их превращениях на конференции "Новые типы фазовых переходов: превращения в неупорядоченных веществах", труды которой опубликованы [40].

Существует по крайней мере три модификации аморфного льда, плотности которых при атмосферном давлении сильно отличаются. При сдавливании аморфного льда низкой плотности (0,94 г/см³) он переходит при давлении около 7 кбар в аморфный лед высокой плотности [41]. Аналогичная фаза получается также при сдавливании льдов Ih и Ic. Ее плотность при атмосферном давлении составляет 1,17 г/см³. Третья фаза — аморфный лед очень высокой плотности — получена изобарическим нагреванием аморфного льда высокой плотности при давле-

нии около 0,1 ГПа [2]. Она может существовать при атмосферном давлении при температуре 80 К. При этом ее плотность около 1,25 г/см³.

Аморфизация кристаллических фаз под давлением — довольно распространенное явление [42]. Так можно получать и аморфные кремний и германий. Превращение аморфной фазы низкой плотности в аморфную фазу высокой плотности известно и для кремния [43]. Оно происходит при давлении около 10 ГПа, а соответствующий переход для германия — при давлении 6 ГПа [44]. Превращения легких аморфных фаз в тяжелые необратимы в случае как воды, так и элементов IV группы. Аморфные фазы воды и элементов IV группы могут превращаться в кристаллические фазы. При этом интересно, что аморфный лед при нагревании превращается сначала в метастабильный экзотический кубический лед Ic (алмазоподобная модификация), а аморфный германий — тоже в экзотическую гексагональную лонсдейлитоподобную модификацию [45].

Переход аморфных форм льда низкой плотности в формы высокой плотности, как и соответствующие переходы между кристаллическими льдами, не сопровождаются кардинальным изменением межмолекулярных взаимодействий. Напротив, соответствующий переход аморфных кремния и германия подобен превращению алмазной формы в β -Sn. Происходит резкое падение электрического сопротивления, как и подобает при переходе полупроводника в металл. При этом естественно происходит увеличение координационного числа. Согласно расчетам, выполненным в работе [44], среднее координационное число аморфного кремния до перехода 4, а после перехода 8,6. Соответственно средний валентный угол при переходе уменьшился с 108,3° до 98°. Несмотря на разную природу перехода, существование разных аморфных модификаций (называемое иногда полиаморфизмом) и способность их к взаимным превращениям — важное общее свойство рассматриваемых здесь групп веществ.

КЛАТРАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Пожалуй, наиболее нетривиальным сходством кристаллохимии воды и элементов IV группы является способность участвовать в образовании клатратных соединений. Клатратные соединения [46] — частный случай соединений включения [47]. В этих соединениях атомы или молекулы одного вещества ("вещества-хозяина") образуют трехмерную сетку, содержащую полости, которые заполняются атомами и молекулами другого вещества ("вещества-гостя"). Об истории открытия и изучения клатратных соединений см. [11, 48]. Хотя структуры клатратов, в которых хозяином является вода, довольно разнообразны [11, 12, 48, 49], наиболее часто встречаются две кубические структуры (CS I и CS II), в которых молекулы воды располагаются по вершинам уже упомянутых многогранников Аллена. В CS I это додекаэдр (12 пятиугольных граней и ни одной шестиугольной) и тетракайдекаэдр (12 пятиугольных и две шестиугольные). Эти многогранники при совместной упаковке образуют каркас, пустоты которого могут быть заполнены атомами криптона и ксенона, молекулами метана, углекислого газа, хлора и многими десятками других молекул подходящего размера. В CS II многогранниками являются тот же додекаэдр и гексакайдекаэдр (12 пятиугольных и 4 шестиугольных граней). В шестнадцатигранных пустотах размещаются более крупные молекулы, чем заполняющие четырнадцатигранные пустоты CS I. Например, молекулы хлороформа, тетрагидрофурана, ацетона. Или по два атома аргона [50, 51]. Малые пустоты (додекаэдры) могут заполняться атомами аргона (по одному), молекулами сероводорода, азота, кислорода. На рис. 12 показаны пустоты в CS II, заполненные атомами аргона, и общий вид на водный каркас вдоль одной из осей четвертого порядка.

Атомы кремния, германия и олова могут, соединяясь друг с другом, образовывать каркасы с точно такой же геометрией, что и молекулы воды в каркасных гидратах со структурами CS I и CS II. В пустотах располагаются атомы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Ссылки на первые публикации об этих необычных веществах можно найти, например, в [52]. Литература о клатратах элементов IV группы не столь обширна, как о клатратах водных, но насчитывает много сотен наименований. Неплохой обзор современных представлений

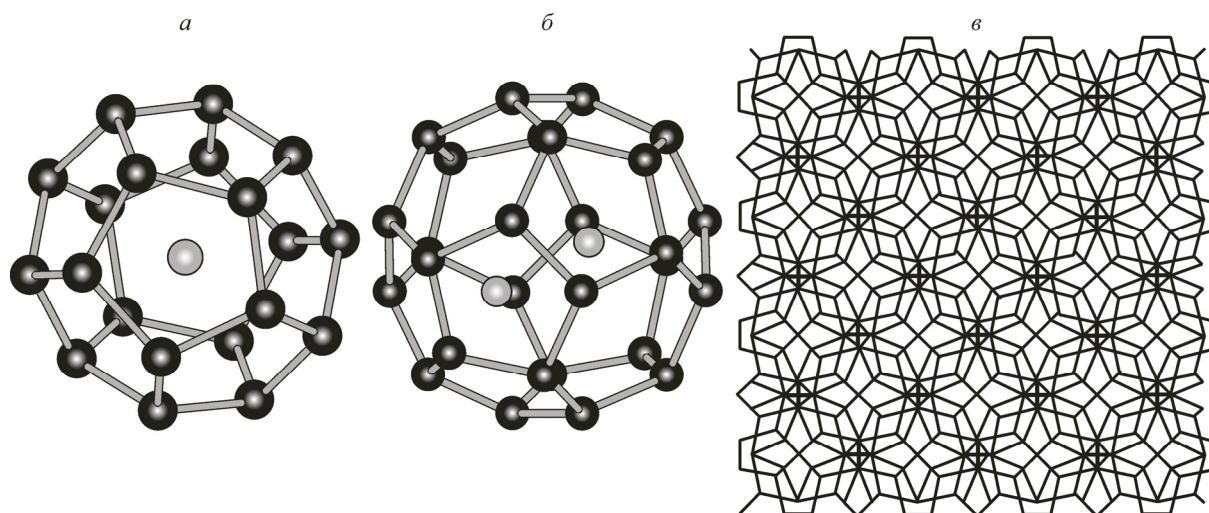


Рис. 12. Структура клатратного гидрата типа CS II: атом аргона в додекаэдрической пустоте (а); два атома аргона в гексакайдодекаэдрической пустоте (б); сетка водородных связей между молекулами воды в водном каркасе (в); так же устроены многие клатратные соединения кремния, германия и олова, вместо атомов кислорода — атомы элементов IV группы, вместо атомов инертного газа — атомы щелочных и других металлов

о клатратных соединениях с каркасом из атомов элементов IV группы можно найти в [53]. Приведу ссылки на некоторые наиболее типичные публикации, которые позволят читателю составить представление о том, какого рода исследования ведутся в этой области [54—59]. Некоторые клатратные соединения обладают термоэлектрическими свойствами [56, 59], а при низких температурах могут проявлять свойства сверхпроводников [57].

О возможности существования клатратных соединений на базе углерода говорилось во введении. По крайней мере, получены клатраты с каркасом из атомов углерода, часть которых замещена на атомы азота [10].

Как и в случае водных клатратов, для клатратов элементов IVb группы кубические структуры типа I и II самые распространенные, но далеко не единственные. В литературе чаще всего упоминаются структуры типа III [60] и VIII [61—64]. Элементарная ячейка клатратов типа VIII содержит 8 искаженных додекаэдров и 46 атомов элемента IV группы (как и в структуре типа I). Элементарная ячейка клатрата III содержит 10 додекаэдров с 12 пятиугольными гранями, 16 тетракайдекаэдров с 12 пятиугольными и двумя шестиугольными гранями, 4 пентакайдекаэдров с 12 пятиугольными и тремя шестиугольными гранями (это тоже многогранник Аллена) [63]. Существуют и клатратные гидраты с такой структурой, например, $\text{Br}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}_{172}$ [11]. В гидрате брома додекаэдрические пустоты не заполнены, это тоже многогранник Аллена [65].

Удивительная идентичность клатратных структур воды и элементов IV группы еще раз говорит о существовании общих принципов, лежащих в основе организации атомов и молекул, независимо от характера взаимодействия между ними, и о единстве природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структуры, образуемые молекулами воды и атомами элементов IV группы, необычайно разнообразны. Причины этого разнообразия различны для разных групп веществ. Полиморфизм углерода вызван различным валентным состоянием атомов в разных аллотропных формах [13] (sp^3 — алмаз и лонсдейлит, sp^2 — модификации графита и фуллерены, sp — карбины). Полиморфизм воды связан с большим числом вариантов структуры сетки водородных связей с приблизительно тетраэдрической координацией молекул. Требования к углам между водородными связями далеко не такие жесткие, как к валентным углам между ковалентными связями, в которых участвуют sp^3 -гибридизированные атомы углерода. Поэтому структурные возможности молекул воды в построении трехмерных конструкций гораздо богаче, чем тетраэдри-

ческих атомов углерода. Кремний, германий и олово в этом смысле занимают промежуточное между водой и углеродом положение. Более длинные и более слабые, чем связи C—C, валентные связи между атомами кремния, германия и олова способствуют возникновению структур, в которых длины связи и углы между ними могут варьировать (хотя не в таких широких пределах, как связи между молекулами воды). Характерно, что все тетраэдрические постройки из атомов кремния и германия, кроме алмазной, метастабильны. Искажение тетраэдрической координации приводит к повышению энергии системы, и структура алмаза оказывается заметно более выгодной. Почему так трудно получить у этих элементов лонсдейлитовую модификацию, для меня остается загадкой. Разнообразие структур кремния и германия обусловлено их способностью переходить в металлическое состояние. При этом возникает много фаз, в структуре которых видна борьба двух тенденций — стремление металла упаковать свои атомы плотно и стремление полупроводника сохранить направленные валентные связи. Только при очень высоких давлениях кремний и германий обретают структуры типичных металлов — ГПУ, ОЦК и ГЦК. У олова стремление сохранить направленные валентные связи минимально. Металлоподобная фаза олова β -Sn устойчива при атмосферном давлении. С ростом давления она спокойно превращается в фазу типа α -Fe. Свинец уже не проявляет никакого стремления принять структуру, похожую на алмаз. При обычных условиях у него такая же структура, как у меди. При очень высоких давлениях она переходит в ГПУ (структурный тип магния). Прочие же элементы этой подгруппы сверкают разнообразием своих структур, часто очень красивых, как красивы структуры, образуемые молекулами воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии. — 2006. — **75**, № 1. — С. 64 — 85.
2. Malenkov G. // J. Phys. Condens. Matter. — 2009. — **21**, N 28. — P. 283101.
3. Crain J., Ackland G.J., Clark S.J. // Rep. Progr. Phys. — 1995. — **58**. — P. 705 — 704.
4. McMahon M.I., Nemes R.J. // Phys. Status Solidi. — 1996. — **198**. — P. 389 — 402.
5. Косяков В.И. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 1. — С. 162 — 170.
6. Желиговская Е.А. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 6. — С. 1035 — 1039.
7. Perrotoni C.A., da Jornada J.A.H. // J. Phys. Condens. Matter. — 2001. — **13**. — P. 5981 — 5998.
8. Connetable D. // Phys. Rev. B. — 2010. — **82**, N 7. — P. 075209.
9. Colonna F. // Solid State Commun. — 2012. — **152**, N 3. — P. 180 — 184.
10. Chan Kwai S., Miller M.A., Liang W. et al. // Mater. Res. Lett. — 2013. — **2**, N 2. — P. 70 — 75.
11. Jeffrey G.A. Clathrate hydrates. In: Inclusion compounds. Vol. 1. / eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. McNicol — London: Academic Press, 1984. — P. 135 — 150.
12. Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2003. — **XLVI**, вып. 3.
13. Bobev S., Sevov S.C. // J. Solid State Chem. — 2000. — **153**, N 1. — P. 92 — 105.
14. Kartunin A.J., Fässler T.F. // Chemistry. — 2014. — **20**, N 22. — P. 6693 — 6698.
15. Liebau F. Structural similarities and dissimilarities between SiO₂ and H₂O. In: The Physics and Technology of Amorphous SiO₂ / Ed. R.A.B. Devine. — New York, London: Plenum Press, 1988. — P. 15 — 35.
16. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. — 1962. — **3**, № 2. — С. 243 — 266.
17. Liu S.X., Welch M.D., Klinowski J. // J. Phys. Chem. B. — 1997. — **101**, N 15. — P. 2811 — 2814.
18. Ackland G.J. // Phys. Status Solidi B — Basic Research. — 2001. — **223**, N 2. — P. 361 — 368.
19. Сладков А.М. Карбин — третья аллотропная форма углерода. / ред. Ю.Н. Бубнов. — М.: Наука, 2003.
20. Grunbach M.P., Martin R.M. // Solid State Commun. — 1996. — **100**, N 2. — P. 61 — 65.
21. Kasper J.S., Richards S.M. // Acta Crystallogr. — 1964. — **17**. — P. 152 — 755.
22. Salzmann C.G., Radaelli P.G., Mayer E., Finney J.L. // Phys. Rev. Lett. — 2009. — **103**. — P. 105701.
23. Wu B.R. // Phys. Rev. B. — 2000. — **61**. — P. PRB61-5 — PRB61-8.
24. Hebbache M., Mattesini M., Szeftel J. // Phys. Rev. A. — 2001. — **63**. — P. 205201-1 — 205201-6.
25. McMahon M.I., Nemes R.J. // Phys. Rev. B. — 1993. — **47**, N 13. — P. 8337 — 8340.
26. Колобянина Т.Н. // Успехи физ. наук. — 2002. — **172**, № 12. — С. 1361 — 1369.
27. Hu J.Z., Spain I.L. // Solid State Commun. — 1984. — **51**, N 5. — P. 263 — 266.
28. Hanfland M., Schwarz U., Syassen K., Takemura K. // Phys. Rev. Lett. — 1999. — **82**, N 6. — P. 1197 — 1200.
29. Christensen N.E., Novikov D.L., Methfessel M. // Solid State Commun. — 1999. — **110**. — P. 615 — 619.
30. Zhao Y.X., Buehler F., Sites J.R., Spain I.L. // Solid State Commun. — 1986. — **59**, N 10. — P. 679 — 682.

31. Xiaozhi Yan, Dayong Tan, Xiangtin Ren et al. // Appl. Phys. Lett. – 2015. – **106**. – P. 171902.
32. Takemura K., Schwarz U., Syassen-K., Hanfland M., Christensen N.E., Novikov D.L., Loa I. // Phys. Rev. B. – 2000. – **62**, N 16. – P. 10603 – 10606.
33. Ahuja R., Johansson B. // J. Appl. Phys. – 2001. – **89**, N 5. – P. 2547 – 2549.
34. Desgreniers S., Vohra Y.K., Ruoff A.L. // Phys. Rev. B. – 1989. – **39**, N 14. – P. 10359 – 10361.
35. Mabire C., Hereil P.-L. // J. Phys. IV. France. – 2000. – **10**. – P. 749 – 754.
36. Debenedetti P.G. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – **15**. – P. R1669 – R1726.
37. Tulk C.A., Benmore C.J., Urquidi J., Klug D.D., Tomberti B., Egelstaff P.A., Neuefeind J. // Science. – 2002. – **297**. – P. 1320 – 1323.
38. New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances / (Eds. V.V. Brazhkin, S.V. Buldyrev, V.N. Ryzhov, H.E. Stanley). NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. **81**. Kluwer, Dordrecht, 2002.
39. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. // Nature. – 1985. – **314**. – P. 76 – 78.
40. Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Stalgorodova O.V., Gromnitskaya E.L., Popova S.V., Tsiok O.B. // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – **212**. – P. 49 – 54.
41. Durandurdu M., Drabold D.A. // Phys. Rev. B. – 2001. – **64**. – P. 014101-1 – 014101-7.
42. Durandurdu M., Drabold D.A. // Phys. Rev. B. – 2002. – **66**, N 4. – P. 1201 – 1201.
43. Williams J.S., Haber B., Desmukh S. et al. // Phys. Status Solidi — Rap. Res. Lett. – 2013. – **7**, N 5. – P. 355 – 359.
44. Lipkowski J. // Annual Rep. Progr. Chem. Section C. – 1995. – **92**. – P. 307 – 338.
45. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского ун-та, 1988.
46. Davidson D.W. Clathrate hydrates. In: Water: A comprehensive treatise / Ed. F. Franks. – N.Y. ets.: Plenum Press, 1973. – v.2. – P. 115 – 234.
47. Дядин Ю.А., Удачин К.А. // Журн. структур. химии. – 1987. – **28**, № 3. – С. 75 – 116.
48. Natural gas hydrates in oceanic and permafrost environments. / Ed. M.D. Max. – Dordrecht. – Boston—London: Kluwer Academic Publishers, 2000.
49. Mousis O., Gautier D., Bockeleemorvan D. // ICARUS. – 2002. – **156**, N 1. – P. 162 – 175.
50. Devlin J.P. // J. Geophys. Res. — Planets. – 2001. – **106**, N E12. – P. 33333 – 33349.
51. Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2004. – **48**, N 1. – P. 45 – 54.
52. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. 2. – С. S258 – S266.
53. Fukuoka H., Iwai K., Yamanaka S., Abe H., Yoza K., Haming L. // J. Solid State Chem. – 2000. – **151**, N 1. – P. 117 – 121.
54. Tabakabatake T. Nano-cage structured materials: clathrates. In: Thermoelectric Nanomaterials. Materials Design and Application. / Eds. K. Kumoto, T. Mori, 2013. – XIX.
55. Ramachandra G.K., Mcmillan P.F., Deb S.K., Somayazulu M., Gryko J., Dong J.J., Sankey O.F. // J. Phys. — Condens. Matter. – 2000. – **12**, N 17. – P. 4013 – 4020.
56. Nolas G.S., Kendziora C.A. // Phys. Rev. B. – 2000. – **62**, N 11. – P. 7157 – 7161.
57. Chen F., Stokes K.L., Nolas G.S. // J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – **63**. – P. 827 – 832.
58. Yamanaka S., Enishi E., Fukuoka H., Yasukawa M. // Inorg. Chem. – 2000. – **39**, N 1. – P. 56 – 58.
59. Schäfer M., Bobev S. // Inorganics. – 2014. – **2**, N 2. – P. 79 – 95.
60. Schäfer M., Bobev S. // JACS. – 2013. – **135**, N 5. – P. 1696 – 1699.
61. Christensen M., Johnsen S., Iversen B.B. // Dalton Trans. – 2010. – **39**. – P. 978 – 992.
62. Kim J.-H., Okamoto N.L., Kishida K. et al. // Acta Mater. – 2006. – **54**, N 8. – P. 2057 – 2062.
63. Deng Shu-Kang, Li De-Cong, Shen Lan-Xian et al. // Chin. Phys. B. – 2012. – **21**, N 1. – P. 017401-1 – 017401-5.
64. Norouzzadeh P., Krasinski J.S., Myles C.W., Vashae D. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – **17**, N 14. – P. 8850-9.
65. Bobev S., Sevov C. // JACS. – 2001. – **123**. – P. 3389 – 3390.
66. Falenty A., Hansen T.C., Kuhs W.F. // Nature. – 2014. – **516**. – P. 231 – 233.