

Тайная метастабильность молекулярных веществ и новые полимеры высокого давления



Метастабильность

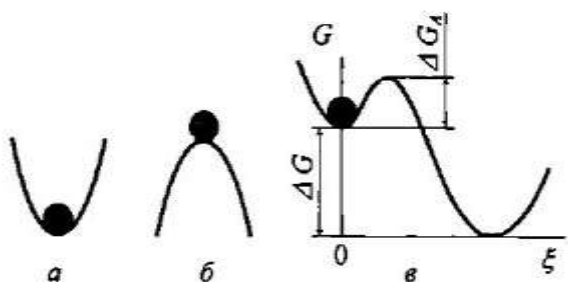
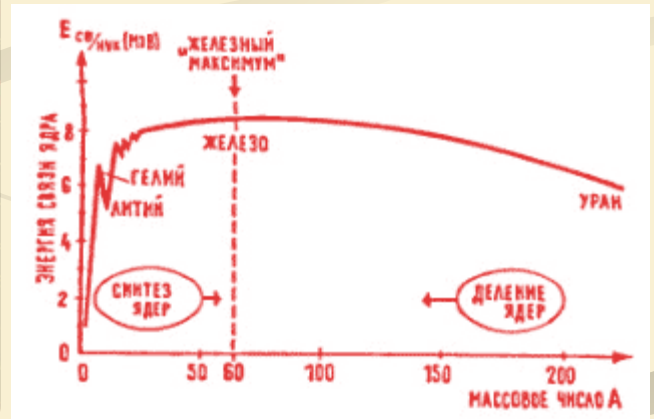
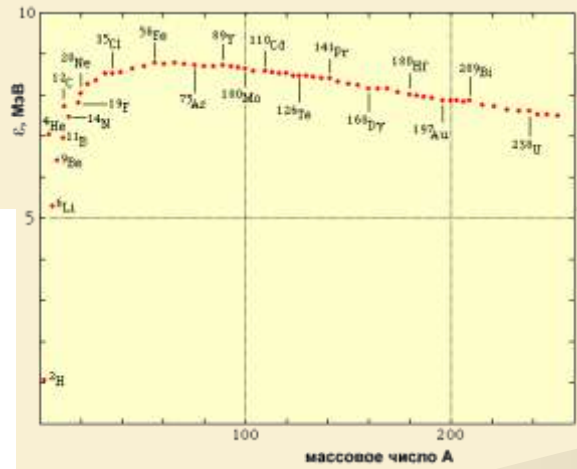
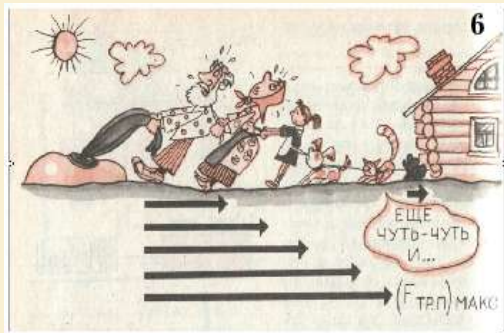
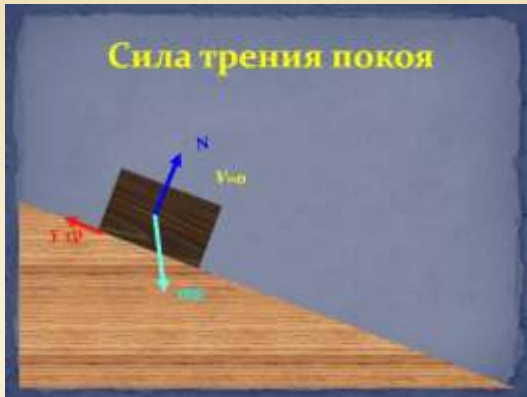


Рис. 4.1. Основные виды устойчивости равновесных состояний: а — стабильное (устойчивое), б — нестабильное, в — метастабильное

Электромагнитное взаимодействие и химическая связь

Естественная единица кулоновского взаимодействия на атомных масштабах — это ридберг ($Ry = me^4/2\hbar^2 = 13,6 \text{ эВ}$) — энергия ионизации атома водорода. Эффек-

знаками. В результате энергии сцепления веществ с металлическим, ионным и ковалентным типами меж-атомного взаимодействия в расчёте на атом оказываются в несколько раз меньше Ry и лежат в диапазоне 1–10 эВ на атом. При нагревании термическое возбуждение колебаний атомов при достижении их критических значений приводит к плавлению вещества, а затем — к его испарению. Большие энергии сцепления — 1–10 эВ на атом (рис. 1) — приводят к высоким значениям температуры критической точки жидкость–газ ($\sim 10^4 \text{ К}$), высоким температурам кипения веществ ($\sim 10^3 - 10^4 \text{ К}$) и, как правило, к высоким температурам плавления ($\sim 10^3 \text{ К}$)

Взаимодействие возникает лишь в следующем порядке возмущений — это флуктуационное диполь-дипольное (ван-дер-ваальсово) взаимодействие. Потенциал притяжения при этом $U(R) \sim r_0^5/R^6$, где r_0 — эффективный размер атома, R — межатомное расстояние, т.е. меньшее кулоновского в $(r_0/R)^5$ раз. Для инертных газов $R/r_0 \sim 3$

В результате инертные газы и большинство молекулярных веществ имеют низкие температуры кипения (и температуры критических точек жидкость–газ): $\sim 10^2 \text{ К}$, и соответственно низкие температуры плавления: $\sim 10 - 10^2 \text{ К}$ (см. рис. 2 и 3). При нормальных условиях

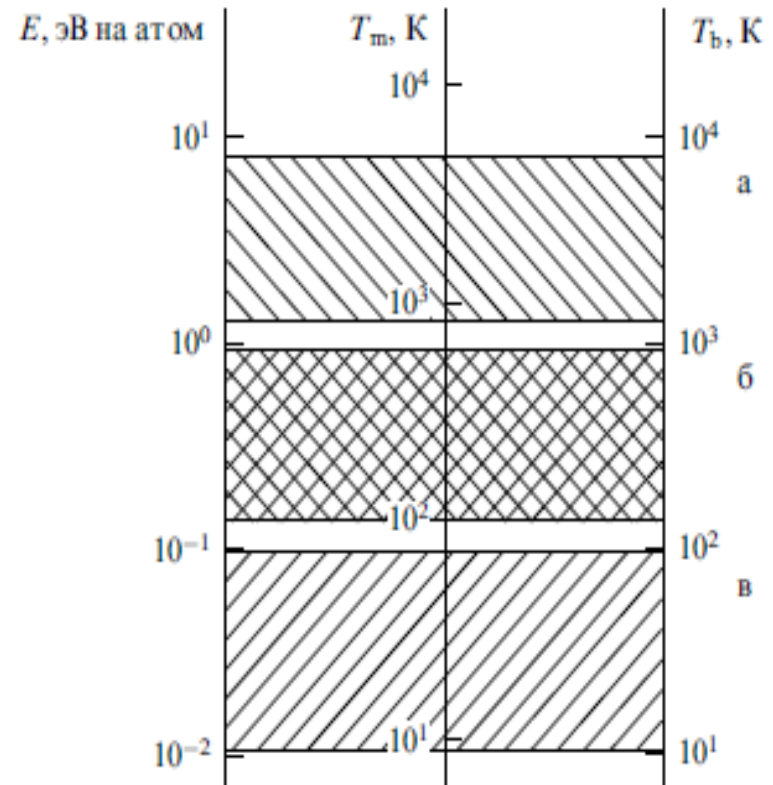


Рис. 3. Диапазоны энергий связи в расчете на атом и соответствующие диапазоны температур плавления и кипения для веществ с разными типами связи: (а) "сильная" (ковалентная, металлическая, ионная) связь, (б) водородная связь, (в) "слабая" (молекулярная, ван-дер-ваальсова) связь.

Итак, объектами исследования физики в основном являются стабильные фазы элементарных веществ и простых соединений, в то время как химия исследует, главным образом, метастабильные фазы сложных соединений. Проблемы и недоразумения обычно возникают в пограничной области при исследовании фазовых переходов в молекулярных веществах на основе соединений легких элементов, включая простые соединения в системе C–O–N–H. Ввиду относительной простоты данных соединений физики их рассматривают как "свои" объекты, зачастую не подозревая, что подавляющее большинство конденсированных фаз этих соединений не являются термодинамически равновесными состояниями.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА – ВЫСОКИЕ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ**

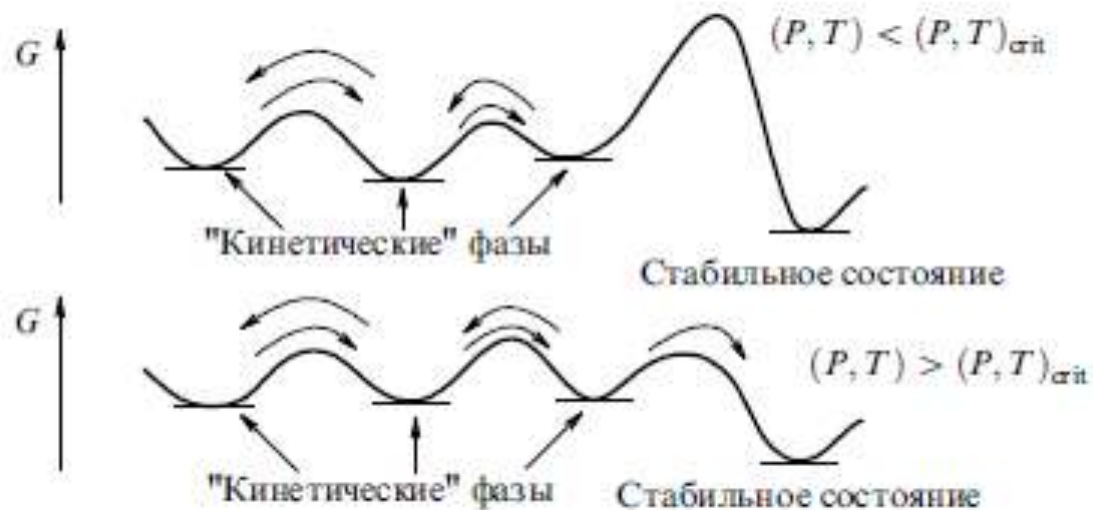


Рис. 1. Минимумы в конфигурационном пространстве, отвечающие метастабильным (кинетическим) и стабильным состояниям фаз. При изменении температуры и давления возможны обратимые превращения между различными метастабильными фазами. При давлениях и температурах ниже критических переход в стабильное состояние с наименьшим значением свободной энергии Гиббса G за экспериментальные времена не происходит. При достижении критических температур и давлений энергетический барьер, отделяющий метастабильные фазы от стабильного состояния, уменьшается, и за экспериментальные времена происходит необратимое превращение в стабильную фазу.

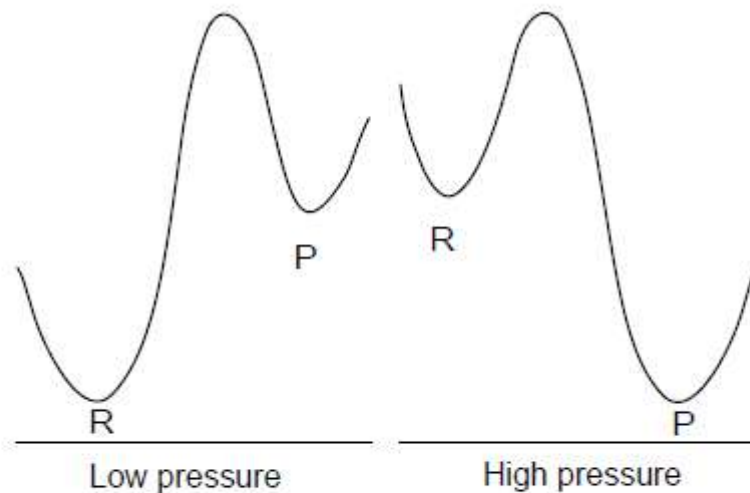


Fig. 6.2 Schematic free energy diagram for a reversible high-pressure reaction. R and P indicate the reactant and product coordinates, respectively.

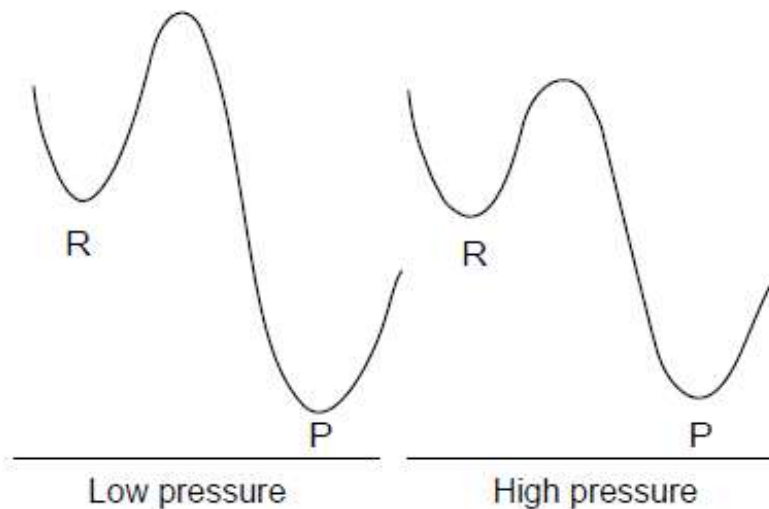


Fig. 6.3 Schematic free energy diagram for an irreversible high-pressure reaction. R and P indicate the reactant and product coordinates, respectively.

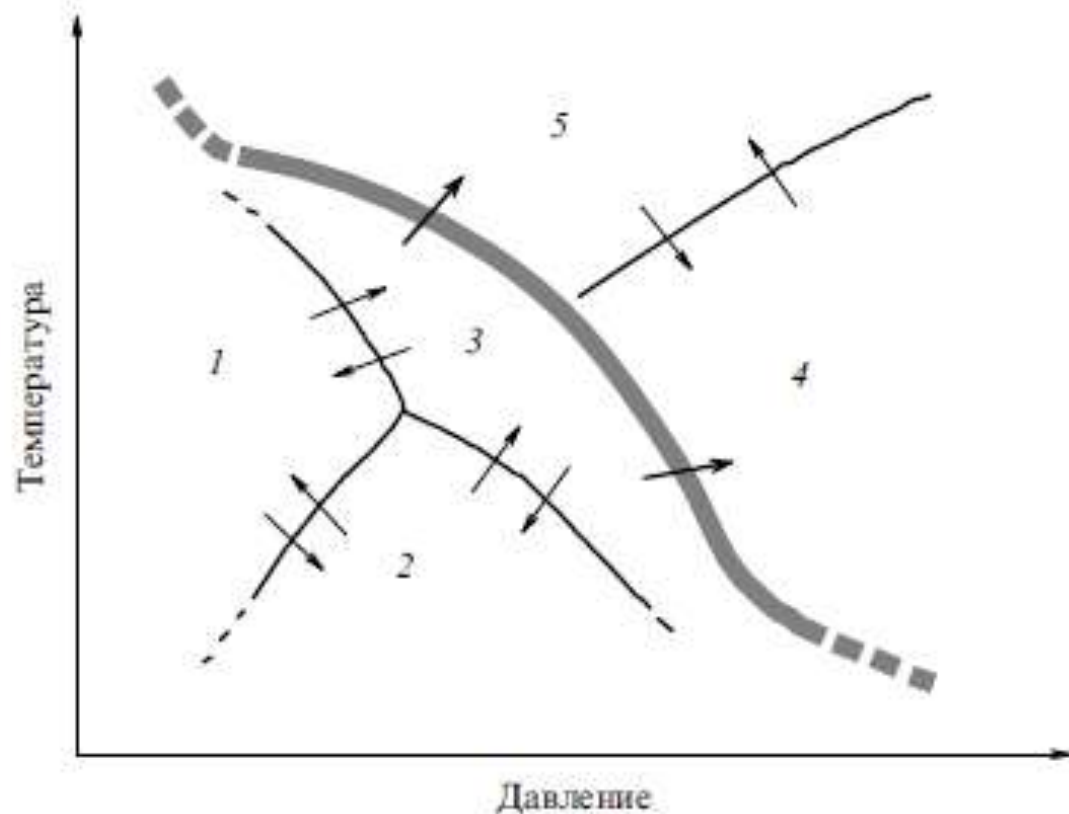


Рис. 2. Обобщенная диаграмма превращений метастабильных фаз. Серая полоса соответствует зоне необратимой релаксации метастабильных фаз в равновесные состояния и разделяет квазиравновесную и равновесную P, T -области. Внутри каждой из областей переходы между метастабильными фазами (1–2, 2–3, 1–3) и стабильными фазами (4–5) являются обратимыми. Превращения 3–4 и 3–5 из метастабильных фаз в стабильные состояния являются необратимыми.

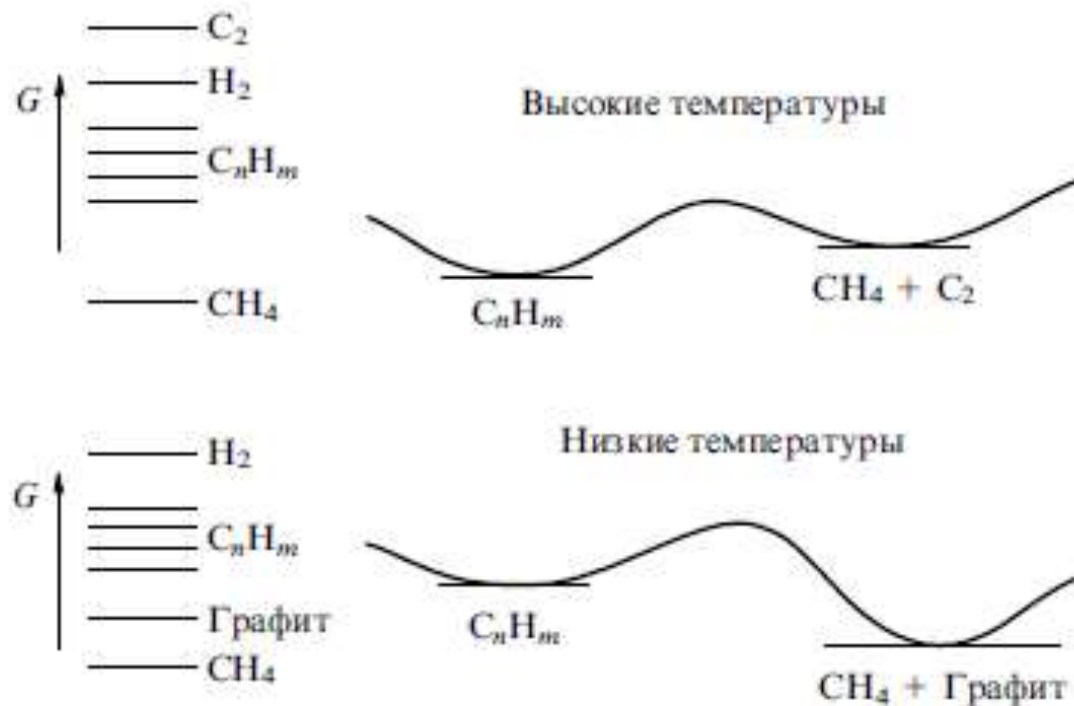
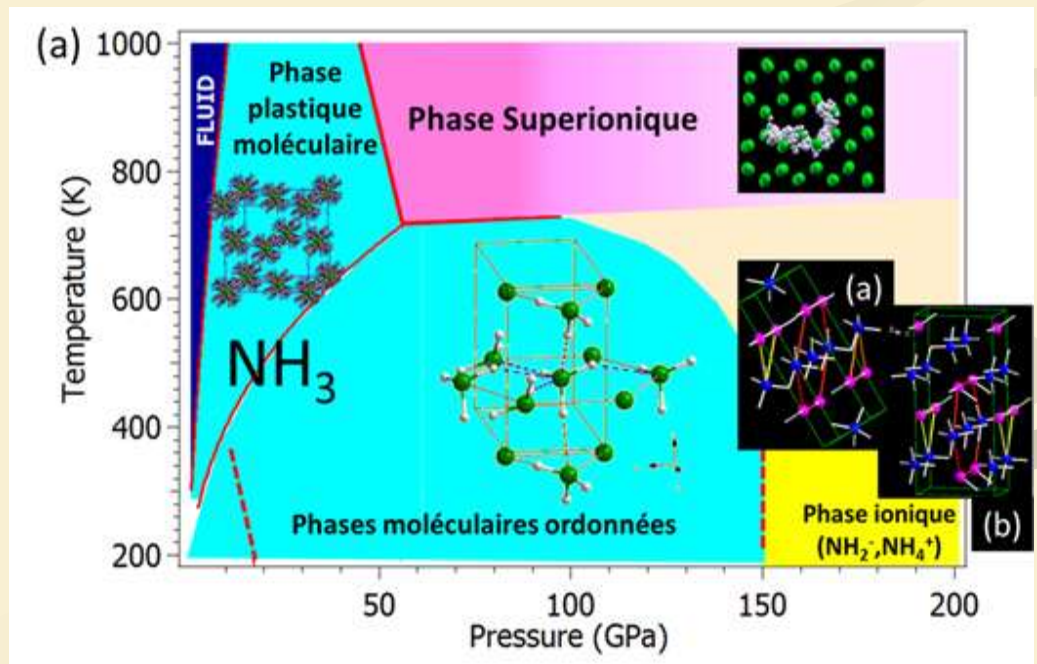
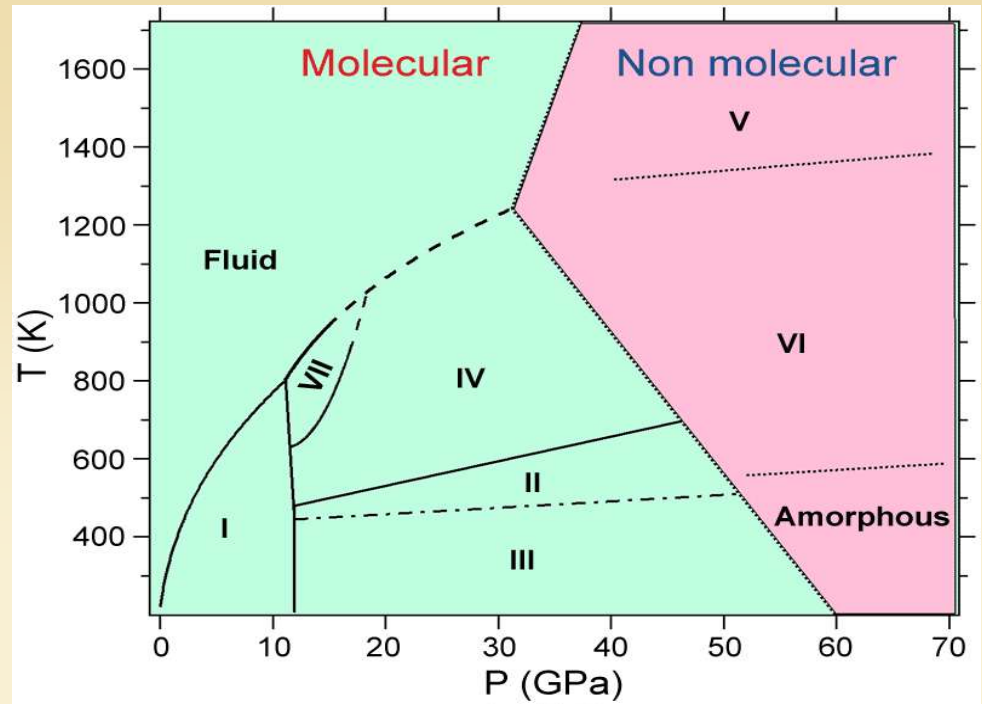
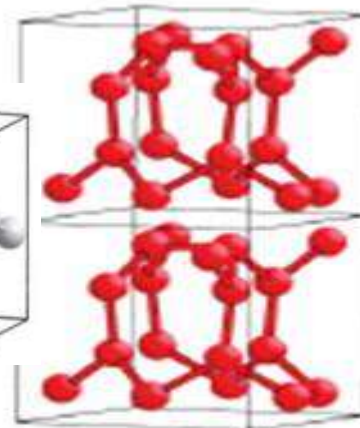
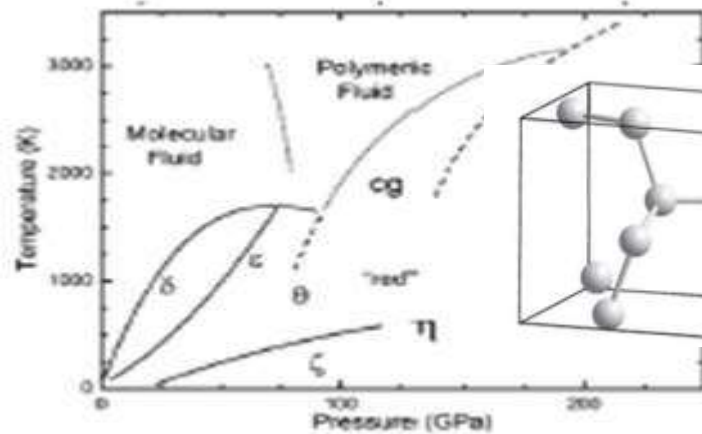


Рис. 3. Свободные энергии Гиббса G для углерода, водорода и углеводородов при высоких температурах (газовые фазы) и низких температурах (конденсированные фазы). При высоких температурах большинство газовых фаз на основе различных молекул углеводородов являются равновесными. При низких температурах равновесной является лишь смесь метана CH_4 и графита в соответствующей пропорции, а углеводороды промежуточных составов существуют в метастабильном состоянии, благодаря наличию энергетического барьера для перехода в смесь метан – графит.

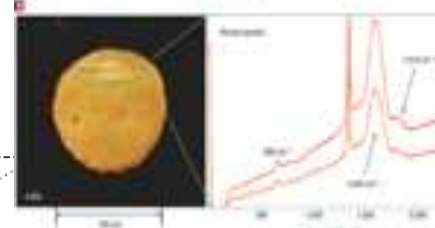
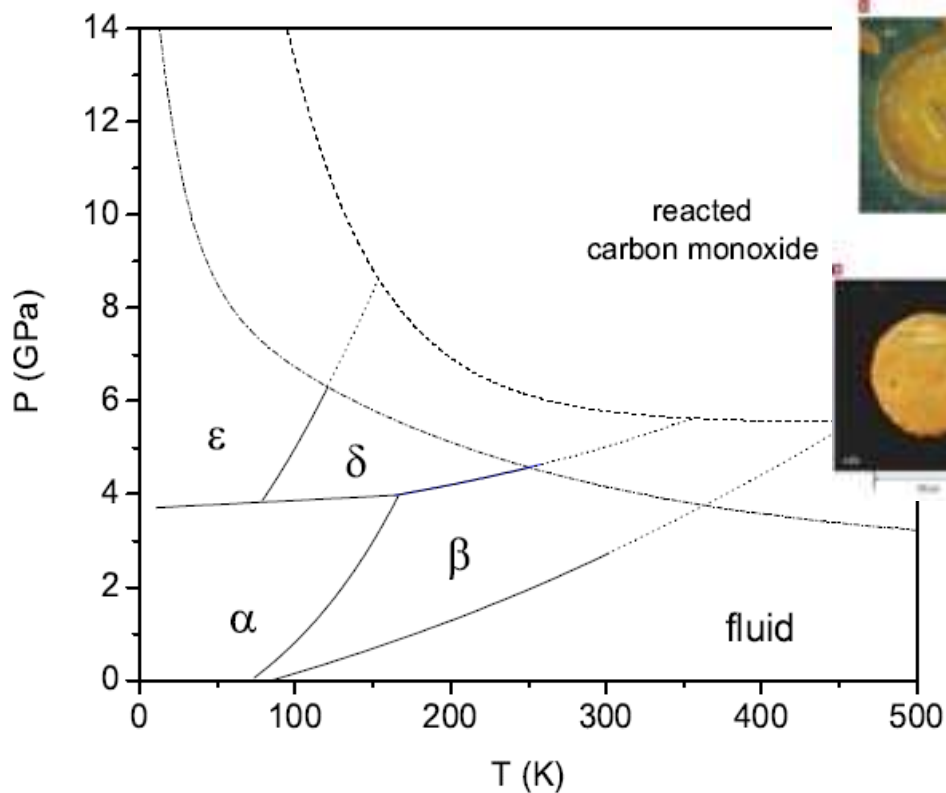
Равновесные фазовые P,T-диаграммы CO₂ и NH₃



Равновесная
фазовая P,T-
диаграмма N₂ и
диаграмма CO,
содержащая
обратимую и
необратимую
части



Pba2-N₇



Необратимое превращение ацетилена в полиацетилен при сжатии

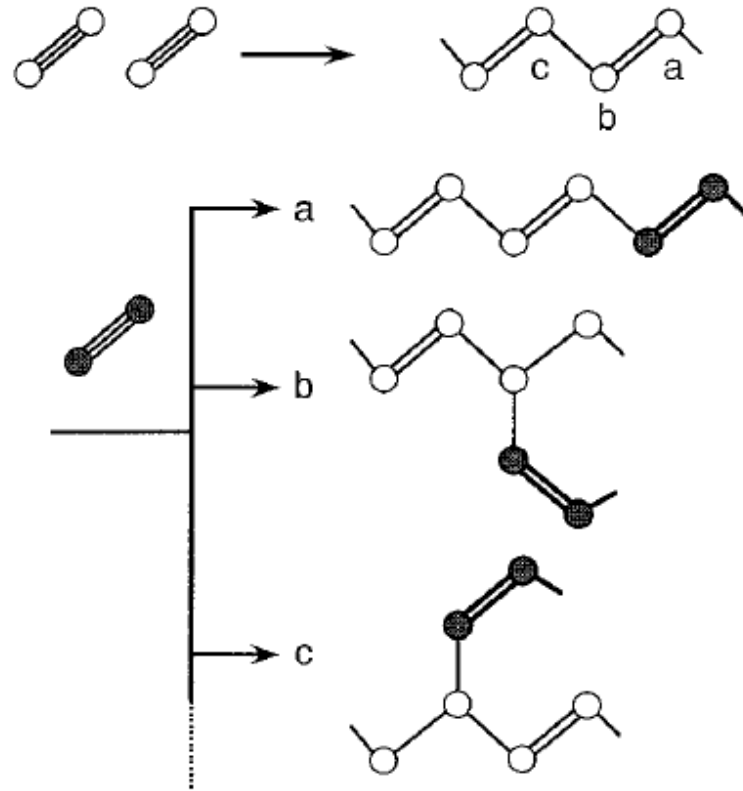


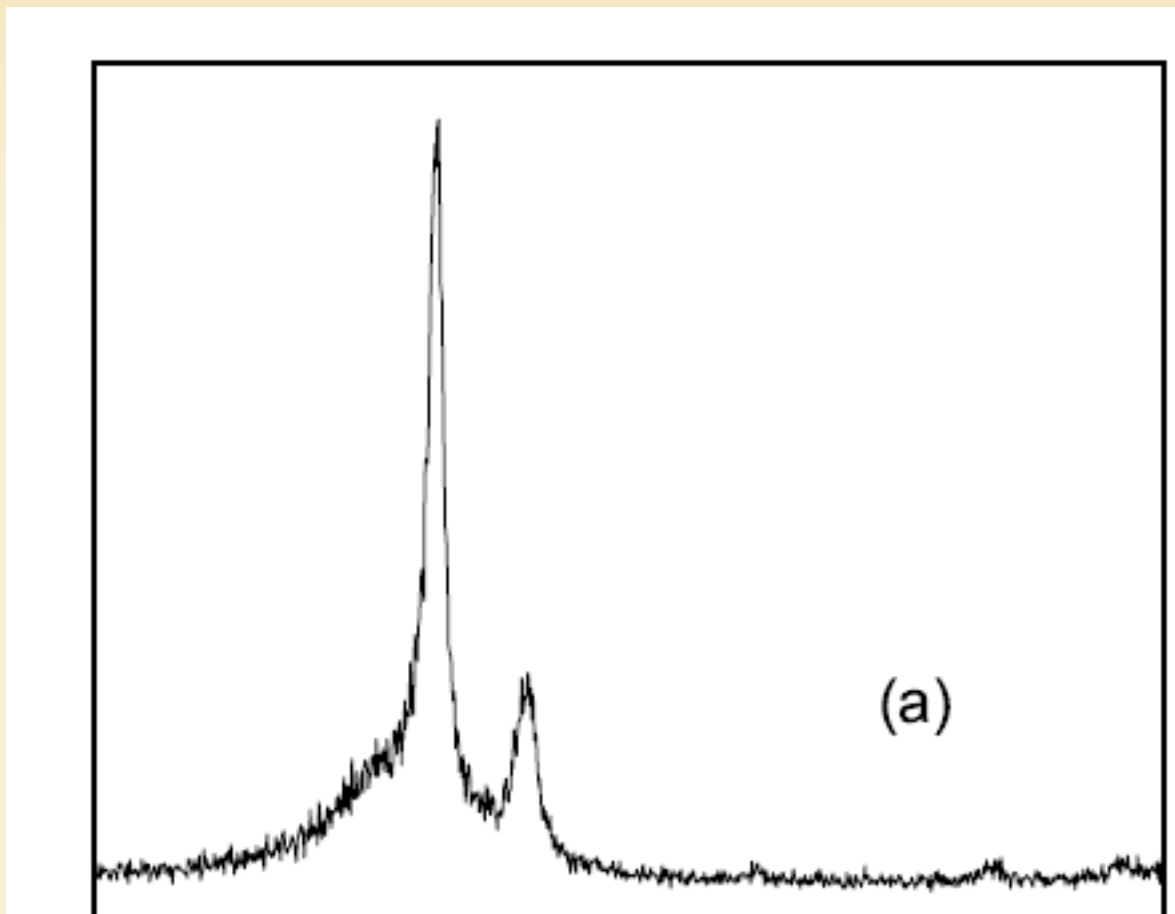
Figure 8. Some possible paths for the polymerization reaction of acetylene. Paths a–c illustrate the reaction between the acetylene molecule and a part of the already formed chain.

IV. Discussion

We summarize the experimental results obtained for the polymerization of acetylene.

1. Polymerization started at 4.2 GPa in the orthorhombic phase. C=C bonds were formed at the initial stage of the reaction, and soon saturated C–C bonds were formed.

Полиэтилен высокого давления



Полимеризация
пропена
($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$)
под давлением
или при
нагревании

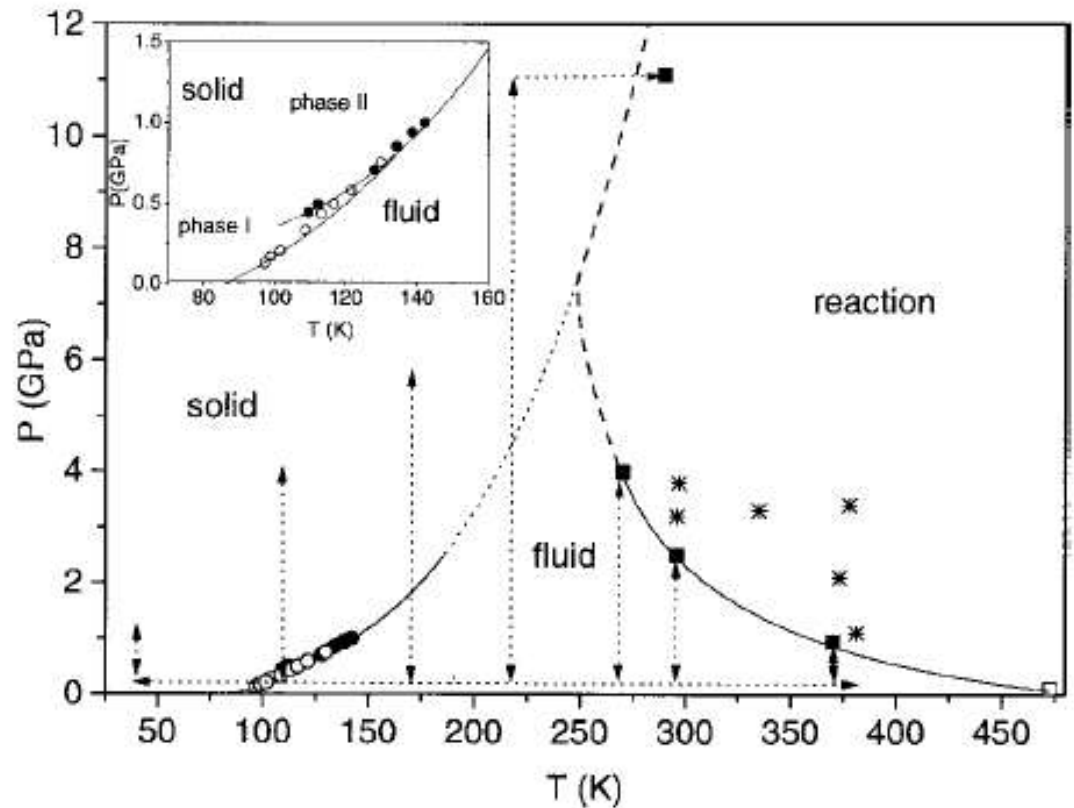
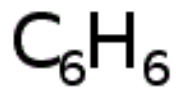
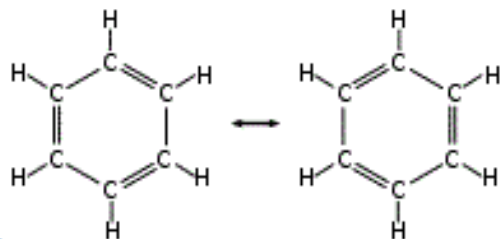


FIG. 1. Phase diagram of propene. Empty and full circles are experimental points relative to the melting from Ref. 18. The melting line, extrapolated according to the Simon-Glatzel equation,¹⁸ is drawn as a dotted line above 2.5 GPa to indicate that it is not reliable above this pressure. The isobaric and isothermal studies performed in this work are indicated by dotted arrows. Empty square indicates the spontaneous polymerization observed in Ref. 21 at 473 K. Full squares are the threshold conditions for the onset of the reaction observed in this work. A tentative stability boundary for the monomer is identified by the full line passing through these points and by the dashed line that overlaps the melting above 250 K. Stars are the P - T conditions at which the reaction kinetic was studied.

Ароматика под давлением (бензол, пиридин, фуран, тиофен и др)



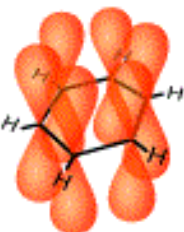
бензол
молекулярная формула



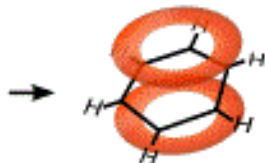
Формула Кекуле



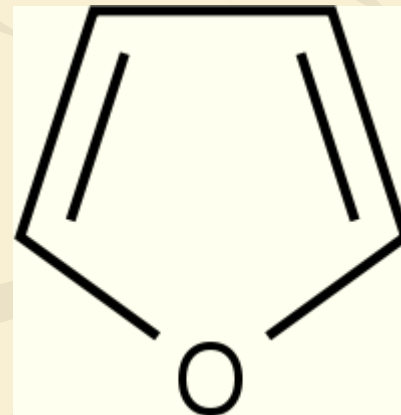
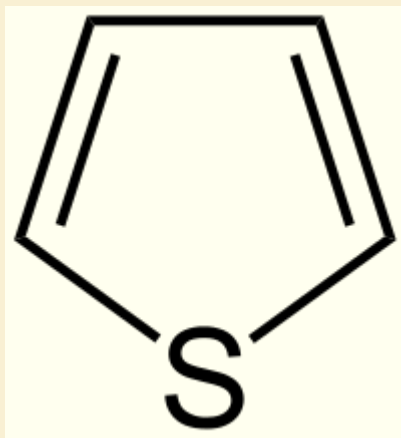
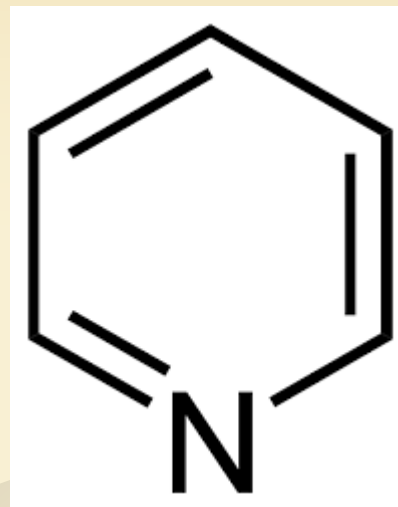
сигма связи
sp - гибридизация



6 p_z орбитали



Единая
Пи-система



Бензол под давлением

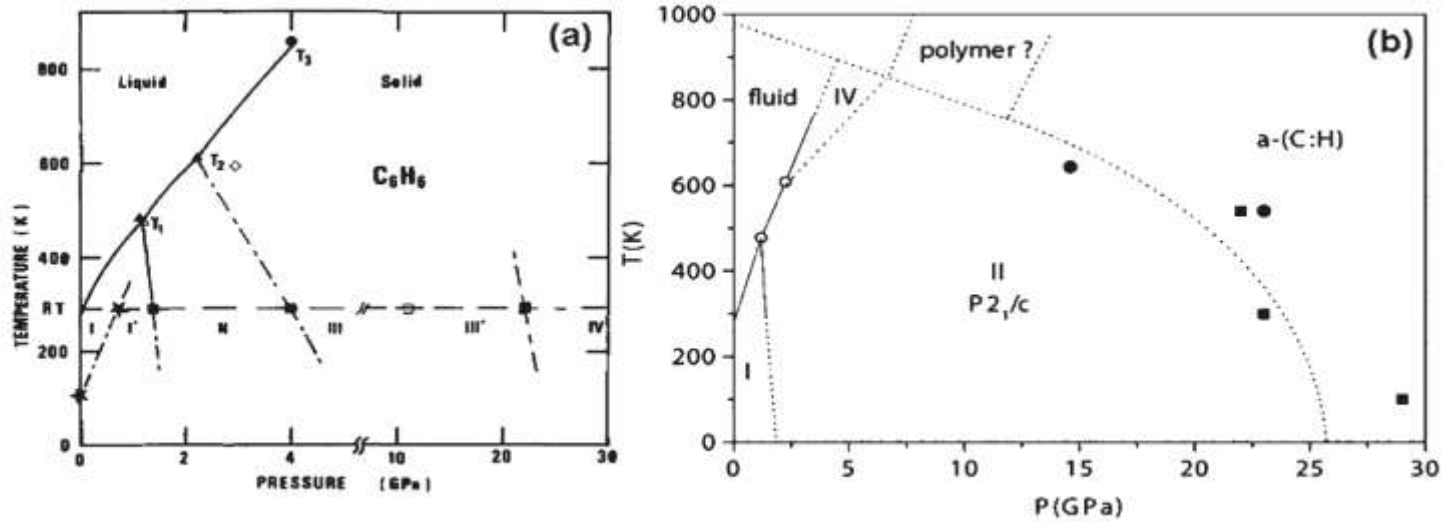
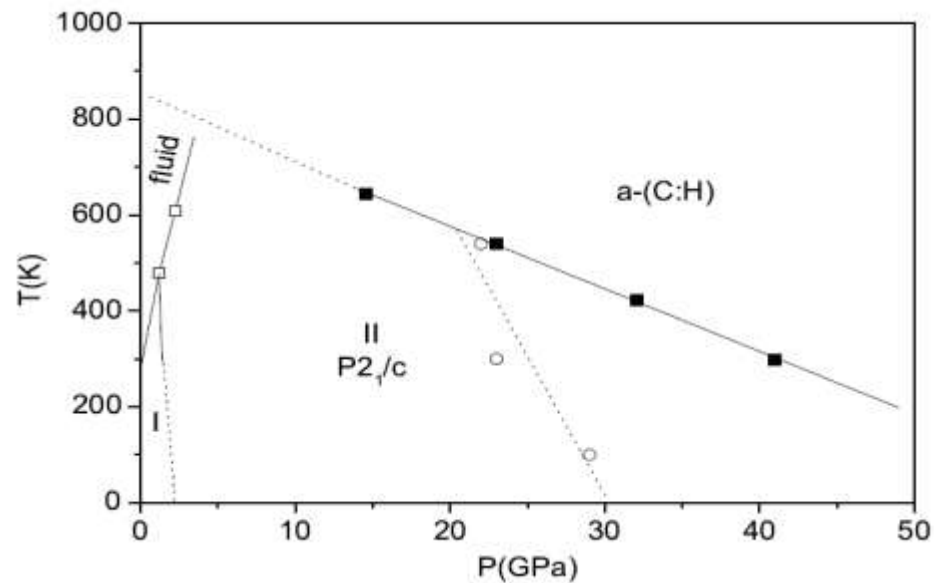


Figure 1. Phase diagrams of benzene: (a) suggested by Thiéry and Léger⁵ and (b) proposed by Ciabini et al.^{6,7}



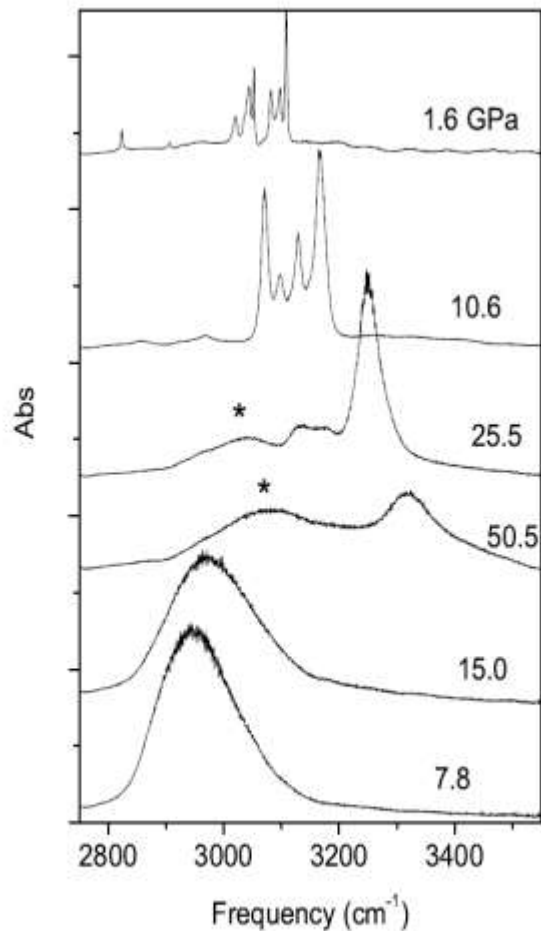


Fig. 6.14 Evolution of the benzene amorphization reaction on increasing and releasing the pressure from the infrared spectrum in the C-H stretching region. The absorption band marked by the asterisk is related to the formation of the amorphous network.

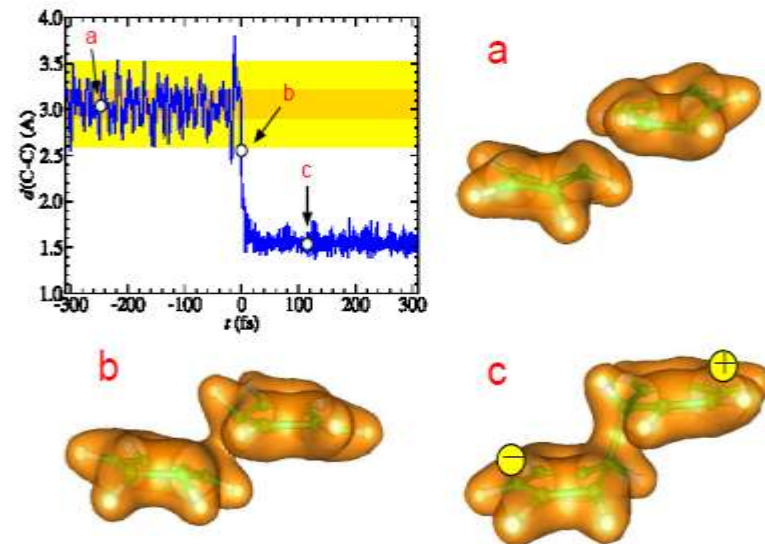
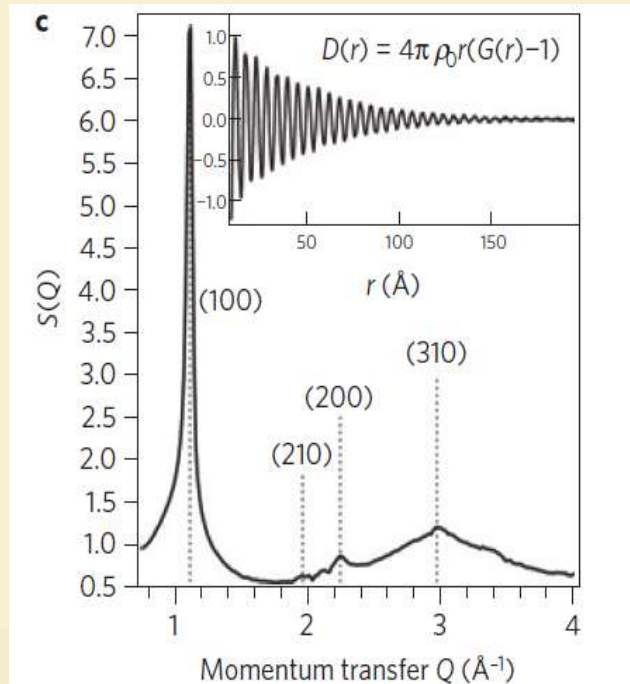
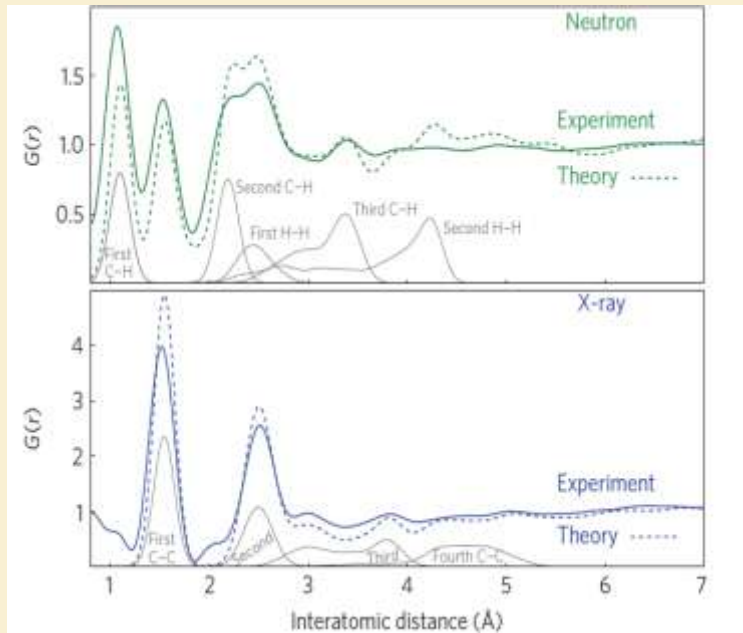
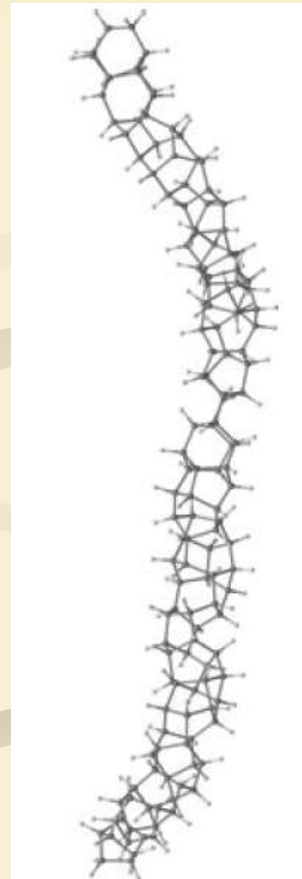
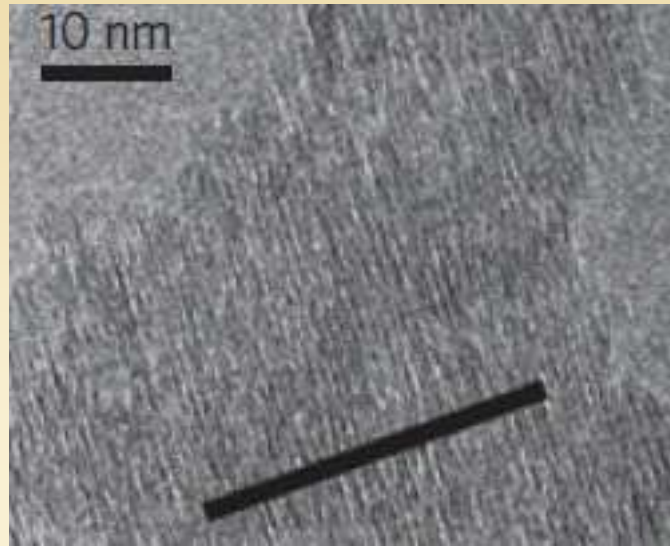


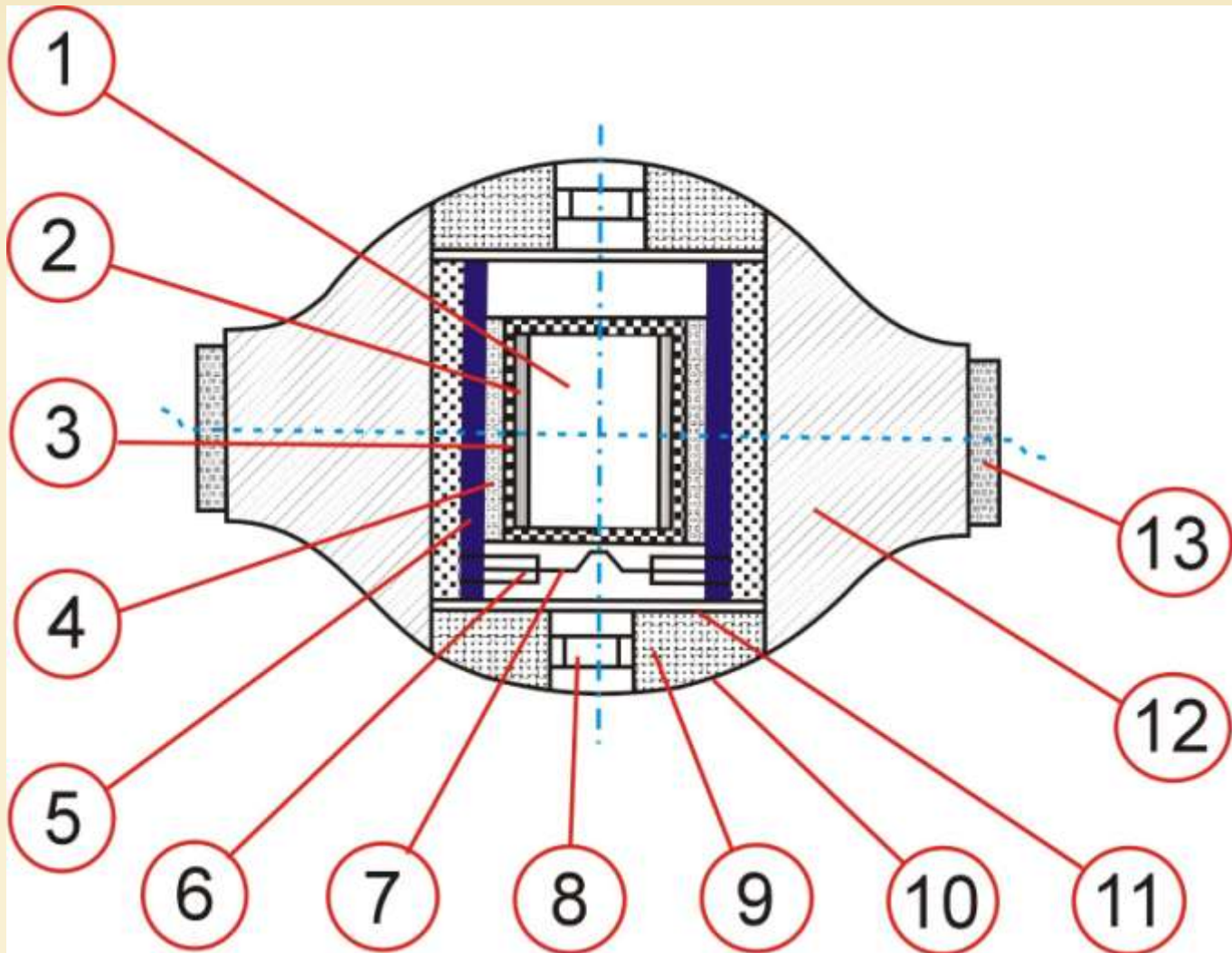
Fig. 6.15 A trajectory of the molecular dynamics simulation of the benzene amorphization showing the formation of dimers as initiators of the reaction (reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: L. Ciabini, et al. *Nat. Mater.* 6 (2007) 39, Copyright (2007)).







High-pressure equipment



Bulk graphanes synthesized from benzene and pyridine

4

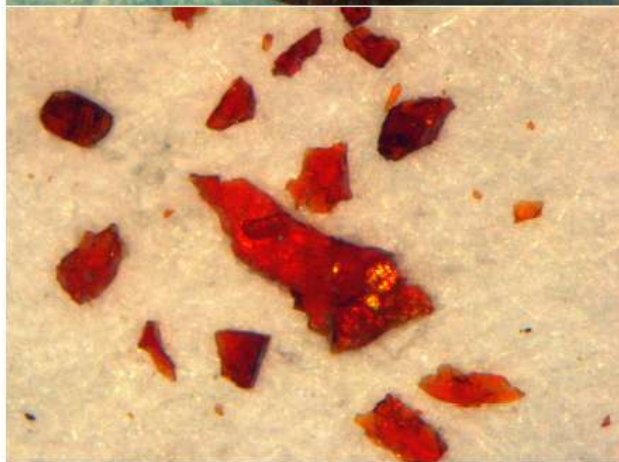
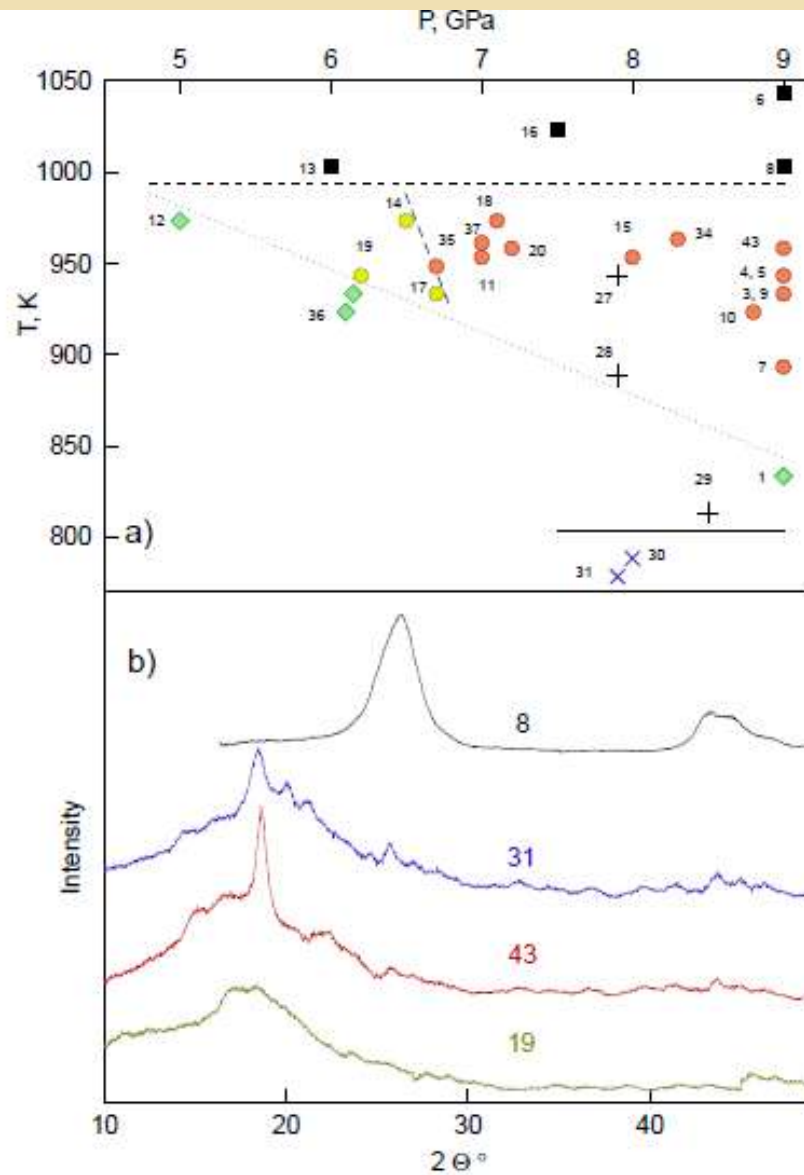


Figure 1. Typical views of freshly synthesized sample (with \varnothing 5.5 mm and 5.5 mg weight) and small splinters (\approx 0.2 mm in length) of it when broken.



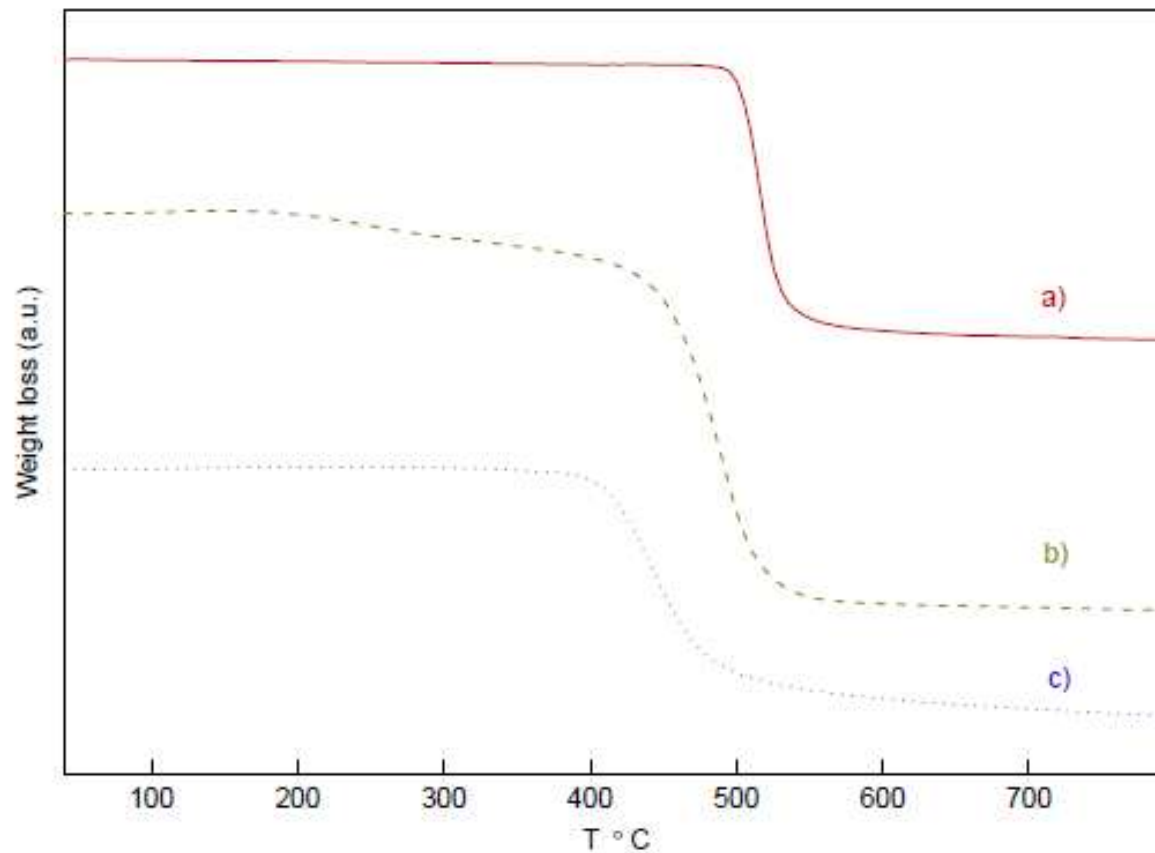


Figure 8. Weight loss of synthesized samples in the process of decomposition caused by heating with rate 10 K/min. a) – well-crystallized graphane, b) – amorphous hydrocarbon phase, c) – polymeric pyridine phase. The curves are shifted along vertical axis for clarity.

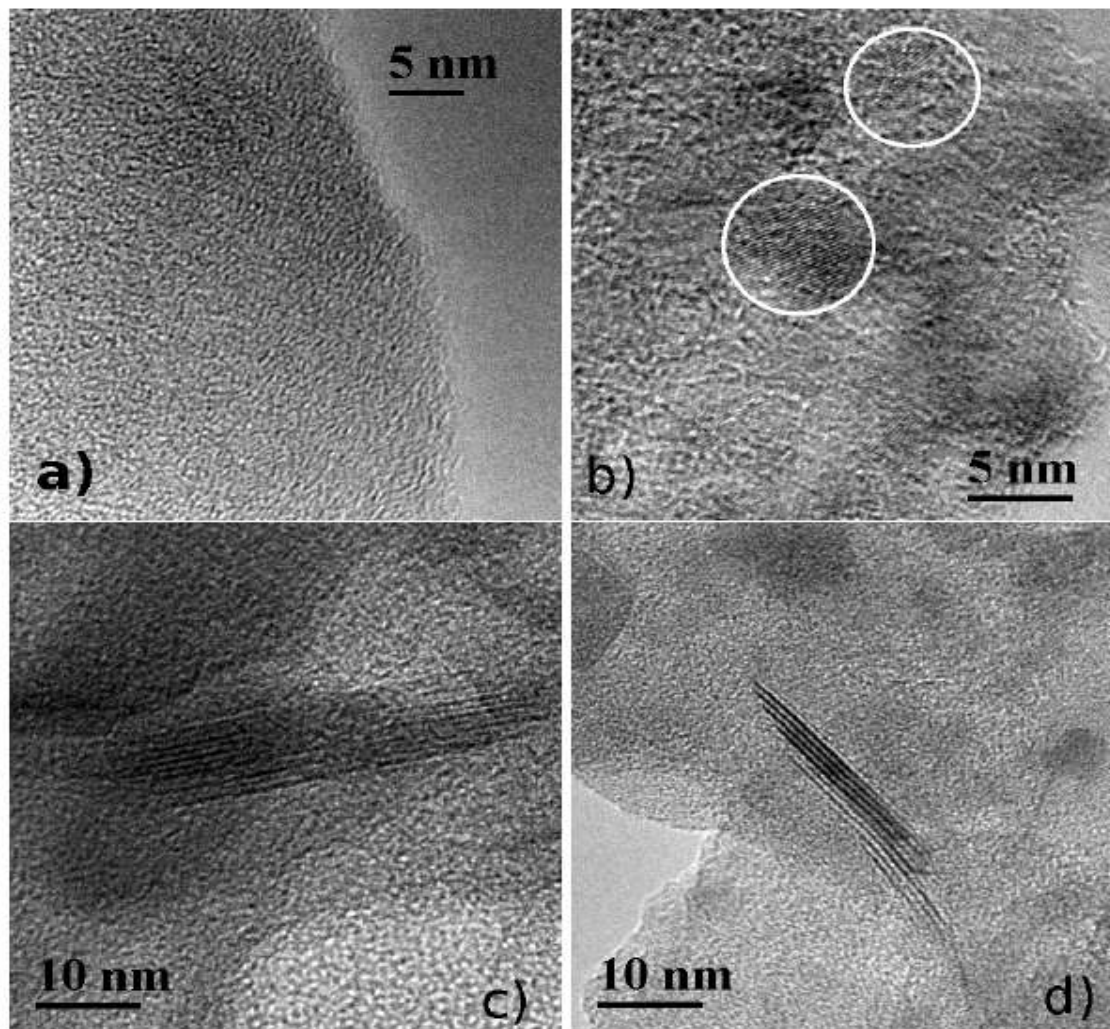


Figure 3. Transmission electron microscopy of samples showing different type of crystallized areas. a) – crystallization onset, b), c) – different grains of graphane phase (marked by circles in panel b), d) – nanowires. Typical interatomic distances in pictures b)–d) are equal to 2.1, 3.6 and 6.5 Å respectively.

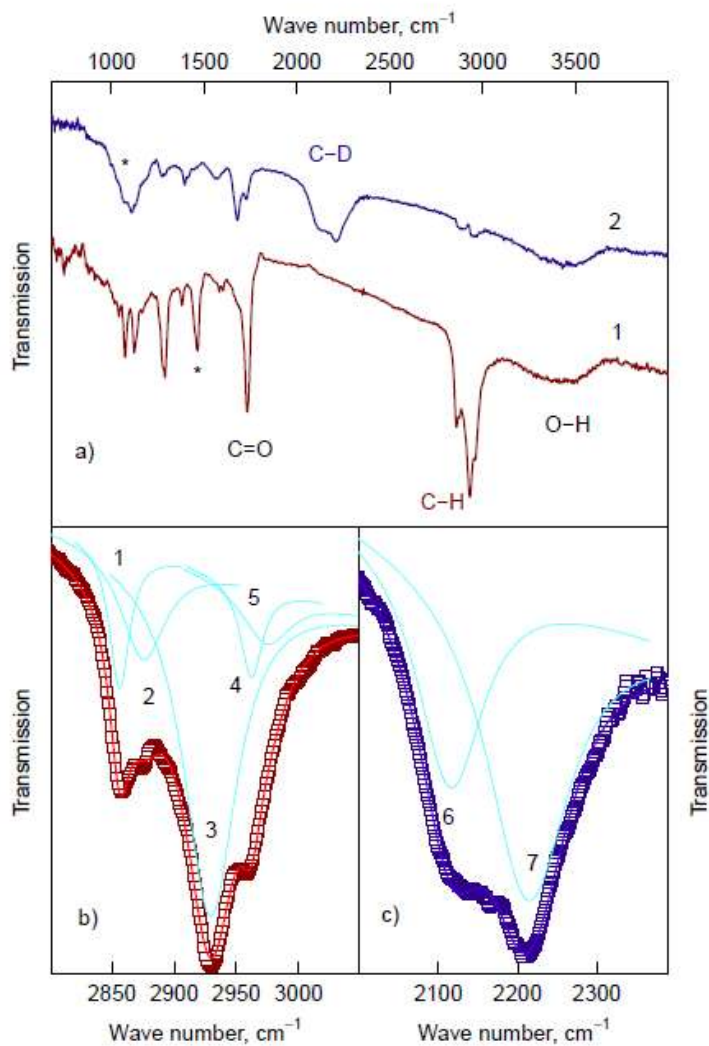


Table 1. Positions, full width at half maxima parameter (in cm^{-1}) and relative intensity of Lorentzians used for fitting of absorption bands of valence bonds oscillations in samples: 34 (C-H, rows 1-5) and 37 (C-D, rows 6-7). Last two columns are predicted peak positions and attribution of C-H bonds in hydrogenated amorphous carbon films according to [33].

	Exp. Pos.	FWHM	Rel. Intensity	Theor. Pos.	Config.
1	2856	20	9	2855	$\text{sp}^3 \text{CH}_2$ (s)
2	2875	44	16	2870	$\text{sp}^3 \text{CH}_3$ (s)
3	2929	52	58	2915	$\text{sp}^3 \text{CH}$
4	2962	22	7	2925	$\text{sp}^3 \text{CH}_2$ (a)
5	2974	50	10	2960	$\text{sp}^3 \text{CH}_3$ (a)
6	2115	104	37		
7	2213	129	63		

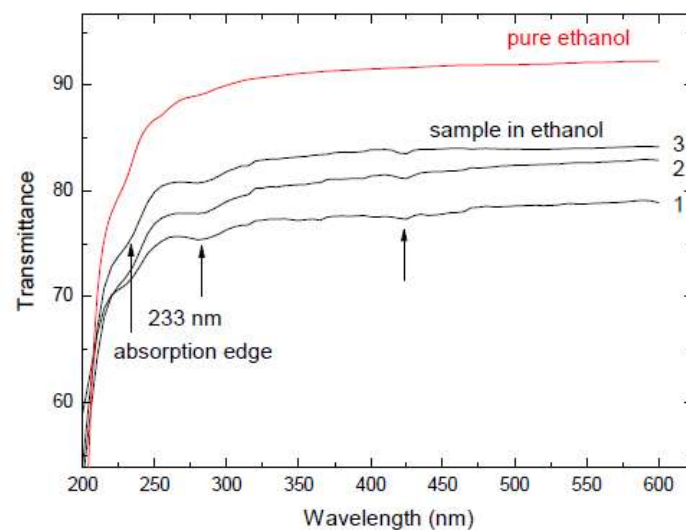
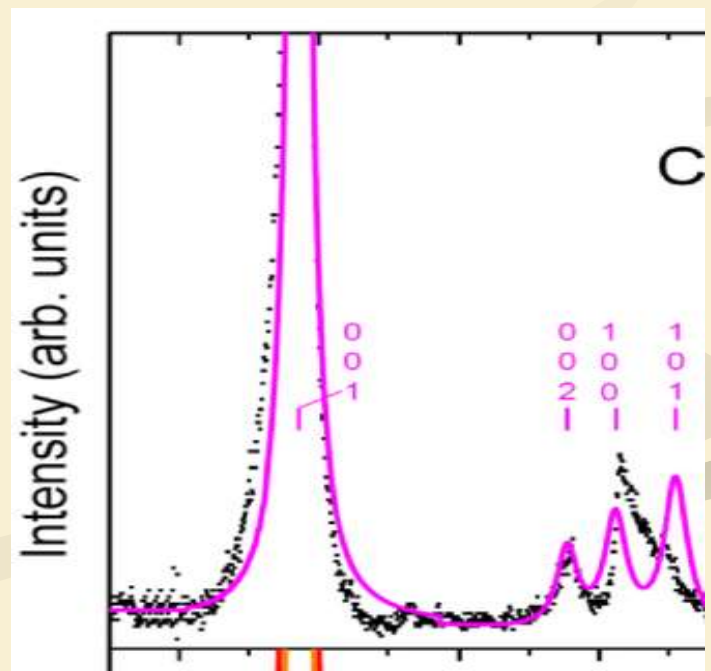
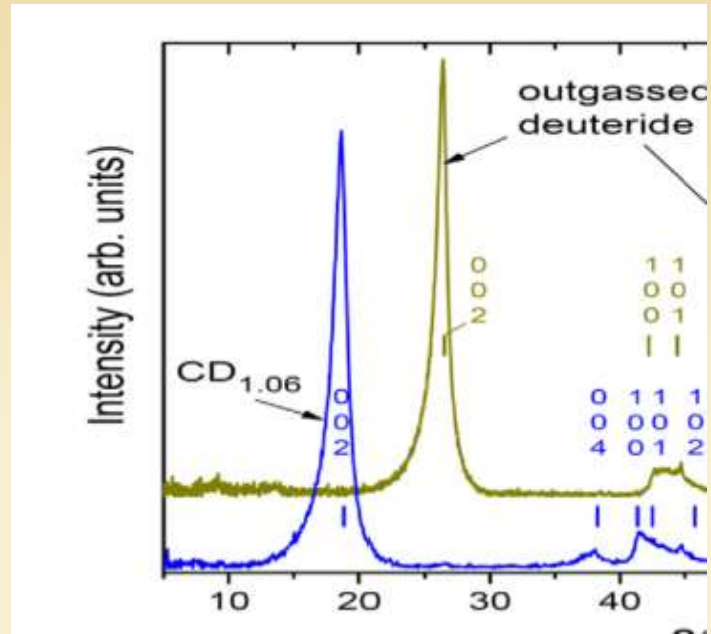
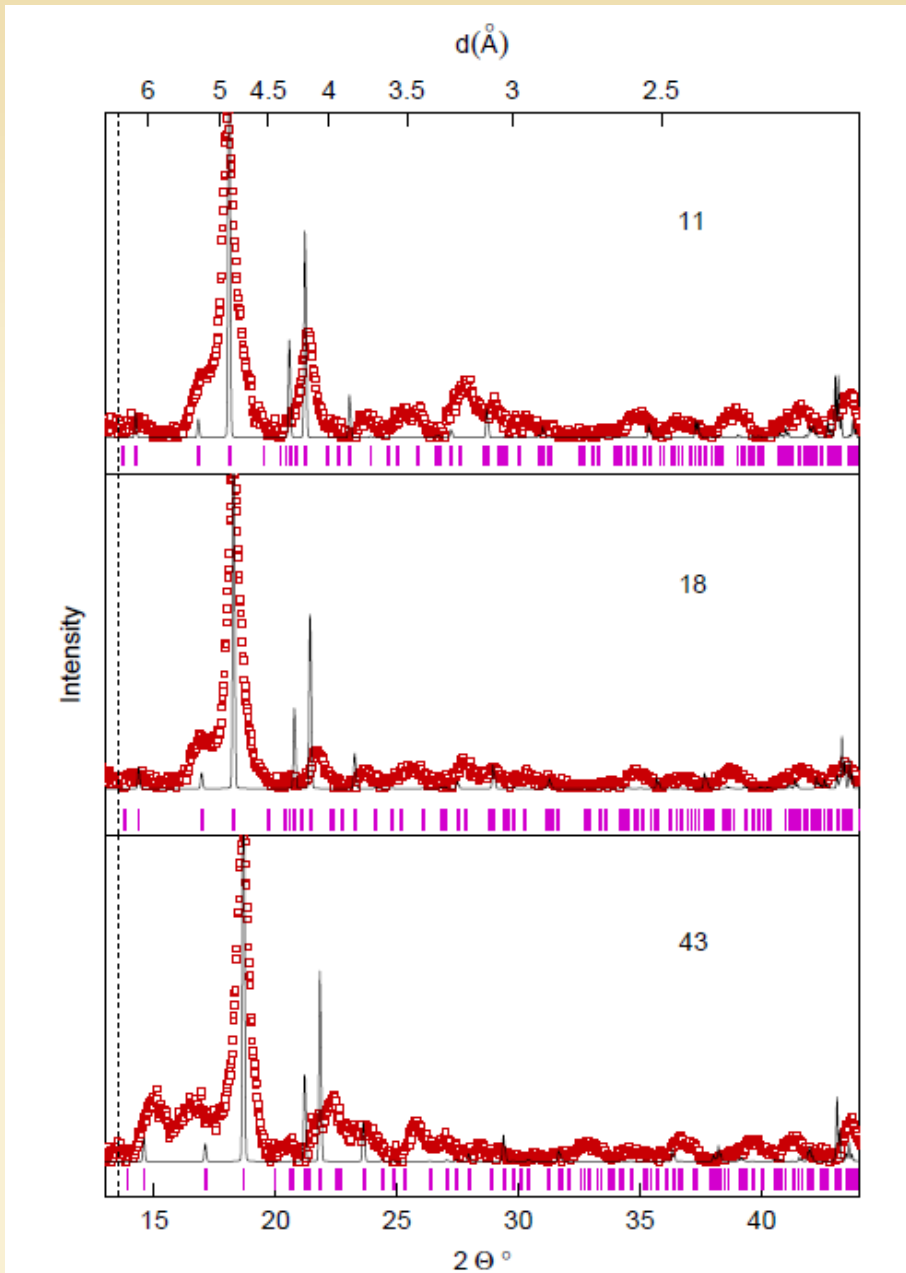
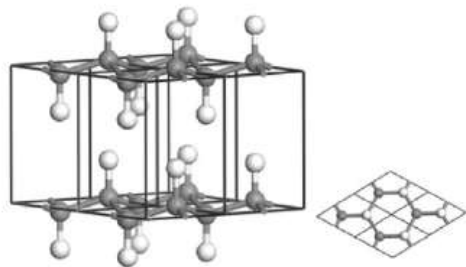
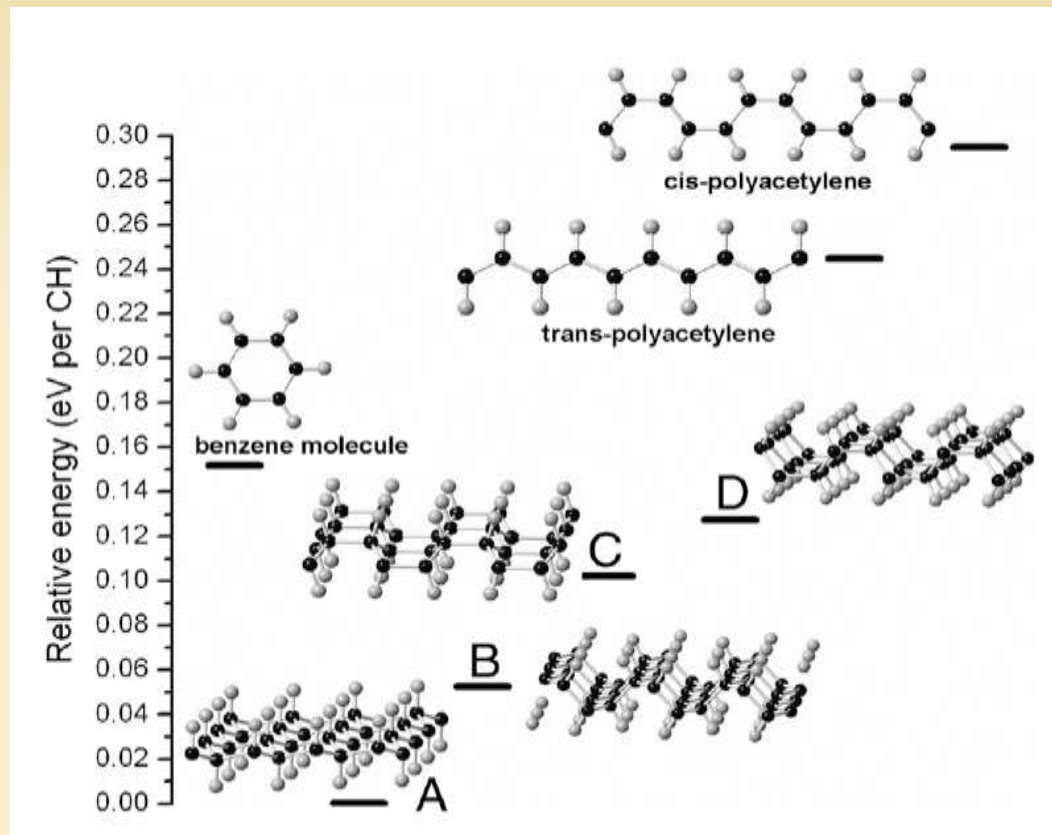


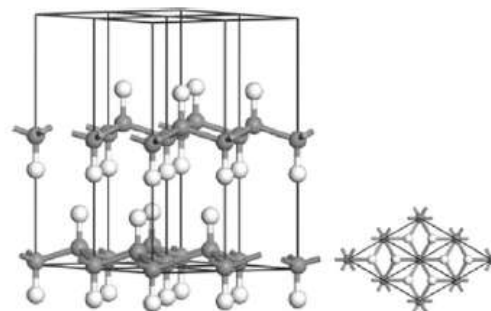
Figure 7. Transmission spectra used for optical gap measurements. Baseline of pure ethanol and signal from samples with different concentrations of powdered graphene are shown.



ГРАФАНЫ



Graphane I –AA–stacking at 10 GPa



Graphane II –AB–stacking at 10 GPa

gap, and a random symmetry-breaking potential also created tails in the density of states.

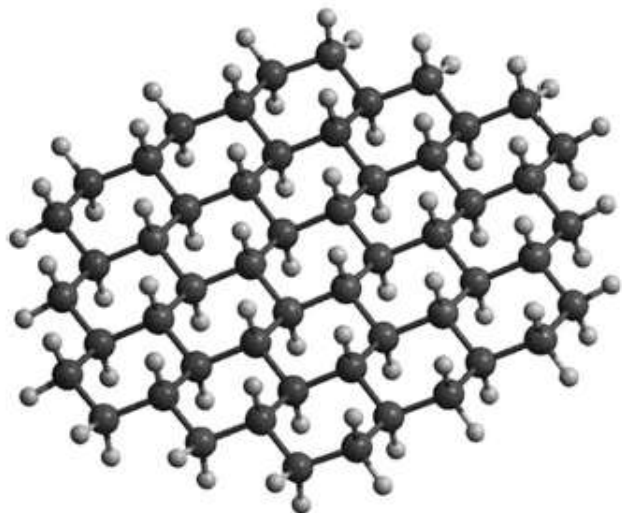


Figure 2 The diagram of graphene layer [41].

Table 1 Predicted energy per atom in unit cell, cell parameter values, and carbon-carbon distances for graphene and chair-like and boat-like graphene, respectively [60]

	Graphene	G-chair	G-boat
Energy (Ha) (1 Ha = 27.211 eV)	-304.68	-309.41	-309.38
Lattice parameters:			
a (Å)	2.465	2.540	4.346
b (Å)	2.465	2.540	2.509
γ (°)	120	120	90
C-C bond length (Å)	1.423	1.537	1.581, 1.537

Note, lattice constant (or called the lattice constant) means the cell length, namely each parallelepiped unit side, he is the crystal structure of an important basic parameters.

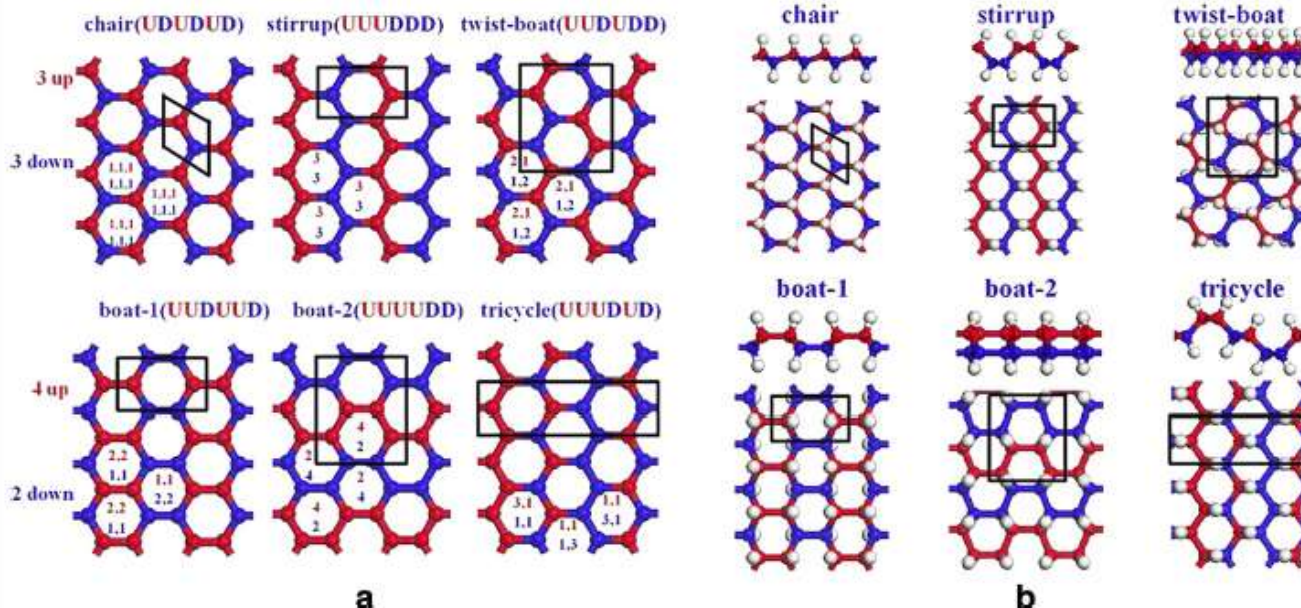


Figure 6 Schematic diagram of six possible hydrogenated graphene configurations (a) and graphene crystal structures (b). (a) Configurations with equivalent hexagonal hydrocarbon rings. (b) side and top views of graphene crystal structure with chair, stirrup, twist-boat, boat-1, boat-2, and tricycle configurations, respectively. The red and blue balls correspond to carbon atoms with up and down hydrogenation, respectively, and the white balls are hydrogen atoms [70].

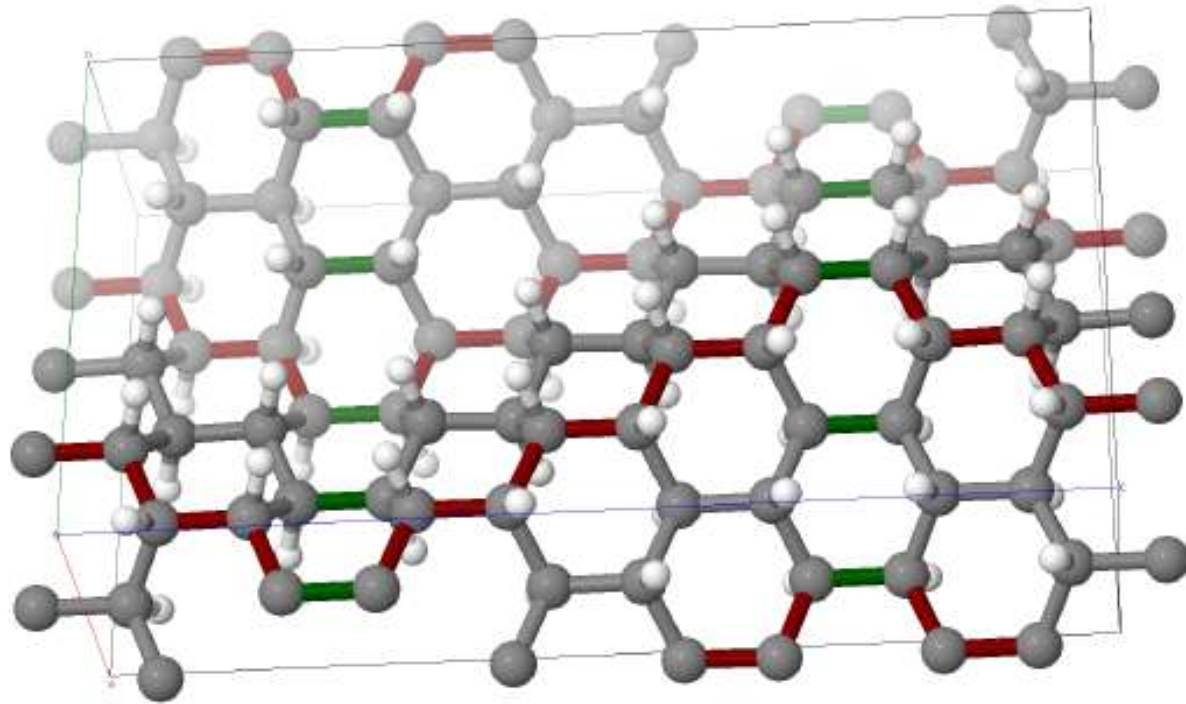


Figure 6. Perspective view of single hydrocarbon sheet proposed here as a simplistic structural model. Grey balls stand for carbon atoms, white ones – for hydrogen. Green bonds represent lonsdaleite type bonds, and red ones mark the directions (“ridges and valleys” or B-type bonds) where A-type graphane sheet (grey network) is broken. The actual unit cell of the crystal consists of two such sheets shifted by a half bond length along the c axis.

nanometers in size) crystalline grains of an sp^3 -bonded graphane lattice (3-cycle-4-step, the orthorhombic structure with $Pbca$ space-group and parameters $a = 9.5\text{--}9.8 \text{ \AA}$, $b = 8.9\text{--}9.1 \text{ \AA}$, $c = 17.1\text{--}17.3 \text{ \AA}$). The main hydrogen groups in samples are C-H groups connected by aliphatic bonds. The synthesized graphanes at atmospheric pressure are

ЧТО ДАЛЬШЕ?

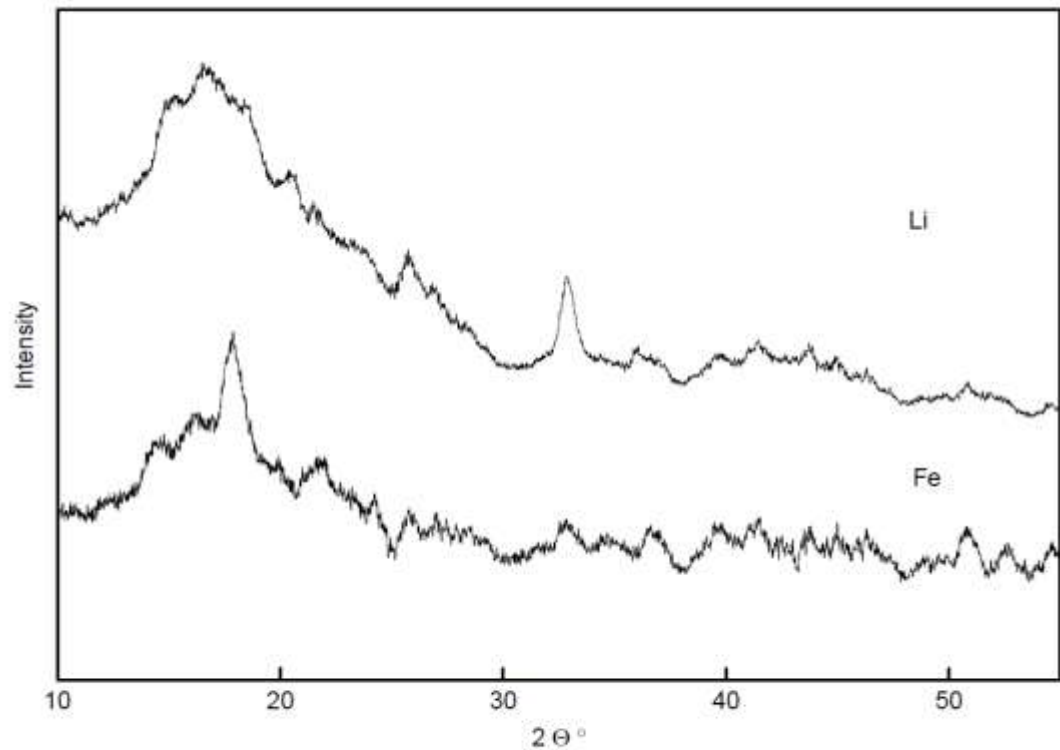




Figure 9. XRD patterns of samples doped with Li and Fe.

Acenaphthene	$C_{12}H_{10}$	
Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	

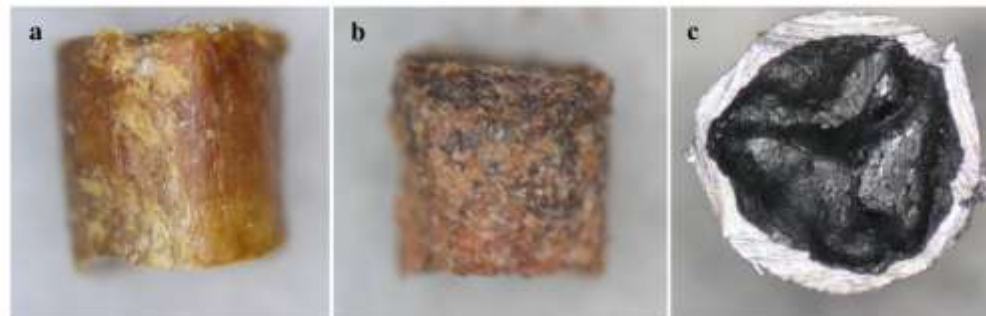


Fig. 2 – Photos of the quenched samples after recovery. (a) Acenaphthene quenched products at 7 GPa and 773 K; (b) phenanthrene quenched products at 7 GPa and 773 K; and (c) naphthalene quenched products at 7 GPa and 1073 K covered by the platinum capsule. (A color version of this figure can be viewed online.)

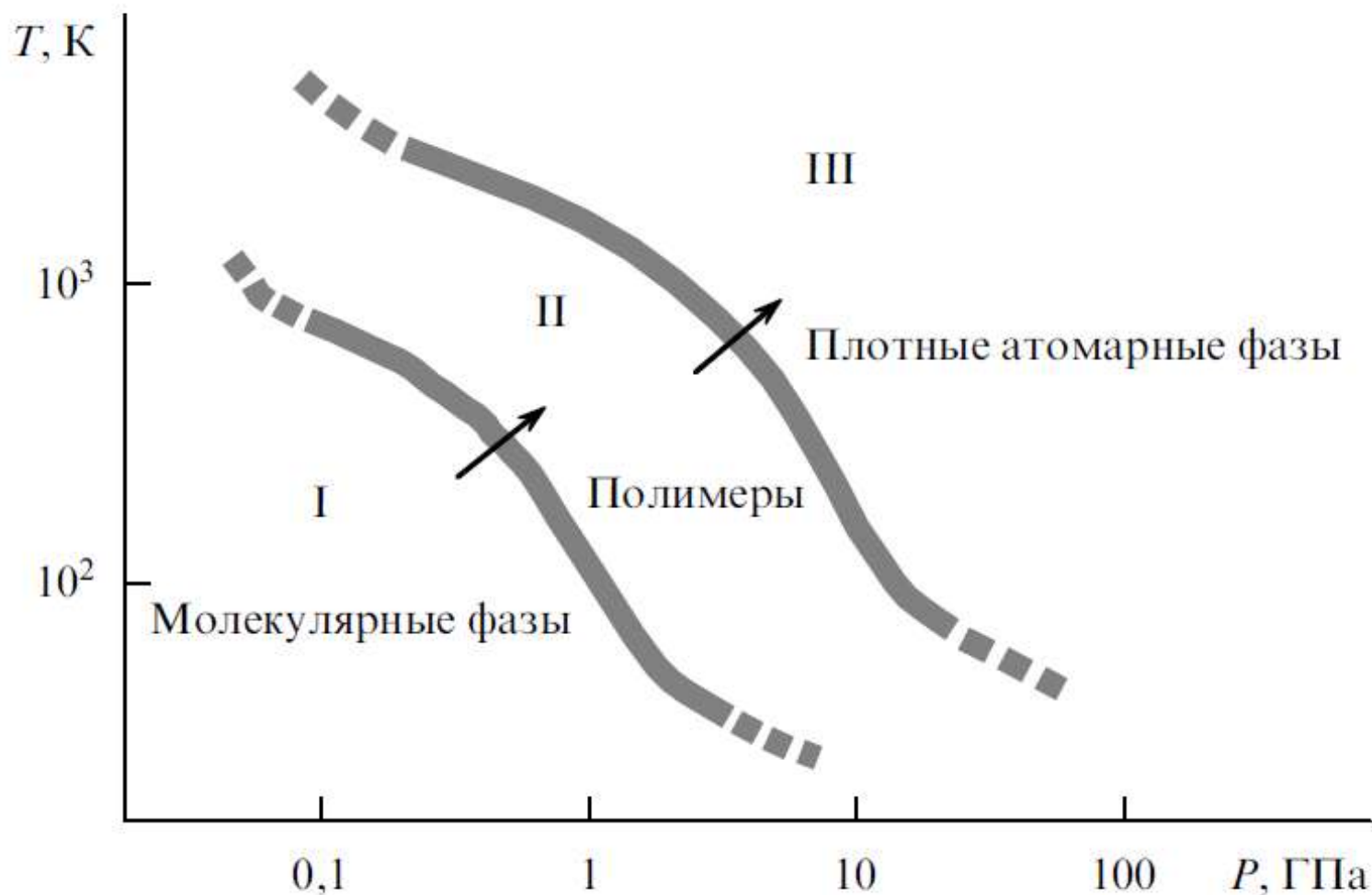


Рис. 4. Обобщенная P , T -диаграмма превращений молекулярных фаз. Для большинства молекулярных соединений легких элементов переходы из зоны I в зону II и из зоны II в зону III являются необратимыми кинетическими превращениями.

ВЫВОДЫ

1. Молекулярные соединения на основе легких элементов в большинстве своем являются метастабильными и существуют за счет сильного внутримолекулярного взаимодействия.
2. При высоких давлениях (1-100 ГПа) многие молекулярные соединения необратимо превращаются в новые полимерные модификации.
3. Открытие этих полимеров дает «подсказку» для классической химии о том, что такие вещества могут быть получены и без давления.

Водородная связь

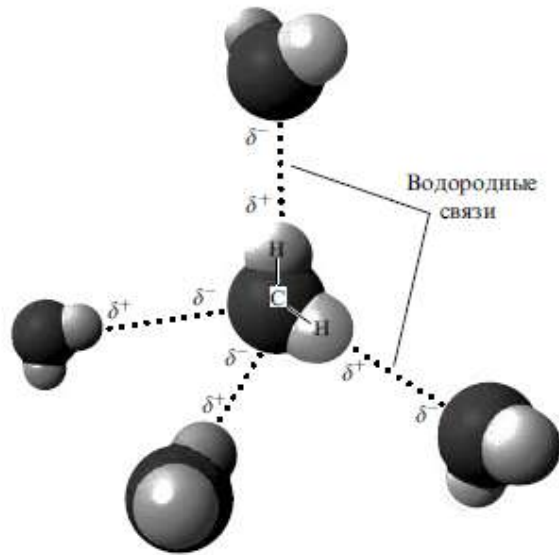


Рис. 4. Водородные связи между молекулами воды.

(см. рис. 3). Особенность водородной связи состоит в том, что атом водорода, входящий в состав одной молекулы, образует вторую более слабую связь с атомом другой молекулы. Этот атом должен иметь высокую электроотрицательность и неподелённую (не участвующую во внутримолекулярной химической связи) электронную пару (F, O, N). Типичными примерами веществ с водородными связями являются вода, HF, спирты, глицерин (рис. 4). Первоначально водородная связь рассматривалась как преимущественно электростатическая связь между молекулами, однако затем было установлено, что в образовании водородной связи большую роль играет донорно-акцепторный механизм, т.е. происходит частичный перенос заряда от неподелённой электронной пары электроотрицательного атома одной молекулы к 1s-орбитали иона H^+ [4–6].

Водородная связь в настоящее время считается про-

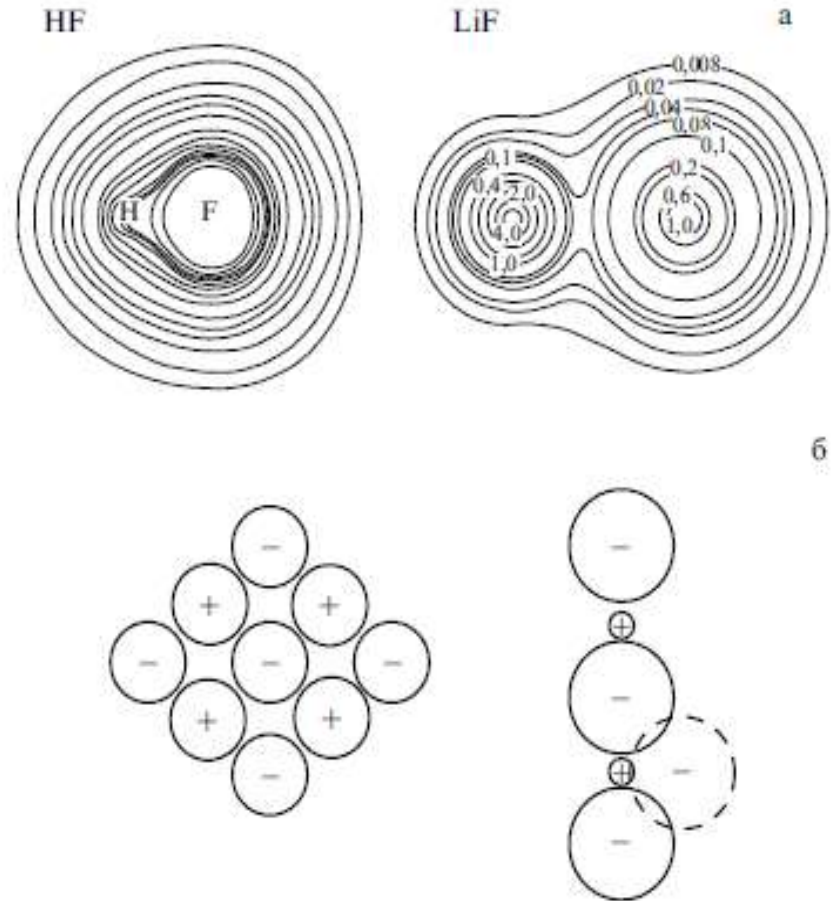


Рис. 5. Качественная картина распределения электронной плотности в молекулах HF и LiF (а) и иллюстрация "геометрического" фактора при образовании ионных кристаллов и цепочечных структур с водородными связями (б).

Углеродные структуры

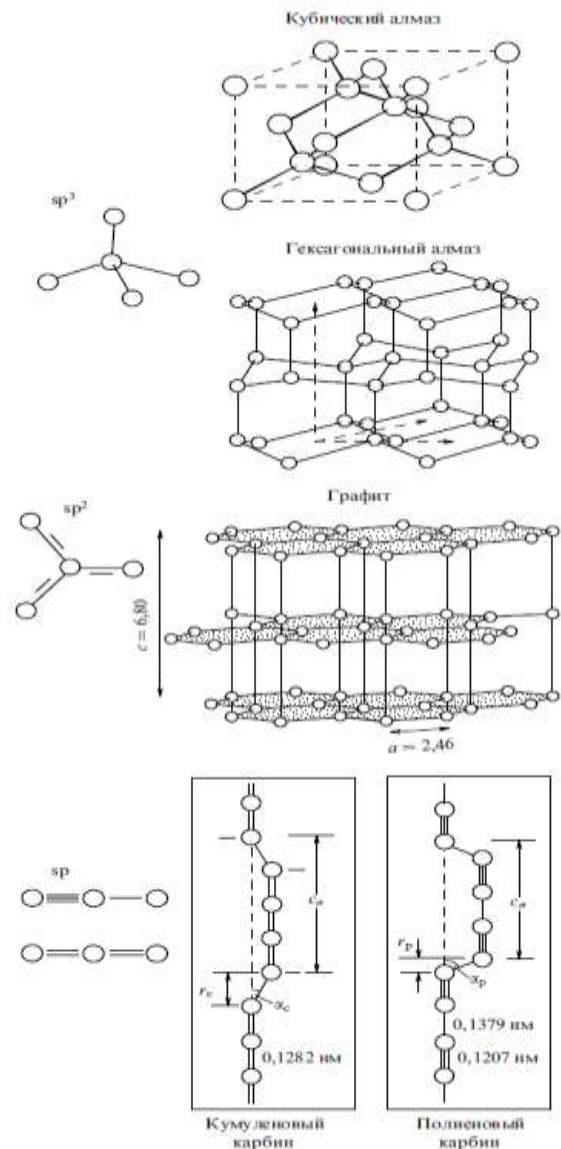


Рис. 6. Иллюстрация различных типов гибридизации и различной валентности в углеродных структурах.

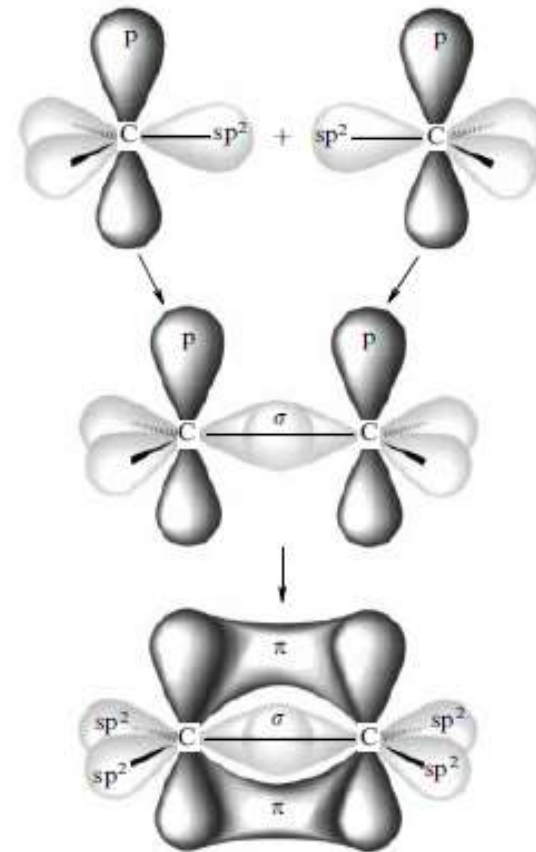


Рис. 9. Иллюстрация образования σ - и π -связей в углеродных модификациях с sp^2 -гибридизацией (графит, нанотрубки, фуллерены). π -связь эффективна лишь при малых межатомных расстояниях.

Углеродные структуры

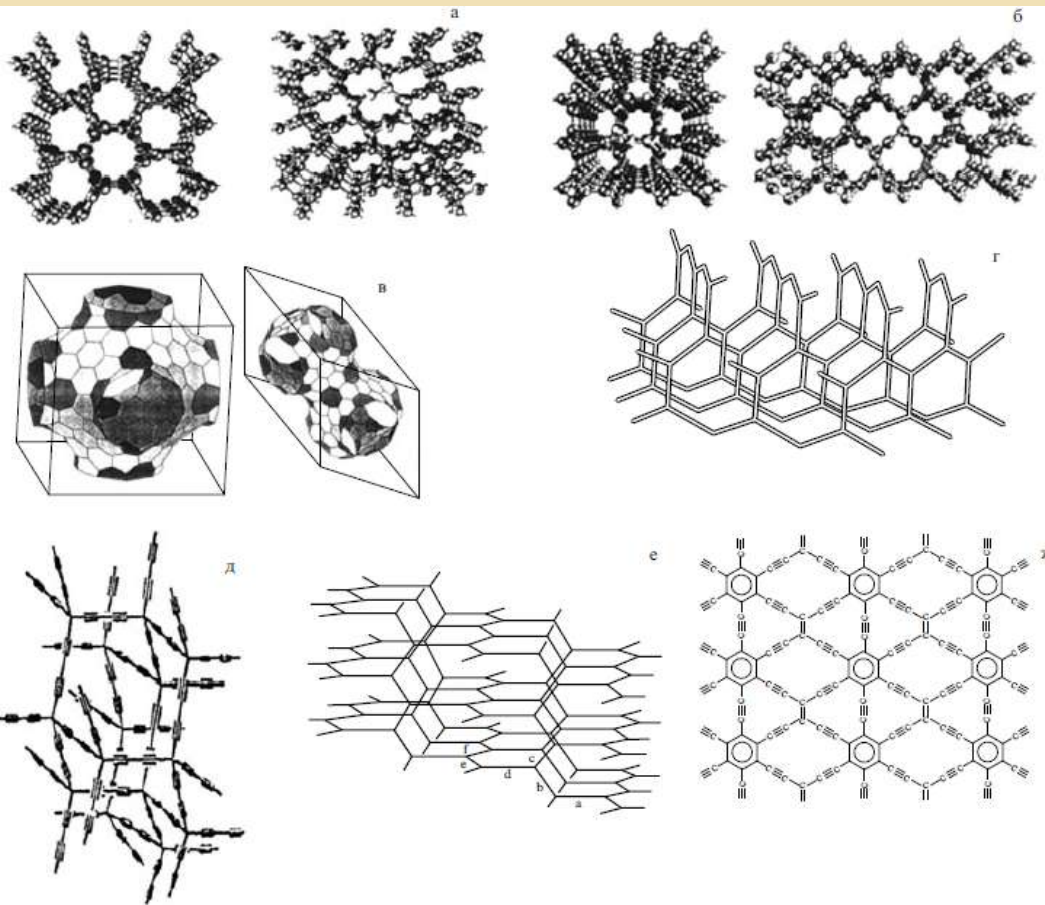


Рис. 8. Гипотетические углеродные структуры: (а) R6-sp²-структура [10], (б) VST-8-sp²-структура [10], (в) углеродные шварциты [11–13], (г) H6-sp²-структура [14, 15], (д, е) трёхмерные комбинированные sp-sp²-структуры [16], (ж) квазидвумерные комбинированные sp-sp²-структуры (графены) [17].

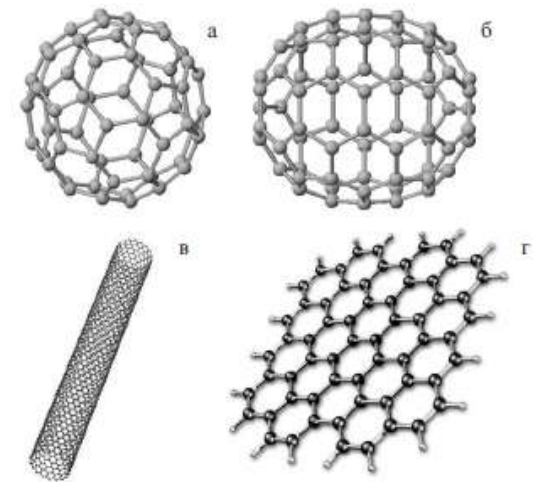


Рис. 7. "Нетрадиционные" углеродные модификации: (а) молекула фуллерена C₆₀, (б) молекула фуллерена C₇₀, (в) нанотрубка, (г) углеродная плоскость — графен.



Органические вещества – углеродные структуры с водородными связями

- Неорганические соединения – 450 000
- Органические соединения – 35 000 000
- Сложная органическая химия, биология и живая материя существует в диапазоне 100-1000 К; 0 – 1 ГПа