



ШЕВЧЕНКО

Владимир Ярославович –
академик РАН, директор
Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН

ПРОСТРАНСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ – НАНОСОСТОЯНИЕ Пленарный доклад на IV Международной конференции НАНСИС-2013 19 ноября 2013 г.

Ubi materia – ubi geometria.
J. Kepler

Существует ли наномир? То есть, имеются ли такие размерные объекты Природы, как, например, вещество, которые обладают только им присущими свойствами, независимыми от других объектов, и являющиеся неотъемлемой частью Природы? Если обратиться к различным современным справочникам и учебникам, то можно найти такие определения вещества.

Вещество – это форма материи, в отличие от поля обладающая массой покоя.

Вещество – разновидность материи, которая содержит число химических частиц (атомов) от 10^{15} и более.

В химии используется понятие «индивидуальное химическое вещество», несколько отличное от понятий вещества в физике и биологии, и понимаемое как набор атомов, связанных друг с другом по определенному закону. Признаками, характеризующими химическое вещество, являются его качественный состав (атомы элементов), количественный состав (число атомов каждого элемента), химическая связь между атомами и их взаимное расположение. Совокупность всех этих признаков необходима и достаточна для характеристики сущности химического вещества. Таким образом, для характеристики химического вещества необходима и достаточна структурная формула или его химическая структура.

Понятие «структура». В настоящее время это понятие еще развивается, и самый благодатный материал для его анализа – тот, который дает «структурная химия». Эволюция этого понятия происходит на протяжении сотен лет, и в последующем изложении мы постараемся проанализировать этот процесс.

Фундаментальной характеристикой вещества (химического) является его структура. По определению, **структура (строение,**

расположение, порядок) – это совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях.

Это определение вводит в мир химии пространство и геометрию, как мероопределение пространства. Современный термин «структурная химия» основан на этих представлениях и создает фундаментальный базис науки об образовании и строении вещества, обуславливает введение строгого математического аппарата для описания этих процессов.

Наука о построении вещества основана на самоорганизации атомов сначала в точечные конфигурации, а затем по принципу клеточного автомата в более сложные по иерархии структуры, вначале в наночастицы, а затем в макромолекулы и макрообъекты.

На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми сферами, а молекулы – полиздрами более сложной формы и рассматривать упаковку таких тел. Формально геометрическое рассмотрение – это исследование формы и симметрии и их связи с пространственной симметрией кристалла.

Идея обобщенной кристаллографии впервые была высказана Дж. Берналом в 1967 г. Основные положения его представлений заключаются в более общем подходе к базовой проблеме классической кристаллографии – разбиению структур на большое число идентичных ячеек. В обобщенной кристаллографии предлагаются квазиидентичность и квазиэквивалентность (рис. 1).

Важно, что начальные структуры фундаментальных конфигураций содержат первичную информацию о механизмах развития – некие гены, определяющие дальнейшее развитие структур. По существу, в концепции Дж. Бернала было отражено многообразие объектов природы, исследованных к тому времени кристаллографами, причем не только с помощью рентгеновских лучей. Математический аппарат для обобщения этой идеи был разработан Б.Н. Делоне в 1920 г. и основывался не на кон-

цепции элементарной ячейки Федорова, а на разбиении Вороного. Если локальное упорядочение охватывает несколько десятков атомных радиусов, необходимо, чтобы весь объем был кристаллическим (и, следовательно, имел свою пространственную группу). Упорядочение на меньших расстояниях в соответствующий икосаэдрический порядок может привести к квазикристаллам. По существу, это и есть определение нанопространства, наномира как специфической области, в которой происходит формирование химического вещества.

Анализ рассматриваемого термина требует по-новому определить пространство в области наноразмеров. Фундаментальной характеристикой вещества является его структура. И пространство не является пассивным вместилищем или сценой, на которой, как считал Б. Риман, разыгрываются химические процессы.

Числовая характеристика пространства, определяющая набор его свойств и качеств, называется *мерностью*. Еще одна фундаментальная характеристика пространства – его структурированность, связанная с симметрией. Представления о симметрии позволили использовать математическое определение пространства с помощью аппарата простых конечных групп.

В 1980-е годы более сотни крупных математиков под руководством Д. Горенштейна образовали консорциум, целью которого было представить полную классификацию простых конечных групп движений, состоящую из трех бесконечных счетных семейств и 26 так называемых спорадических групп с особыми свойствами, в том числе группы с самым большим порядком, получившей название «монстр». Порядок этой группы составляет $\sim 10^{53}$, что, вероятно, указывает на общее число соединений (в том числе химических) в природе (отметим, что общее число протонов во Вселенной $\sim 10^{80}$). Таким образом, симметрия присутствует почти во всех конструкциях и закономерностях живой и неживой природы (рис. 1).

Попытки построить модели регулярных структур различных химических веществ привели к появлению большого числа структур-

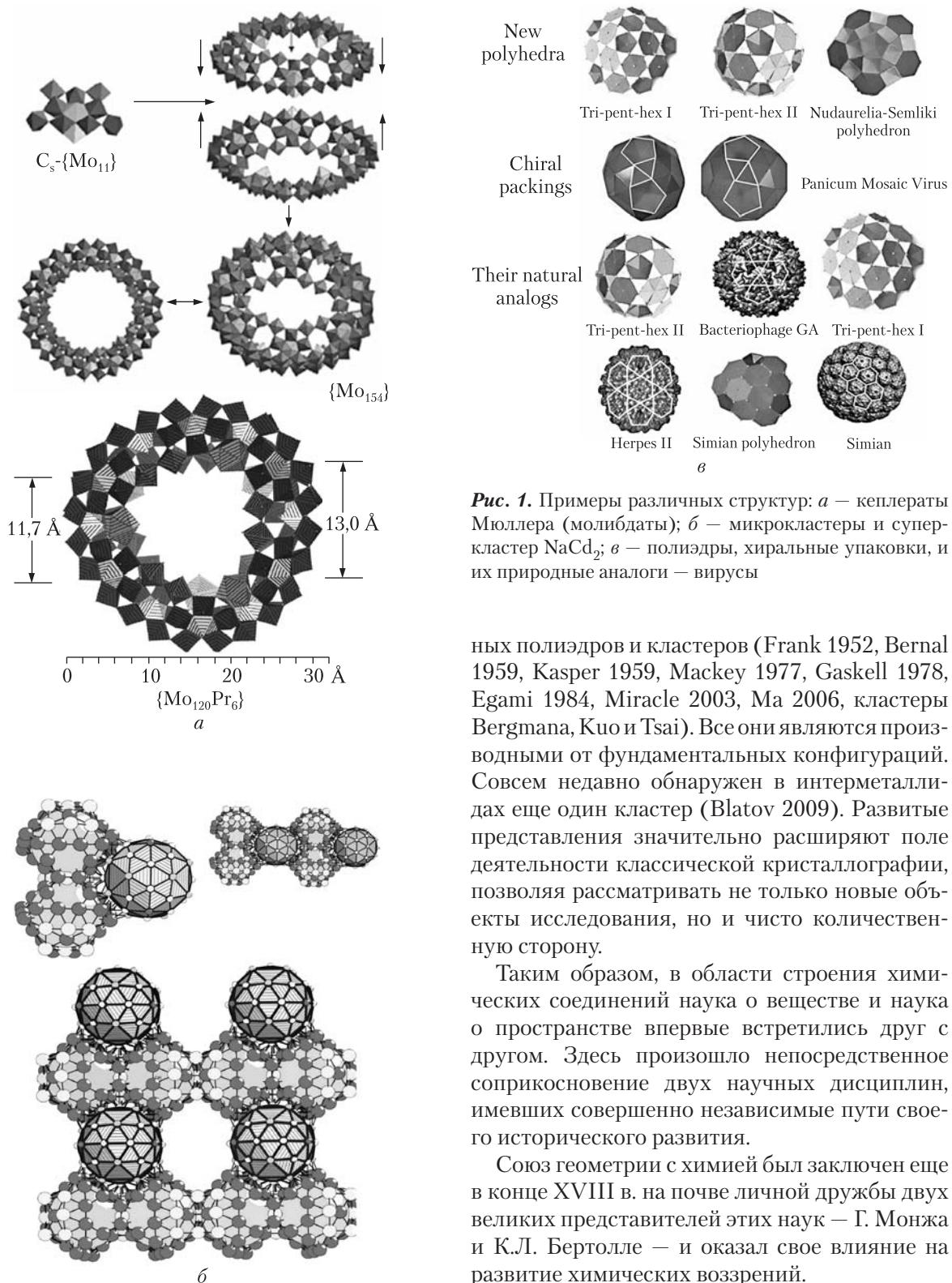


Рис. 1. Примеры различных структур: *а* — кеплераты Мюллера (молибдаты); *б* — микрокластеры и суперкластеры $NaCd_2$; *в* — полиэдры, хиральные упаковки, и их природные аналоги — вирусы

ных полиэдров и кластеров (Frank 1952, Bernal 1959, Kasper 1959, Mackey 1977, Gaskell 1978, Egami 1984, Miracle 2003, Ma 2006, кластеры Bergmana, Kuo и Tsai). Все они являются производными от фундаментальных конфигураций. Совсем недавно обнаружен в интерметаллидах еще один кластер (Blatov 2009). Развитые представления значительно расширяют поле деятельности классической кристаллографии, позволяя рассматривать не только новые объекты исследования, но и чисто количественную сторону.

Таким образом, в области строения химических соединений наука о веществе и наука о пространстве впервые встретились друг с другом. Здесь произошло непосредственное соприкосновение двух научных дисциплин, имевших совершенно независимые пути своего исторического развития.

Союз геометрии с химией был заключен еще в конце XVIII в. на почве личной дружбы двух великих представителей этих наук — Г. Монжа и К.Л. Бертолле — и оказал свое влияние на развитие химических воззрений.

Значительный сдвиг в основных геометрических воззрениях был сделан Н.И. Лобачевским, который установил, что евклидовы начала геометрии не представляются, как думали до сих пор, единственными возможными, а допустимы также и другие роды пространства, удовлетворяющие другим, неевклидовым условиям.

Следующим существенным моментом в истории развития представления о пространстве нужно считать появление знаменитой работы Б. Римана (1856), который показал, что наше пространство есть частный случай более общего понятия о многообразии как совокупности объектов или элементов, связанных между собою определенной зависимостью.

Работа с объектами в n -мерном пространстве становится все более доступной в структурной химии, и благодаря вычислительной технике возможно даже наблюдение динамики формирования структур.

Для полиэдрического комплекса, замыкающего трехмерное пространство, число точек (α_0), линий (α_1) и поверхностей (α_2) определяется по основной топологической формуле Эйлера (1752):

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 2 = 0.$$

Значительно позднее было найдено соответствующее топологическое правило при изучении свойств линейных комплексов.

Наблюдение различных необычных структурных состояний наноразмерных частиц, в том числе и частиц-кентавров, указывает на специфику состояния вещества в наношкале размеров. Наночастицы, размеры которых лежат в интервале порядка 1–100 нм, уже не являются классическими макроскопическими объектами. Над проблемой перехода от волнового микромира к классическому макромиру очень много в свои последние годы размышлял академик Б.Б. Кадомцев.

Воспользуемся некоторыми его идеями для оценки состояния наноразмерных частиц и способа их описания. Если идти со стороны микромира, то такие состояния описываются уравнением Шредингера и должны включать в себя все более и более крупные частицы. Если идти со стороны классического макромира, то

естественно продолжить классическое описание вплоть до самых малых частиц и самых малых размеров; разница между микро- и макромиром не определена, и ее существование — предмет весьма оживленных дискуссий.

Наиболее ярко выразил свое отношение к этой проблеме Э. Шредингер, сформулировав известный мысленный эксперимент с котом при описании измерения процессов β -распада, из которого следует, что мир может быть либо квантовым, либо классическим, а их суперпозиция невозможна.

Попробуем оценить, где пролегает естественная граница между микро- и макромиром. Воспользуемся соотношением Кадомцева ширины b неравновесного волнового пакета:

$$b \approx \left(-\frac{\hbar}{m \dot{S}_e} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где \dot{S}_e — поток энтропии, m — масса частицы с поперечным размером L . Если масштаб локализации частицы соответствует масштабу ее собственных размеров ($b \sim L$), то такая частица, очевидно, и находится на границе между микро- и макромиром.

Оценим порядок величины L , используя соотношения $m = pL^3$ и $\dot{S}_e = L^2 S_0$. Пусть, например, плотность $p \approx 5 \text{ г}/\text{см}^3$ (диоксид циркония) и $S_0 \sim 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, тогда для L получаем оценку:

$$L \sim \left(-\frac{\hbar}{\rho \dot{S}_0} \right)^{\frac{1}{7}} \approx 10^{-7} \text{ см}.$$

Порядок величины соответствует размеру наночастицы, поэтому вполне естественно область между микро- и макромиром называть наномиром (рис. 2).

Нобелевская премия 2011 г. по химии была присуждена за открытие квазикристаллов Д. Шехтману, который первым обратил внимание на необычную симметрию (5–10) на электронограммах быстрозакаленных сплавов Al–Mn. Данное наблюдение он сделал 8 апреля 1982 г. Признание и оценка этого события происходили весьма драматически. Достаточно сказать, что выдающийся структурный химик, лауреат Нобелевской премии Л. Полинг вы-

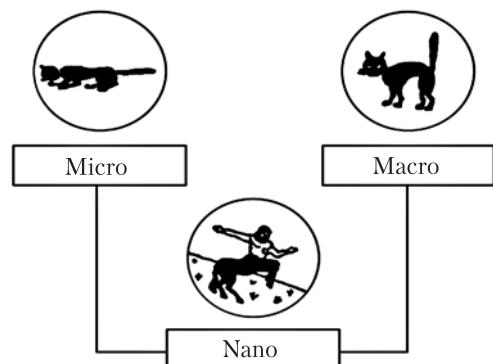


Рис. 2. Шредінгеровський кот і частиця-кентавр

ступил с резкой критикой работы. Он получил от Д. Шехтмана рентгенограмму, сделанную в НБС США на излучении CuK_2 , и обсчитал ее. Была построена модель икосаэдрического двойникового кубического кристалла MnAl_6 , который может давать рефлексы, похожие на икосаэдрические. Л. Полинг сравнивал данные с электронограммами соединения NaCd_2 , открытого им еще в 1922 г. Его структура оказалась настолько сложной, что ее не могли определить больше сорока лет, пока, наконец, С. Самсон не определил ее параметры. Сейчас известно еще несколько многоатомных структур с большими параметрами ячейки, однако окончательная структура была построена нами в 2009 г., исходя из совершенно новых принципов.

В заключительной части своей статьи Л. Полинг успокаивал кристаллографическое сообщество, утверждая незыблемость основных законов классической кристаллографии. Однако реакция ряда авторов (включая авторов открытия) была однозначной — модель Полинга противоречит другим. Экспериментальные данные, полученные на микроскопе высокого разрешения, полевой ионной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии и др., доказывают наличие реальных осей пятого порядка и существование квазикристаллов с икосаэдрической симметрией.

Дж. Мадокс назвал Л. Полинга котом среди голубей — кот умер, а голуби, несмотря на смятение, выжили. Письмо А. Маккея в этом же номере журнала Nature существенно расшири-

ло структурные возможности, которые могут привести к появлению рефлексов икосаэдрического типа. Особенно важным является указание на возможность существования квазирешеток в n -мерном пространстве, на которую А. Маккей указывал еще в 1981 г. В 1982 г. он опубликовал таблицу, которую назвал «Области, связанные с обобщенной кристаллографией, — концептуально-ассоциативный подход».

Одна из связей, демонстрирующая развитие классической кристаллографии, выглядит так: **квазиэквивалентность — локальная симметрия — пентагональная симметрия — узоры Пенроуза — апериодические кристаллы — фрактальная размерность**.

Оказывается, что это множество будет решеткой не над кольцом целых чисел \mathbb{Z} , а над кольцом целых чисел в квадратичном поле $\mathbb{Q}(\sqrt{5})$. Его можно также рассматривать как настоящую решетку в 6-мерном евклидовом пространстве E_6 . Таким образом, правильный икосаэдр, который часто встречается в структурной химии, естественным образом приводит к 6-мерным евклидовым решеткам. Также можно описать случай правильного 4-мерного 120-вершинника. Очевидно, что большинство многогранников, заполняющих пространство без щелей и перекрытий, находятся в пространстве другой мерности.

Эти принципиальные и фундаментальные вопросы строения вещества были рассмотрены в различных работах, предшествующих открытию Д. Шехтмана. В год открытия (1982) была опубликована статья А. Маккея, в которой было показано, что предложенные Р. Пенроузом покрытия с двумя типами идентичных плиток, являются единственными и непериодическими. Они имеют локальную ось пятого порядка, находясь, таким образом, за пределами формализма классической кристаллографии и могут быть названы квазирешетками.

В более поздней работе, анализируя структуру AlMn_6 , А. Маккей утверждал, что это текстура икосаэдрической симметрии, упомянутая К. Херманом в 1931 г. Такие же рефлексы были обнаружены еще в шести других сплавах, так что это явление носит общий характер. По-

крытия Пенроуза — это термин, включающий в себя и статистические, и случайные элементы. Они являются достаточно полными, т.е. не требуют введения любых других элементов, хотя и допускают такую возможность.

Квазирешетка Маккея есть ряд точек, каждая из которых имеет интегральные индексы по отношению к N-базовым векторам, где N больше, чем размерность пространства. А. Маккей декларировал в этой работе переход от парадигмы структурного анализа, основанного на рентгеновских дифракционных партиях, к прямым методам исследований с помощью методов микроскопии высокого разрешения, где единичная ячейка не должна быть обязательно трансляционно инвариантной.

Однако следует сказать, что за несколько лет до Р. Пенроуза, в 1975 г. математик-любитель Р. Амманн открыл покрытия с ромбическими клетками, которые также позволяют получать апериодические структуры. Независимо от него Ф. Бинке получил такой же результат. Наиболее важным в этих работах является то, что существует возможность построить такую структуру (покрытие), которая будет являться плоским срезом 4-мерной решетки (так же как компьютер чертит линию, используя пиксели на своем экране), и затем проецировать ее на плоскость. Следствием этого общего метода является то, что плитки с параллельными ребрами лежат вдоль линий, называемых полосками Амманна.

Рассмотрим две электронограммы: одну «классическую», полученную Д. Шехтманом для квазикристалла Al_6Mn_4 , а другую — для сплава $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$. Структура дифрактограммы не имеет трансляционной симметрии, но у нее есть оси симметрии 10-го и 5-го порядков, на что прежде всего обратили внимание. Отчетливо видно, во-первых, что яркие точки удаляются от центра дифрактограммы по радиусам с увеличивающимся шагом; во-вторых, внутри каждого правильного пятиугольника на дифрактограмме обнаруживается пятиугольник меньшего размера, внутри которого опять рождается следующий меньший пятиугольник и т.д. Эти особенности дифрактограмм никак



Д. Шехтман и В.Я. Шевченко в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Июль 2012 г.

не отражаются ни замощениями Пенроуза плоскости и пространства, ни их описанием с помощью икосаэдров. А так как эти особенности проявляются на любой дифрактограмме, то они имеют принципиальное значение для понимания структуры сплавов (рис. 3).

Рассмотрено заполнение плоскости правильными многоугольниками с единым центром, увеличивающими свой размер с некоторым коэффициентом подобия (иерархическое заполнение плоскости). Коэффициент подобия зависит только от числа сторон рассматриваемого многоугольника. Заполнение плоскости происходит с помощью продолжения сторон многоугольника предыдущего поколения до их пересечения. Через полученные точки пересечения проходят стороны многоугольника последующего поколения. Длины сторон увеличивающихся многоугольников образуют геометрическую прогрессию.

Определены значения коэффициента геометрической прогрессии в зависимости от числа сторон многоугольника. При иерархическом заполнении плоскости правильным многоугольником (например, пятиугольником) расстояние между вершинами пятиугольников быстро увеличивается. Более реалистические результаты получаются, если заполнить плоскость сдвоенными многоугольниками.

Рассмотрим два правильных выпуклых пятиугольника с общим центром, повернутые друг относительно друга на угол 36° . Для

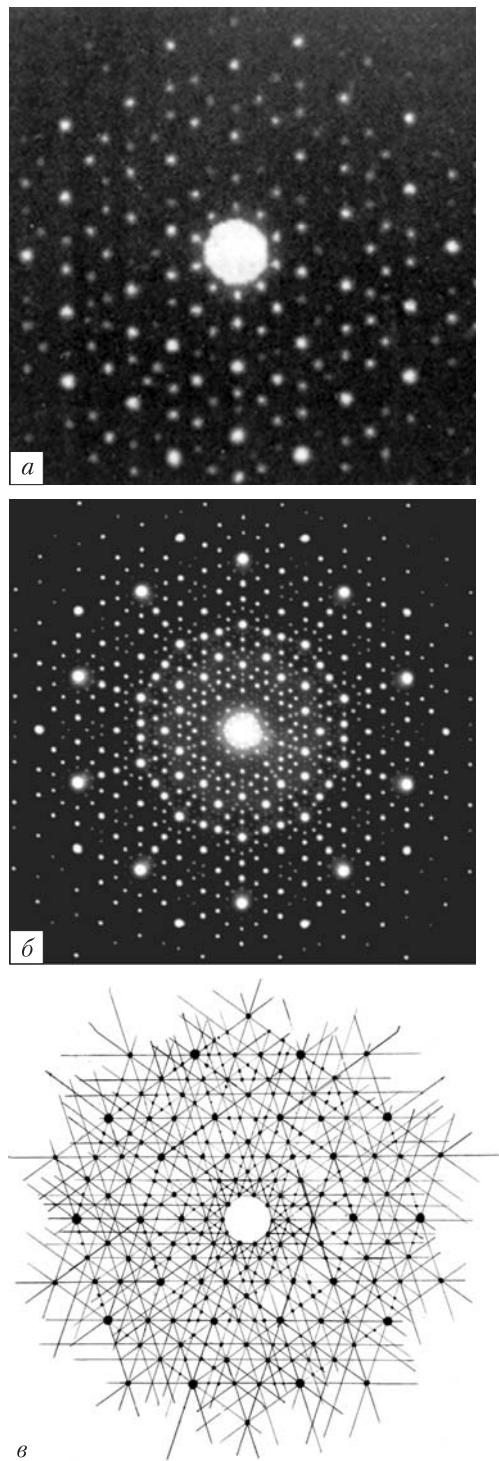


Рис. 3. Дифрактограми Al_6Mn_4 (а), $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ (б) і ієрархіческе плотное заполнение плоскости правильными пятиугольниками (в)

иєрархического заполнения плоскости этим комплексом будем продолжать линии из центра радиуса во внешнюю часть, проходящие через все вершины комплекса, а также все линии, параллельные каждому из этих радиусов, проходящих через вершины комплекса. Образуется пять совокупностей параллельных линий. При этом параллельные линии одной из совокупностей естественно пересекают все линии из других совокупностей параллельных линий. В результате образуется совокупность правильных пятиугольников, опирающихся на стороны 10-угольника исходного комплекса, без зазора.

Если продолжить стороны полученных пятиугольников до пересечения, образуется новый слой пятиугольников большего размера, опирающихся на диагонали пятиугольников. Продолжая этот процесс, получим решетку из вершин пятиугольников (рис. 3в). Очевидно, что эта решетка в точности совпадает с дифрактограммами на рис. 3а, б. Соединяя вершины решетки прямыми, получим иєрархическое плотное заполнение плоскости правильным пятиугольником.

На рис. 3 показано множество подобных пятиугольников. Причем, кроме пятиугольников, вложенных друг в друга с коэффициентом подобия, образуются множества пятиугольников, каждый из которых опирается на диагональ пятиугольника меньшего размера. С учетом этого можно показать, что коэффициент подобия в этих множествах пятиугольников равен:

$$\sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}.$$

При удалении от центра в пятиугольниках большего размера кроме соосных пятиугольников меньшего размера появляются еще пятиугольники между центральными пятиугольниками и боковыми сторонами пятиугольников больших размеров. В такой системе плотность расположения вершин пятиугольников может увеличиваться в каждой локальной области плоскости в принципе до бесконечности.

Следует отметить, что определенные коэффициенты подобия не зависят ни от каких внешних параметров и являются фундамен-

тальными числами, характеризующими геометрию рассматриваемой структуры.

В заключение считаем необходимым привести сводку результатов, полученных за последнее десятилетие. Все они сконцентрированы в области нанометровых масштабов и оказались настолько необычными, что позволили говорить о существовании наномира — **«пятого состояния вещества»**.

Структурная общность в наносостоянии биологических, органических и неорганических веществ снимает ограничения на взаимодействие между ними. Мы назвали это явление конвергенцией, что, в сущности, свидетельствует в пользу гипотезы о единой картине происхождения вещества, живого или неживого.

Важным этапом исследований явилось открытие нами в 1999 г. наночастиц-кентавров двуокиси циркония с когерентными границами между различными фрагментами (другого химического состава, структурной ориентации и т.п.). Это приводит к выводу о том, что понятие «фазы» в наносостоянии неприменимо. Об аналогичных наблюдениях сообщал нобелевский лауреат П.-Ж. де Жен. Предложеные им биполярные частицы (янус-частицы) вольфрам — золото указывают на локальное взаимодействие атомов (и даже групп атомов) и формирование новых частиц.

В своей нобелевской лекции И.Р. Пригожин указал, что даже на основе имеющихся теоретических представлений прямой переход от описания процессов (не обратимых, разумеется) на макроскопическом уровне к описанию процессов на микроскопическом уровне невозможен. Открытие кентавров и янусов (хотя янусы скорее макроскопические) указывает на существование нового состояния вещества, промежуточного между макро- и микросостоянием. Ранее нами (также впервые) было показано, что частицы в этом состоянии сохраняют квантовые свойства. Впоследствии А. Зелингер (A. Zeilinger) наблюдал дифракцию фуллеренов, а в университете Дельфта были исследованы кластеры серебра, которые вели себя как отдельные «суператомы». Все это, несомненно, свидетельствует о квантовых свойствах нано-

кластеров. Исследования особенностей наносостояния позволило сделать заключение о его структурном многообразии, так как формирование структуры ограничивается только геометрическими законами пространства, и как следствие этого наблюдаются неравновесность, когерентность, фрагментарность, обобщенная симметрия и иерархия. Эти свойства определяют локальный характер формирования наночастиц, подтверждают концепцию «строительных блоков» — фундаментальных конфигураций и, следовательно, необходимость использования пространства высших размерностей для описания различных наночастиц — двуокиси циркония, гигантского кластера Pd_{561} , икосаэдрических кеплератов Мюллера, алмазов, вирусов и т.п. Эти результаты позволили сформулировать геометрические принципы самоорганизации наночастиц и дать определение понятия «наномир». Кстати, этот термин был предложен нами впервые в 1999 г.

Развивая идею А. Маккея о связи структуры и информации, мы оценили возможности использования клеточного автомата в комбинации с фундаментальными конфигурациями и показали плодотворность такого подхода к минералам типа паулингита (этот минерал выбран как объект исторического вопроса А. Маккея: «Где гены у паулингита?»). Огромный шаг вперед сделан в теоретических представлениях об образовании интерметаллидов — предмете исследований таких замечательных кристаллохимиков, как С. Самсон, Л. Полинг, Р. Хоффман, С. Андерссон. Кластер $NaCd_2$ содержит в элементарной ячейке более 1200 атомов. Визуализированы структуры более 1500 различных кластеров. Полученные результаты дают основание определить наномир как часть пространства, где формируется химическое вещество.

Мы можем теперь указать главную задачу XXI века для химии. Если физики исследуют вопрос о том, как произошла Вселенная, биологи — как произошла жизнь, то химики должны определить, как произошло вещество (химическое). Место, где оно формируется, мы знаем — это наномир.