

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

© Шевченко В. Я., Мадисон А. Е.

Икосаэдрический алмаз

Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкого РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Показано, что в диапазоне наноразмеров возможно образование икосаэдрических углеродных наночастиц, локальное окружение атомов углерода в которых практически не отличается от того, что имеет место в алмазе. Рассмотрен общий принцип формирования структур икосаэдрических алмазоподобных наночастиц, который может быть положен в основу концепции «неорганического гена».

В диапазоне наноразмеров структурам наночастиц присущи пространственная неоднородность в совокупности с когерентностью [1, 2]. При этом несущественной оказывается химическая природа веществ – органических, неорганических, биологических, что предполагает их взаимную конвергенцию [3]. В основу описания (и химического конструирования) пространственно неоднородных и гибридных структур должны быть положены принципы более общие по сравнению с принятыми классической кристаллографией для описания макроскопических кристаллов группами изоморфных отображений бесконечного трехмерного евклидова пространства на себя. Огромное многообразие «необычных» структур [4–10], характерных только для диапазона наноразмеров, может быть получено путем отображения (проектирования) фрагментов высокосимметричных структур из различных неевклидовых (в частном случае, проективных) пространств в трехмерное евклидово пространство E^3 или отображения таких фрагментов на многообразия, вложенные в E^3 . Концепция проектирования из одного пространства в другое с потерей части информации видна на примере взаимосвязи между генами и протеинами, а также между языком описания и реальными структурами и тесно связана с фундаментальной проблемой «неорганической жизни» [11].

В наном мире могут существовать и должны быть относительно устойчивы такие пространственно неоднородные структуры (*кентавры*), для которых ближний порядок всюду локально лишь незначительно отличается от ближнего порядка одной из стабильных (метастабильных) структурных модификаций (макроскопических фаз) исследуемого вещества, причем объединение различных фрагментов в единое целое происходит когерентно. Требование отсутствия оборванных связей и отсутствия существенных нарушений взаимной координации атомов выполняется в том числе и для атомов, находящихся на

границах раздела. Сказанное выше означает отсутствие границ раздела в привычном «макроскопическом» их понимании.

Таким требованиям, в частности, будут удовлетворять тетраэдрические (алмазоподобные) структуры, обладающие в целом симметрией икосаэдра. Они могут существовать только в наном мире. Продемонстрируем, каким образом может быть построена икосаэдрическая алмазоподобная наночастица («икосаэдрический алмаз»), если рассматривать ее как наноструктуру с когерентными границами, построенную из (незначительно искаженных) фрагментов алмаза и лонсдейлита («гексагонального алмаза»).

Ранее нами был развит локальный подход [12–14], в рамках которого полагается, что наночастицы с когерентными границами в общем случае собираются из ограниченного набора строительных блоков – геометрических структурных комплексов, определяемых фундаментальными (в частности, проективными) многообразиями, а законы их сшивки определяются топологическими свойствами расслоенного пространства. В [12] были выведены геометрические структурные комплексы тетракоординированных структур и показано, что фрагменты кристаллических и квазикристаллических структур могут быть объединены в единую наноструктуру с когерентными границами. В [15] было показано, что в рамках локального подхода могут быть объяснены различные типы икосаэдрических упаковок [16, 17], если рассматривать их как отображения в трехмерное евклидово пространство подструктур определенных высокосимметричных n -мерных структур ($n \geq 3$) расслоенного пространства, определяемого расслоением Хопфа для восьмимерной решетки корней E_8 . Их частным случаем являются подструктуры политопов – дискретных локально-минимальных многообразий в пространстве положительной кривизны S^3 .

Дискутируя возможность существования «неорганической жизни», А.Л. Макей отмечает [11], что исключительно важным для эволюции является то, что должны существовать две системы и процесс трансляции информации от одной системы к другой. Реальная физическая система и ее описание на некотором ином языке представляют собой приемлемый пример такой пары. Процесс трансляции в действительности есть обобщенное проецирование (отображение), и ключевой особенностью такого проецирования является его необратимость. В результате процесса трансляции информация теряется, оригинальная система может быть восстановлена только при введении дополнительных знаний о ней. Высказанная в [11] идея о «неорганическом гене» может быть реализована путем сопоставления наночастиц и наноструктур с высокосимметричными конструкциями восьмимерного пространства. Процессу необратимой трансляции соответствует построение расслоения. В решетке E_8 содержится гигантское количество информации [18]. При ото-

бражении фрагментов высокосимметричных конструкций восьмимерного пространства в базу расслоения (например, при необратимом отображении фрагментов решетки корней E_8 в политопы, геометрические структурные комплексы и структуры реальных наночастиц) часть информации на каждом из этапов теряется, приводя к огромному разнообразию структур наночастиц.

Икосаэдр может быть получен объединением двадцати (незначительно искаженных) правильных тетраэдров. Такой икосаэдр будет содержать $1 + 12 = 13$ атомов. Количество атомов в икосаэдрической упаковке может быть увеличено, если осуществить геодезический дизайн тетраэдров в соответствии с идеями Р. Бакминстера Фуллера [19, 20]. Локальное окружение атомов в такой многослойной икосаэдрической упаковке лишь незначительно отличается от кубического или гексагонального вплоть до пятислойной упаковки ($\lambda = 5$). При $\lambda > 5$ искажения, вызванные отображением в E^3 , накапливаются, и вероятность появления больших структур становится пренебрежимой [15].

Аналогичным образом отдельному тетраэдру можно поставить в соответствие фрагмент алмазной упаковки (от 1 до 5 двойных слоев) и объединить их в икосаэдрическую наночастицу с когерентными границами (рис. 1). При объединении декорированных тетраэдров в икосаэдр на границах между ними возникают фрагменты лонсдейлита с локальным гексагональным окружением. Всего же во всей структуре в целом можно выделить 4 типа геометрических структурных комплексов (из перечисленных нами ранее [12]) – фрагменты алмаза и лонсдейлита, додекаэдр и «бочка» (рис. 1, *a*). Локальное окружение атомов всюду (за исключением поверхностных атомов) соответствует элементарному тетраэдру ($\lambda = 1$).

На рис. 1, *б, в* в качестве примера представлены тетраэдр для $\lambda = 1$ и собранная из них икосаэдрическая наночастица, а на рис. 1, *г, д* представлены декорированный тетраэдр для $\lambda = 3$, составленный из 4 элементарных, и собранная из них икосаэдрическая наночастица. На рис. 1, *е* представлен декорированный тетраэдр для $\lambda = 3$, составленный из 10 элементарных. После незначительной деформации из таких тетраэдров можно образовывать пентагональную бипирамиду (рис. 1, *ж*) и икосаэдр (рис. 1, *з*). Подобная наночастица «икосаэдрического алмаза» имеет размер ~ 1.5 нм (для $\lambda = 3$). В ее центре расположен додекаэдр (полость в форме додекаэдра), вокруг которого расположены 12 столбиков из «бочек». Промежутки закономерным образом заполняются фрагментами алмаза и лонсдейлита.

В зависимости от параметра λ икосаэдрические наночастицы алмаза должны содержать строго определенное число атомов из «магического» ряда 100, 280, 600, 1100 и

1820 (для $\lambda = 1, 2, 3, 4$ и 5 соответственно) и быть размером от ~ 0.5 до ~ 2.5 нм. Такие частицы алмаза вполне реальны и могут быть найдены среди так называемых детонационных наноалмазов [21].

При объяснении биологических структур особую важность представляет спираль Бердийка–Коксетера [22]. В [19, 20] отмечается, что спираль из правильных тетраэдров объясняет структуру ДНК и моделирует контроль основополагающего принципа живой природы – репликации биологических структур. В [12] было показано, что фрагменты спирали Бердийка–Коксетера и фрагменты алмаза элементарноподобны друг другу. Структурные фрагменты, характерные для живой и неживой природы, являются подструктурами одних и тех же высокосимметричных конструкций (возможно, нереализуемых в E^3) и могут быть преобразованы друг в друга по правилам, определяемым взаимными трансформациями их прообразов в неевклидовом пространстве.

На рис. 2 представлена иерархическая структура, собранная из декорированных тетраэдров (рис. 1, *e*) и обладающая симметрией спирали Бердийка–Коксетера. Такая структура, с одной стороны, образована фрагментами алмаза и лонсдейлита, а, с другой, – обладает теми геометрическими свойствами, которые лежат в основе принципа репликации ДНК. Следовательно, рассмотренный выше общий принцип формирования икосаэдрических алмазоподобных наночастиц может быть положен в основу концепции «неорганического гена».

Заключение. В диапазоне наноразмеров возможно образование икосаэдрических наночастиц, локальное окружение атомов в которых практически не отличается от того, что имеет место в алмазе. Икосаэдрические наночастицы алмаза содержат строго определенное число атомов из «магического» ряда 100, 280, 600, 1100, 1820, ... и должны быть устойчивы при размере от ~ 0.5 до ~ 2.5 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32873).

Список литературы

1. Шевченко В. Я., Мадисон А. Е., Шудегов В. Е. Структурное многообразие наномира // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 6. С. 801–808.
2. Шевченко В. Я., Мадисон А. Е., Шудегов В. Е. Фрагментарность и метаморфозы наноструктур // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 6. С. 809–816.

3. *Shevchenko V. Ya.* From ancient inorganic chemistry and alchemy of ceramics to modern nanotechnology // *Физ. и хим. стекла.* 2005. Т. 31. № 1. С. 18–35.
4. *Manoharan V. N., Elsesser M. T., Pine D. J.* Dense packing and symmetry in small clusters of microspheres // *Science.* 2003. V. 301. P. 483–487.
5. *Rossi G., Rapallo A., Mottet C., Fortunelli A., Baletto F., Ferrando R.* Magic polyicosahedral core-shell clusters // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. 105503.
6. *Tran N. T., Kawano M., Dahl L. W.* High-nuclearity palladium carbonyl trimethylphosphine clusters containing unprecedented face-condensed icosahedral-based transition-metal core geometries: proposed growth patterns from a centered Pd₁₃ icosahedron // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001. P. 2731–2748.
7. *Kondo K., Takayanagi K.* Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires // *Science.* 2000. V. 289. P. 606–608.
8. *Gülseren O., Ercolessi F., Tosatti E.* Non-crystalline structures of ultrathin unsupported nanowires // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 3775–3778.
9. *Terrones H., Mackay A. L.* The geometry of hypothetical curved graphite structures // *Carbon.* 1992. V. 30. N 8. P. 1251–1260.
10. *Hyde S. T., Ramsden S.* Some novel three-dimensional Euclidean crystalline networks derived from two-dimensional hyperbolic tilings // *Eur. Phys. J. B.* 2003. V. 31. P. 273–284.
11. *Mackay A. L.* From «the dialectics of nature» to the inorganic gene // *Found. Chem.* 1999. V. 1. N 1. P. 43–56.
12. *Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е.* Наноструктуры с когерентными границами и локальный подход // *Физ. и хим. стекла.* 2004. Т. 30. № 6. С. 732–749.
13. *Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е., Шудегов В. Е.* Геометрические структурные комплексы наночастиц ZrO₂ // *Физ. и хим. стекла.* 2005. Т. 31. № 2. С. 252–269.
14. *Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е.* Теория строения когерентных границ в наночастицах ZrO₂ // *Физ. и хим. стекла.* 2005. Т. 31. № 4. С. 545–562.
15. *Шевченко В. Я., Самойлович М. И., Талис А. Л., Мадисон А. Е.* Строение икосаэдрических наноразмерных объектов // *Физ. и хим. стекла.* 2005. Т. 31. № 6. С. 000–000.
16. *Mackay A. L.* A dense non-crystallographic packing of equal spheres // *Acta Crystallogr.* 1962. V. 15. P. 916–918.

17. *Kuo K. H.* Mackay, anti-Mackay, double-Mackay, pseudo-Mackay, and related icosahedral shell clusters // *Struct. Chem.* 2002. V. 13. N 3/4. P. 221–230.
18. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990.
19. *Fuller R. B.* Synergetics: Explorations in the Geometry of Thinking. N. Y.: Macmillan, 1975.
20. *Fuller R. B.* Synergetics 2: Further Explorations in the Geometry of Thinking. N. Y.: Macmillan, 1979.
21. *Верецагин А. А.* Детонационные наноалмазы. Барнаул: Изд. АлтГТУ, 2001. 176 с.
22. *Sadoc J. F., Rivier N.* Boerdijk–Coxeter helix and biological helices // *Eur. Phys. J. B.* 1999. V. 12. P. 309–318.

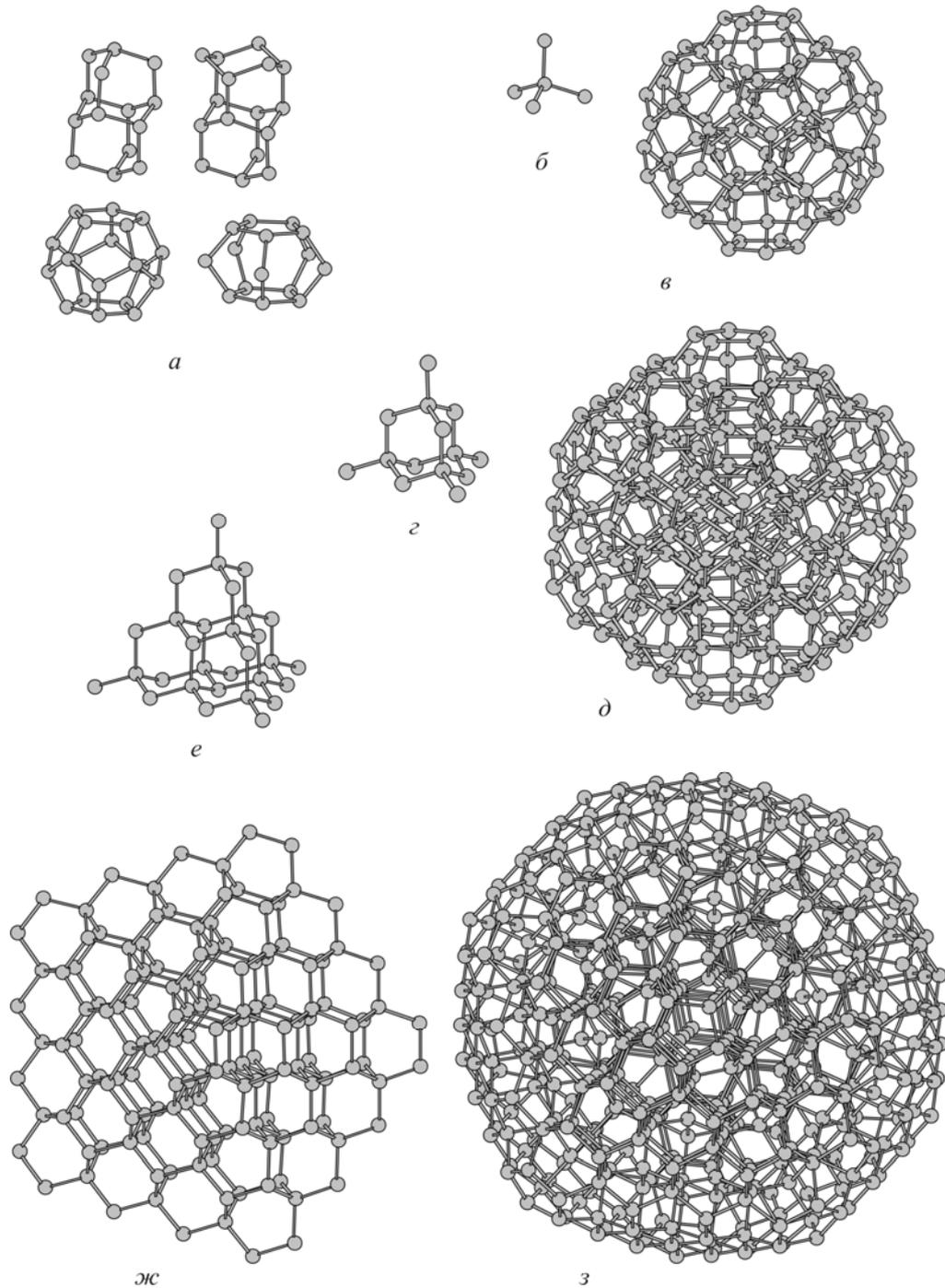


Рис. 1. Образование икосаэдрических наночастиц с когерентными границами.

а – геометрические структурные комплексы, из которых собираются икосаэдрические алмазоподобные структуры – фрагменты алмаза и лонсдейлита, додекаэдр и «бочка»;

б, в – элементарный тетраэдр ($\lambda = 1$) и собранная из таких тетраэдров икосаэдрическая наночастица;

г, д – декорированный тетраэдр ($\lambda = 2$), соответствующий фрагменту структуры алмаза, и собранная из таких тетраэдров икосаэдрическая наночастица;

е, ж, з – декорированный тетраэдр ($\lambda = 3$) и собранные из таких тетраэдров декорированная пентагональная бипирамида и икосаэдрическая алмазоподобная наночастица.

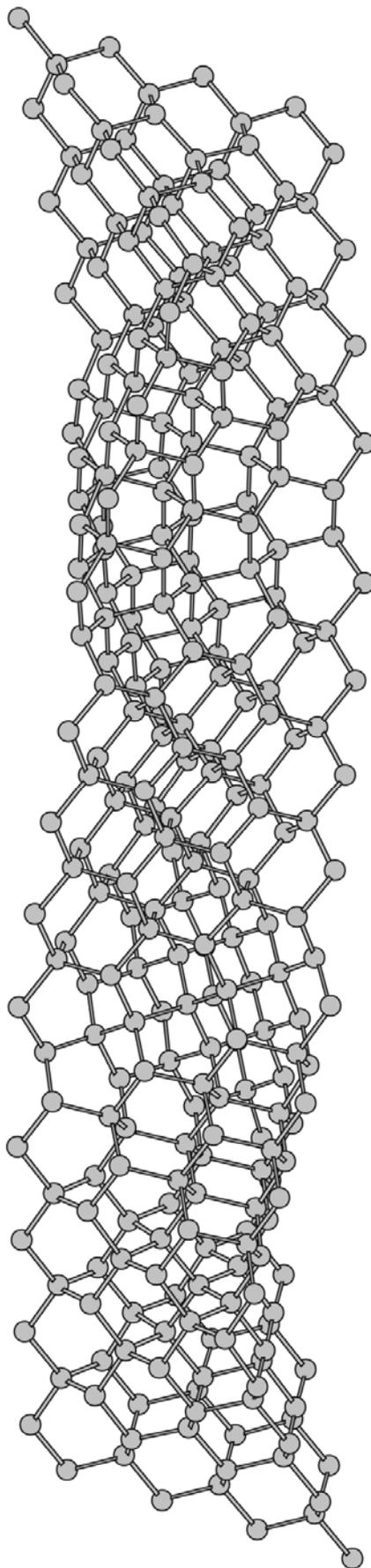


Рис. 2. Декорированная спираль Бердийка–Коксетера ($\lambda = 3$).