



КВАТАРОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ В КРИСТАЛЛОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И СМЕЖНЫХ НАУКАХ

Чл.-корр. РАН А. М. Асхабов

В ряде наших работ [1–3] развивается комплекс научных идей и положений, касающихся структурной организации вещества в нанометровом диапазоне размеров и ее роли в формировании кристаллических и некристаллических материалов, который получил название «кватаронная концепция».

Ключевым положением новой концепции является существование в неравновесных условиях специфических кластеров нанометровых размеров, которое следует из формулы для энергии их образования:

$$\Delta G = \frac{S\gamma_0}{3} \left(1 - \frac{4\delta}{r} \right) \quad (1)$$

где S — площадь поверхности кластера, r — его радиус, γ_0 — удельная поверхностная энергия на плоской границе раздела. Параметр δ имеет смысл межфазной толщины. Физически это минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы кластера и окружающей среды без установления связей между ними. У неорганических соединений и минералов минимальное значение δ обычно находится в пределах $0,22 \pm 0,36$ нм.

Согласно формуле (1) образование кластеров, радиус которых (r) не превышает 4δ , не связано с энергетическими затратами ($\Delta G < 0$). Следовательно, они могут самопроизвольно образоваться и существовать в кристаллообразующей среде (в растворах, расплавах и т. д.). Такие необычные с точки зрения классической теории кластеры были названы кватаронами (неназванное не может стать, согласно Мерабу Мамардашвили).

Кватароны как неравновесные объекты способны к самоорганизации и саморазвитию. При полной реализации валентности (ковалентных взаимодействиях) они могут превратиться в большие молекулы, а при установлении трехмерной упорядоченности (расположении атомов по закону решетки) — в кристаллические частицы. На их основе при минимизации энергии формируются всевозможные равновесные структуры вещества на наноуровне, начиная от обычных тетра- или октаэдри-

ческих группировок до широко известных фуллеренов, либо плотных додекаэдрических или икосаэдрических кластеров, иерархических, коллоидных, фрактальных образований и кристаллических частиц. В частности, в рамках кватаронной теории проблема образования фуллеренов решается очень просто. Кватароны — это кластеры-предшественники фуллеренов. Архитектура последних predetermined полыми кватаронами, образующимися в интервале размеров от δ до 2δ . Кроме того, установлено, что потенциальными центрами кристаллизации могут стать только кластеры, размеры которых больше 4δ [2]. Таким образом, кватароны лежат как бы в основе всех других наночастиц, включая нанокристаллы.

На размерной шкале в интервале от δ до 4δ существует целый «зоопарк» разнообразных кластеров (кватаронов), отличающихся своей структурой и свойствами. В каждый момент времени кватароны могут иметь достаточно непредсказуемую геометрическую конфигурацию. Но в любом случае форма их близка к сферической, а в полиэдрической интерпретации это обычно икосаэдрические или подобные им динамические структуры, которые легко аппроксимируются сферой. Интересно, что сфероидизация кватаронов, радиус которых меньше 2δ , обусловлена их раздуванием, а при $r > 2\delta$ это происходит из-за возникающих сжимающих усилий (так называемого лапласова давления). К сожалению, наши представления о топологии и динамике структуры кватаронов несут в значительной степени умозрительный характер. Избавиться от этого можно будет с развитием методов фемтосекундной спектроскопии, когда станут возможными экспериментальные наблюдения временной эволюции внутренней структуры кластеров. Первые шаги в этом направлении уже сделаны [5].

Что касается связей между частицами в кватаронах, то, несмотря на переменчивость, сохраняется их преимущественно вандерваальсо-

вый характер. От обычных молекулярных комплексов они отличаются повышенными энергиями («возбужденные комплексы или ассоциаты», «активированные комплексы»). Кроме того, для кватаронов важны не только парные, но и многочастичные взаимодействия. В них длины связей и углы между частицами меняются в значительных пределах. Все это делает кватароны объектами повышенной реакционной способности. Эволюционные процессы в них осуществляются на много порядков быстрее, чем в равновесных структурах.

Необычность кватаронов состоит также в том, что они не могут быть описаны в терминах известных состояний вещества. Приемлемы лишь характеристики «квазизжидкие» или «квазитвердые». Это связано не только с их очень маленькими размерами, но и с особыми свойствами. Кватароны — это новая форма атомно-молекулярной организации вещества, новое состояние вещества, которое, однако, не имеет макроскопических аналогов. Оно реализуется только в неравновесных условиях на наноуровне.

Интересно, что в мае 2002 г. НАСА объявило, что рентгеновский телескоп «Чандра», запущенный в космос в июле 1999 г., зарегистрировал кварковую звезду. Ранее считалось невозможным самостоятельное существование кваркового состояния вещества, так как в земных условиях кварки живут очень короткое время — 10^{-24} секунды. Возможно, и наше утверждение о существовании кватаронного состояния только в наном мире со временем будет опровергнуто.

Кватаронное состояние — это первая ступень от хаоса к порядку. При определенных условиях оно трансформируется в обычные агрегатные состояния вещества (рис. 1). Наиболее близким аналогом кватаронного состояния является живая материя, которая по определению также существует только в неравновесных условиях (открытых системах). В этом смысле кватароны — это

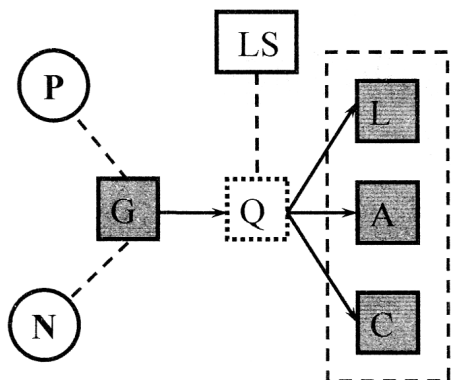


Рис. 1. Место кватаронного состояния среди других известных состояний вещества (G — газообразное, Q — кватаронное, L — жидкое, A — аморфное, C — кристаллическое, P — плазменное, N — нейтронное, LS — живое вещество)

«живые» кластеры. Более того, можно утверждать, что если бы в природе не существовало кватаронное состояние, то возникновение жизни было бы невозможным. По многим признакам предшествующий этому мир генезиса РНК и ДНК — это по существу «кватаронный рай».

Наиболее общий подход к геометрической интерпретации кватаронов сводится к их интерпретации в терминах систем Делоне, или (R, r)-систем. Действительно, расположение атомов в кватаронах не фиксировано. Однако атомы в таком кластере-кватароне не могут удаляться на значительные расстояния друг от друга (расстояние R в системе Делоне) и приближаться друг к другу ближе некоторого расстояния (расстояние r). Таким образом, кватароны — это конечные куски системы Делоне, так же как кристаллические зародыши — это конечные куски бесконечных кристаллических структур (правильных систем).

Кристаллы, как известно, являются частным случаем (R, r)-систем, для их образования необходима и достаточна локальная правильность в пределах области, равной шару радиусом $4R$ (локальная теорема) [6]. Поскольку параметр δ (толщина межфазной области) практически тождественен расстоянию R в кластере (максимальное расстояние, на которое могут удалиться друг от друга атомы кластера, сохраняя его целостность), величина $4\delta \approx 4R$ определяет область, в которой должна достигаться локальная правильность системы. Когда это произойдет, кластер трансформируется в кристаллический зародыш. При этом, несмотря на необходимость выполнения ряда условий (заполнение внутренних оболочек,

наличие кристаллографической симметрии, нефрактальный характер кластера и т. д.), вероятность кристаллизации кластера достаточно велика, поскольку по мере приближения радиуса кватарона к 4δ его структура становится все более близкой структуре кристалла. Динамическая и относительно нежесткая структура кватарона рано или поздно попадет в симметричную «ловушку» кристалла.

Очевидно, что если значительная часть вещества в кристаллообразующей среде связана в описываемые здесь кластеры, то они в той или иной мере будут участвовать в росте кристаллов. Их присоединение к кристаллу облегчается тем, что они топологически близки к структурным модулям кристалла. Полная же адаптация структуры кластера к структуре кристалла происходит на растущей грани. В результате на грани образуется «двумерный» зародыш и тем самым решается проблема формирования источника ступеней при послойном росте кристаллов. Такова в общих чертах суть кватаронного механизма роста кристаллов.

Фундаментальное значение идеи кватаронов для развития теории роста кристаллов заключается в том, что она позволяет решить дискуссионный вопрос о природе и размерах кристаллообразующих частиц. Нами показано, что основными строительными единицами роста кристаллов являются некристаллические кластеры — кватароны, радиус которых не превосходит 0,6 нм [7]. Кроме того, в рамках теории кластерной самоорганизации вещества находят объяснение все фундаментальные закономерности роста кристаллов: кинетика их роста, внешняя морфология, образование дефектов, вхождение примесей. Для последнего важное значение имеет существование примесей в эндо- или экзокватаронной формах.

Кластерные частицы в конденсированном состоянии способны формировать твердые аморфные материалы. Структурно-текстурные особенности таких материалов зависят от природы, размеров, свойств, способов сопряжения и степени релаксации конденсирующихся наночастиц. При этом возможно образование широкого класса аморфных материалов — от обычных стекол до более или менее упорядоченных материалов типа благородного опала. При фрактальной агрегации частиц,

естественно, формируются пористые материалы. В результате агрегации кристаллических наночастиц образуются нанокристаллические материалы. Вероятно, не исключено также и образование смешанных аморфно-кристаллических материалов, особенно при осаждении кватаронов, размеры которых близки к предельным ($r = 4\delta$), когда часть из них кристаллизуется, а часть остается аморфной.

Нередко кватароны, фуллерены или иные кластерные образования в конденсированном состоянии располагаются по законам решетки, и тогда мы получаем объекты, обладающие свойствами кристаллов. К примеру, это имеет место в фуллеритах-кристаллах, состоящих из кластеров углерода (фуллеренов). По этому же принципу было предложено называть кватаригами ультрадисперсные упорядоченные материалы с дискретным внутренним строением, сложенные отдельными кватаронами или их агрегатами. Заметим, что кватариты сохраняют некоторые черты, унаследованные от свойств порождающих их кватаронов, и прежде всего их определенную метастабильность. В этом смысле кватариты — это близкий аналог так называемой ридберговской материи, т. е. вещества, целиком состоящего из высоковозбужденных атомов и молекул. Интересно также, что аморфные кватаритовые образования при определенной упаковке образующих их частиц способны формировать внешне симметричные конечные объекты некристаллографической формы. Примером таких объектов является V_6O с икосаэдрической симметрией [8].

Кватароны и их иерархические структуры более крупных размеров обеспечивают условия для формирования всего наблюдаемого разнообразия морфологических форм нанокристаллов и некристаллических нанообъектов [9]. Более того, с этих позиций легко интерпретируется также образование аperiодических структур и квазикристаллов. Для образования квазикристаллических материалов необходимо, чтобы конденсирующиеся икосаэдрические кватароны сохраняли деформационную подвижность.

В заключение приведем обобщающую схему, в которой кватароны представлены как новые объекты междисциплинарных исследований. Устремленная в наномир интегриру-

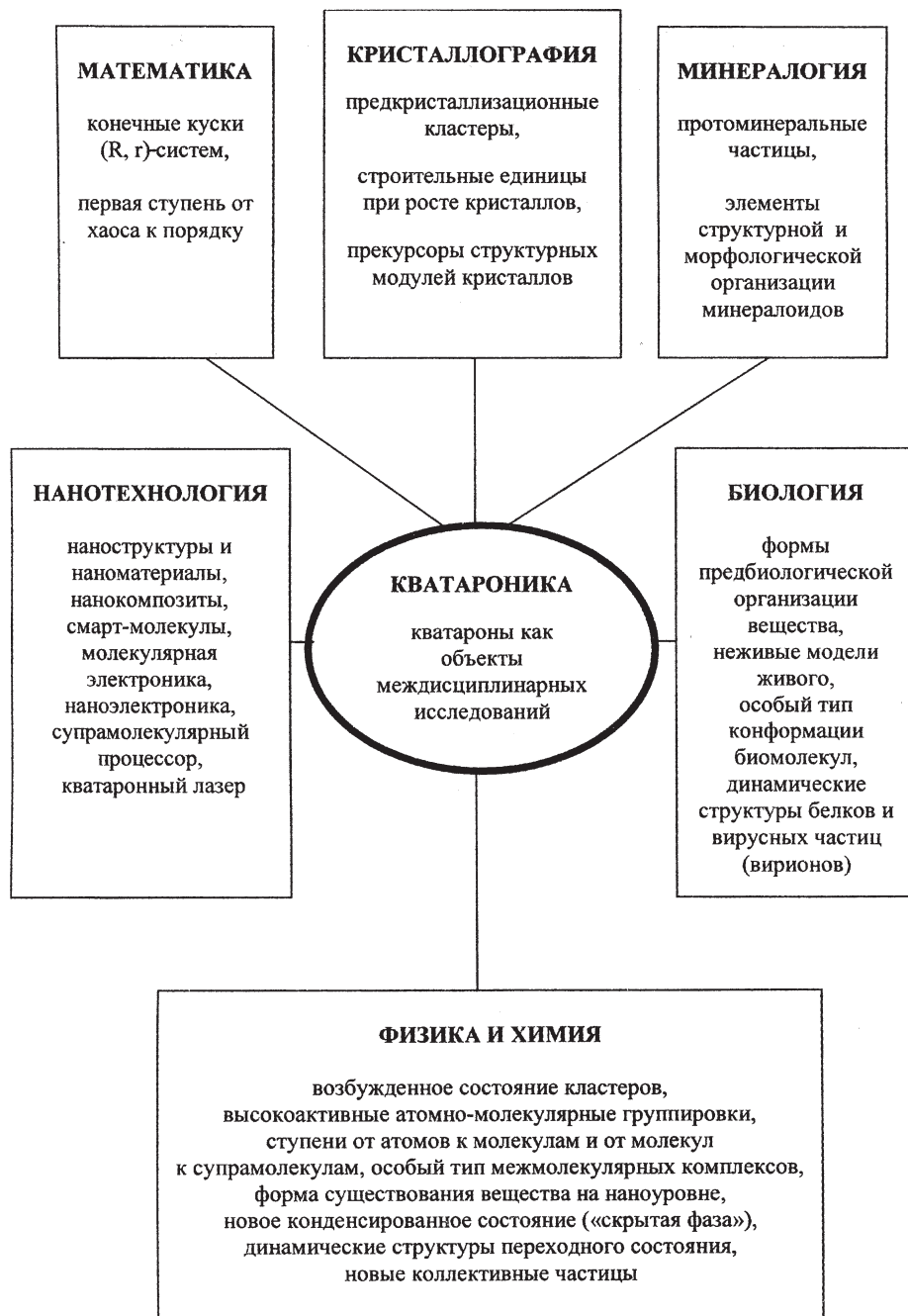


Рис. 2. Кватароника и ее связь с различными отраслями науки и технологии

ющая область знаний — кватароника тесно связана не только с кристаллографией, минералогией и материаловедением, но и с математикой, физикой, химией и биологией.

Совершенно очевидно, что кватаронная концепция будет иметь глубокие последствия для минералогической науки. Уже сейчас ясно, что мы находимся на пороге пересмотра ряда фундаментальных генетических, структурных и классификационных проблем. В частности, в связи с рассмотренными выше особенностями строения и формирования некристаллических материалов, имеет смысл расширить понятие о минерале. В результате значительное число объек-

тов, считающихся минералоидами, попадет в область определения минералов и может рассматриваться как новые минеральные виды, т. е. минералы — это не только природные объекты (химические соединения), имеющие кристаллическую структуру, но и рентгеноаморфные твердые вещества с определенным образом организованной структурой (фуллериты, кватариты, опалы и т. д.). В этом смысле совершенно права М. И. Новгородова [10], которая предлагает рассматривать фуллерит как новую полиморфную модификацию углерода, т. е. как новый минеральный вид.

Знание свойств кватаронов имеет фундаментальное значение для разви-

тия нанотехнологии, прежде всего для получения различных наноструктур и наноматериалов, а также для создания кватаронной электроники и, возможно, кватаронного лазера. Между прочим, идея создания кватаронного лазера по аналогии с молекулярным не является совсем уж фантастической. Для этого необходимо определенным образом организовать снятие возбуждения с кватаронов и ввести обратную связь.

Приведенная здесь схема (рис. 2) дает достаточно полное представление о фундаментальности идеи кватаронов для развития естествознания в целом. Нет сомнения в том, что такие удивительные объекты, как кватароны и, казалось бы, невозможная кватаронная форма самоорганизации вещества, привлекут внимание специалистов в различных областях науки и найдут применение в молекулярном и супрамолекулярном дизайне, в конструировании различных материалов, в управлении динамикой наносистем и химических реакций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-05-64688) и ИИТАС (грант № 99-0247).

ЛИТЕРАТУРА

1. Асхабов А. М., Рязанов М. А. Кластеры «скрытой» фазы (кватароны) и зародышеобразование // Докл. АН, 1998. Т. 362. № 5. С. 630—633.
2. Асхабов А. М., Галиулин Р. В. Кватаронный механизм образования и роста кристаллов // Докл. АН, 1998. Т. 363. № 4. С. 513—514.
3. Асхабов А. М. Основы кватаронной теории кристаллообразования // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. № 30. С. 14—38.
4. Асхабов А. М. Кватаронный механизм образования фуллеренов // Докл. АН, 2000. Т. 374. № 3. С. 359—361.
5. Лауреаты Нобелевской премии за 1999 год. По химии — А. Зевейл // Природа, 2000. № 1. С. 78—83.
6. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
7. Асхабов А. М. Кватароны как строительные единицы роста кристаллов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2002. № 2. С. 2—4.
8. Hubert H., Devouard B., Laurence A. J. et al. Icosahedral packing of B₁₂ icosahedra in boron suboxide (B₂O₃) // Nature, 1998. V. 391. P. 376—379.
9. Асхабов А. М., Юшкин Н. П. Кватаронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур // Докл. АН, 1999. Т. 368. № 1. С. 84—86.
10. Новгородова М. И. Что же такое фуллерены и фуллериты в мире минералов // Геохимия, 1999. № 9. С. 1000—1008.