



# Новая алхимия

Филип Болл

*Когда металлы теряют металлические свойства? Филип Болл рассказывает о превращении металлов в неметаллы и о суператомах. Эта статья была опубликована в «New Scientist», 16 апреля, 2005.*

Основную идею этой статьи высказал в свое время Дмитрий Иванович Менделеев. Его Периодическая таблица придала смысл понятию «химический элемент» и более ста лет остается путеводной звездой химиков. Однако построение своей знаменитой схемы Менделеев начинает с жесткого утверждения: при уменьшении размеров исследуемых образцов невозможно адекватно описать их свойства, поскольку поведение частиц становится неоднозначным. Похоже, что сейчас пришло время создавать новую, более полную таблицу элементов, включающую более сложные и странные объекты, которые можно назвать суператомами.

В соответствии с основной идеей Менделеева химические свойства

элементов определяются их положением в Периодической таблице. Скажем, в двух левых столбцах расположены атомы активных металлов (например, натрия и кальция), в последнем столбце справа — атомы инертных, или благородных, газов, а в промежуточных — атомы типичных неметаллов (хлор или сера).

Сегодня эта приятная своей ясностью картина грубо нарушена, поскольку исследователи обнаруживают все больше суператомов — кластеров, образованных атомами определенного элемента, свойства которых неожиданно оказываются похожими на свойства отдельных атомов совершенно других элементов. Более того, химическое поведение суператомов может неожиданно и весьма резко



Художник С.Дергачев



«суперэлементов». Разумеется, суператомы могут иметь очень интересные практические применения вследствие необычности их химических свойств, — возможно, на их основе удастся создать новые материалы, новые высокоэффективные типы горючего.

Согласно общепринятой структурной теории химические свойства атома определяются тем, как располагаются электроны на орбиталях вокруг ядра. Расположение, в свою очередь, зависит от числа электронов, полагающихся данному ядру, — от одного у легкого атома водорода до 92 у тяжелого атома урана. Соответственно структура Периодической таблицы элементов и их химическая активность определяется порядком и степенью заполнения электронных оболочек. Атомы, все оболочки которых заполнены (благородные газы гелий, аргон и ксенон), отличаются поразительной химической инертностью, в то время как наиболее химически активные элементы почти всегда имеют оболочки с одной незаполненной электронной орбиталью или, наоборот, с одним лишним электроном.

Этот простое устройство химического мира начало давать сбои еще в начале 80-х годов, когда стали появляться свидетельства того, что кластеры атомов некоторых элементов ведут себя подобно атомам других элементов. Например, Томас Аптон (Калифорнийский технологический институт) обнаружил, что кластеры из шести атомов алюминия катализируют расщепление молекулярного водорода почти так же, как и атомы рутения, стандартного катализатора многих химико-технологических процессов. Это сразу навело многих исследователей на мысли о Периодической таблице. Как вспоминал позднее специалист по химии кластеров Роберт Веттен (Технологический институт штата Джорджия): «Многие из нас вдруг стали размышлять и беседовать о Менделееве».

Внимание к шестиатомным кластерам подогревало и то обстоятельство, что примерно в то же время команда исследователей Калифорнийского

университета под руководством Уолтера Найта, исследуя совершенно иные типы кластеров, наткнулась на очень интересную закономерность. Изучая поведение охлажденных паров атомарного натрия, группа Найта обнаружила, что они объединяются подобно каплям водяного конденсата, причем число атомов, образующих кластер, вовсе не случайно. Почти всегда кластеры состояли из 8, 20, 40, 58 или 92 атомов, и это, естественно, заставило задуматься о физическом смысле указанных чисел.

Исследователи из группы Найта связали эти факты с распределением электронов в изучаемых кластерах. Хорошо известно, что в сколь-нибудь больших объемах любых металлов (включая и натрий) значительная часть электронов свободно перемещается в объеме кристаллической решетки образца, образуя так называемый электронный газ, — этим и объясняется высокая электропроводность металлов. Найт заподозрил, что в очень маленьких объемах металлов, содержащих ограниченное число атомов, все выглядит совершенно иначе. Он предложил использовать для описания кластеров так называемую «желеобразную» модель вещества (ранее успешно применявшуюся в ядерной физике). Эта модель представляет каждый кластер в виде капельки вязкого желе, внутри которой может свободно перемещаться только один электрон от каждого атома натрия.

### Alter ego атома

По идее Найта, такие малочисленные свободные электроны могут формировать электронные оболочки, подобные оболочкам отдельных атомов. В результате весь кластер начинает походить на огромный атом. Расчеты показывают, что в каждой капле такого «атомарного желе» число электронов, способных образовывать замкнутые электронные оболочки, действительно равно упомянутым выше числам 8, 20, 40... Это подтверждает гипотезу о том, что каждый атом на-

меняется даже при незначительных изменениях размера (например, при добавлении одного-единственного атома того же элемента). Специалист по суператомам алюминия Уэлфорд Кастельман (Пенсильванский университет) формулирует проблему следующим образом: «Мы можем воспользоваться атомами одного элемента для того, чтобы имитировать поведение нескольких других элементов Периодической таблицы».

трия отдает капле желе лишь один электрон, и объясняет, почему стабильные кластеры должны содержать определенное число атомов. Кластеры (они же капельки желе, или суператомы) с заполненными электронными оболочками — аналоги атомов благородных газов с такими же замкнутыми оболочками.

Модель объясняла, как формируются стабильные кластеры, однако гораздо более интересно и важно, почему кластеры одних элементов похожи на отдельные атомы других. В середине 90-х годов Кастельман изучал взаимодействие кислорода с ионными кластерами алюминия и обнаружил, что кислород способен выдирать из них поштучно атомы, вплоть до полного разрушения кластера. Затем он решил посмотреть, что будет происходить в этой же реакции с кластерами различных размеров, и выяснил, что она неожиданно останавливается, когда «истощаются» электроны. После этого кластеры становятся химически инертными и перестают реагировать с кислородом. Причем нейтральные кластеры всегда содержат определенные количества атомов алюминия: 13, 23 и 37.

Кастельман и его коллеги попытались рассчитать вид электронных оболочек этих капелек-кластеров  $Al_{13}$ ,  $Al_{23}$  и  $Al_{37}$  (которые весьма похожи на желеобразные модели суператомов) — и получили крайне интересные результаты. Оказалось, что их электронные оболочки при добавлении одного лишнего электрона также превращаются в совершенно замкнутые и становятся похожими вовсе не на образующие их атомы Al, а на атомы благородных газов (по крайней мере,

в описанной реакции окисления). Разницу между «магическими» числами атомов, образующих кластер, и числами, полученными Найтом для натрия, легко объяснить тем, что атомы алюминия отдают в желе больше электронов, чем атомы натрия.

Затем Кастельман стал смотреть, что происходит в кластерах при удалении из них того самого, единственного «избыточного» электрона. Любому химику известно, что элементы с одной электронной вакансией на замкнутой оболочке — весьма активная группа Периодической таблицы, а именно галогены. Действительно, химические свойства нейтральных кластеров  $Al_{13}$  оказались очень похожими на свойства галогенов. Более того, удалось даже доказать, что и сами кластер-ионы  $Al_{13}^-$  (с одним избыточным электроном) во многом похожи на ион брома  $Br^-$ . Таким образом, из типичного металла алюминия исследователям фактически удалось сделать суператом, с некоторыми свойствами классического неметалла брома.

Чтобы выяснить, есть ли предел этим аналогиям, Кастельман и его коллеги провели химические реакции суператома алюминия с иодом. Известно, что молекула иода может соединяться с ионом брома, образуя молекулу-ион  $BrI_2^-$ , а также последовательно захватывать ионы атомарного иода, формируя ионы  $I_3^-$ , затем  $I_5^-$  и  $I_7^-$ . Кастельман выдвинул гипотезу, что кластер-ион  $Al_{13}$  похож на ионы галогенов и может вести себя сходным образом и в этой химической реакции. Его сотрудником удалось вскоре получить соединения  $Al_{13}I_2^-$  и  $Al_{13}I_4^-$ .

Результаты были настолько интересными и многообещающими, что

группа Кастельмана начала исследование других кластеров алюминия и вскоре обнаружила, что их тоже можно заставить подражать другим химическим элементам. В частности, оказалось, что в реакциях с газообразным иодом кластеры из 14 атомов алюминия химически похожи на атомы магния и кальция из второго столбца Периодической таблицы.

## Поиски суператомов

Найденные закономерности вдохновили группу Кастельмана на тщательное «прочесывание» Периодической таблицы. В результате обнаружилось, что странные и даже драматические изменения химических свойств характерны также для кластеров из атомов кислорода и ванадия.

Разумеется, читатель уже вправе спросить, в чем помимо чисто научного интереса важность полученных результатов и зачем, собственно, надо имитировать кластерами химические свойства тех же атомов брома, если в природе они уже существуют? Вот лишь одна причина: из суператомов можно будет делать материалы принципиально новых типов, включая и так называемые набухшие кристаллы (expanded crystals). Напомним, что в обычных кристаллических решетках (например, в кристаллах поваренной соли) атомы располагаются подобно апельсинам в ячейках стандартного лотка на прилавке с фруктами. В набухших кристаллах ячейки могут быть заняты сверхатомами, что, возможно, позволит придать материалам совершенно новые свойства.

Кстати, еще в начале 1990-х годов выяснилось, что кристаллы из фуллеренов  $C_{60}$ , допированные ионами металлов, ведут себя весьма необычно. В частности, температуру их перехода в сверхпроводящее состояние можно увеличить просто за счет добавления в решетку большего числа ионов. Температура перехода при этом все же остается очень низкой, но интересна принципиальная возможность.

Сверхатомы могут стать перспективным направлением исследований. Физик Шив Ханна (из Университета Содружества в штате Вирджиния), сотрудничающий с группой Кастельмана, считает, например, что замена атомов иода в токопроводящих полимерах на суператомы алюминия может значительно повысить электропроводность таких материалов. Впрочем, далеко не все исследователи разделяют его оптимизм. Как отмечает Вет-

## Размер имеет значение

Примерно двести лет назад ученые поняли, что очень маленькие частицы веществ при их дальнейшем уменьшении могут проявлять совершенно неожиданные свойства. Последние данные такого рода связаны с резкими изменениями в окраске некоторых флуоресцентных материалов при переходе к нанометровым масштабам. Например, широко используемый полупроводник селенид кадмия при белом свете обычно излучает в инфракрасной области спектра. И вдруг выяснилось, что его частицы размером в несколько десятков нанометров излучают более короткие импульсы, частота которых смещена в желтую и красную области видимого спектра.

Излучение света обусловлено квантовыми переходами электронов между квантованными уровнями энергии в полупроводнике. Необычное явление объясняют тем, что в наноразмерных образцах меняется структура квантовых уровней кристалла и увеличивается расстояние между уровнями. В результате соответствующие переходам фотоны становятся более высокоэнергетическими, что и уменьшает длину волны флуоресцентного излучения. Обнаруженный эффект позволяет настраивать частоту излучения наночастиц простым изменением их размеров. Такие частицы уже начали применять при создании флуоресцентных маркеров для исследования живых клеток, а также при конструировании сверхминиатюрных регулируемых источников света в устройствах оптической коммуникации.

тен, «многие физики, особенно теоретики, весьма скептически относятся к возможностям создания кристаллических материалов с суператомами алюминия в узлах решетки». Однако он же добавляет, что «какие-то из проектов могут оказаться успешными». Сам Кастельман уверен, что «технические сложности обусловлены тем, что у физиков просто нет достаточных навыков для синтеза новых материалов», а химики-профессионалы сумеют преодолеть все проблемы и создать из кластеров материалы с заданными характеристиками.

Еще одна группа практических разработок по суператомам направлена на то, чтобы найти способ временной маскировки их необычных свойств. Например, алюминий считается перспективной добавкой к твердым ракетным топливам, так как при его сгорании выделяется большое количество тепла. Однако на практике его почти не используют, поскольку алюминиевая пудра химически очень активна и часто окисляется еще до того, как топливо поступает в камеру сгорания. Кастельман предлагает использовать не алюминий, а кластеры ионов  $Al_{13}$ , которые, подобно атомам благородных газов, не реагируют с кислородом. Идея заключается в том, чтобы соединить кластеры с какими-либо горючими органическими соединениями, которые можно примешивать к топливу. По мнению Кастельмана, такое соединение будет устойчивым, пока горение не оторвет от него лишней электрон, — только тогда кластер потеряет маскировку и превратится в исходную, активную форму. До практического применения идеи пока далеко, но она уже настолько заинтересовала ВВС США, что они согласились финансировать дальнейшие разработки в этом направлении.

Для химиков практические применения, описанные выше, не столь важны. Ценность суператомов для них — прежде всего в самой возможности влиять на свойства химических элементов, которые всегда считались чем-то абсолютно неизменным. Химики вдруг осознали, что существует подход, позволяющий управлять реакционной способностью элементов или даже изменять ее. Это похоже на алхимию, но связано не с магией, а лишь с умением отсчитывать атомы поштучно и манипулировать ими.

Перевод с английского кандидата физико-математических наук

**А.В. Хачоян**



# Что общего между суператомом и уткой по-пекински?

Комментарий переводчика

ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ



За последние десятилетия многие физикохимики сталкивались с проблемами разнообразных аномалий, проявляющихся при изучении сверхмалых частиц. Практически всегда дело сводилось к поискам каких-то посторонних причин этих аномалий. Причины, естественно, всегда находились: неувязки списывали на влияние окружения, недостаточную чистоту образцов или неправильную трактовку результатов измерений. На самом деле собака была зарыта чуть глубже, а именно в изменениях свойств самого вещества при очень малых объемах образцов.

Открытие новых закономерностей всегда открывает и новые возможности. Легко представить себе кучу технических применений описываемых эффектов, начиная с кристаллической решетки, сформированной из фуллеренов и кластеров урана-235 (точнее, фуллеренов с заключенными внутри кластерами урана) до сверхспецифических катализаторов со специально сконструированными электронными оболочками.

Кстати, интересно отметить неожиданную связь описываемых эффектов с теорией, за которую в этом году была присуждена половина Нобелевской премии по физике. Ее получил американец Рой Глаубер, который еще в 1963 году разработал «квантовую теорию оптической когерентности». В соответствии с этой теорией сверхмалые количества частиц света (буквально несколько фотонов) ведут себя подобно целостному объекту. Взаимодействие такой группы фотонов с веществом закономерно отличается от того, что следует ожидать по классической квантовой механике. Глауберу удалось получить статистическое распределение таких отклонений и построить теорию взаимодействия с веществом очень малых импульсов лазерного излучения. Вторую половину премии разделили между собой Джон Холл и Теодор Хенш за ценные практические применения этой теории.

С точки зрения физики наиболее важными представляются следующие два обстоятельства. Во-первых, суператомы каким-то чудесным, поистине алхимическим способом переносят в микроскопический мир некие непонятные пока правила и/или возможности стабилизации квантовых объектов. Дело в том, что основным препятствием для развития новейших, так называемых нанотехнологических производственных процессов выступает «великий и ужасный» квантовый принцип неопределенности, из-за которого наноструктуры всегда остаются хрупкими и недостаточно стабильными. Сам факт существования в микромире новых, пока неизвестных закономерностей «армирования» атомных структур представляется исключительно интересным и может сыграть важнейшую роль в развитии нанотехники и нанонауки вообще.

Второе обстоятельство связано с тем, что описываемые Боллом эффекты, возможно, позволят перейти к более строгому формальному описанию химических процессов и объектов. Кстати, несколько лет назад издательство «Мир» в серии «Теоретические основы химии» выпустило книгу известного западного специалиста по квантовой химии профессора Ричарда Бейдера «Атомы в молекулах», главная идея которой — трансферабельность (переносимость) свойств атомов при переходе от одного типа молекул к другому. Подход Бейдера высоко формализован, для описания атомов и химических связей он использует топологический анализ распределений электронной плотности, исследование бифуркаций при изменениях этих распределений и другие чисто математические методы. При таком подходе центральное значение приобретает именно электронная оболочка изучаемой структуры, безотносительно к тому, какие конкретные элементы (атомы, молекулы, их группы или фрагменты) создают эту оболочку, то есть лежат в «фундаменте» объекта. Понятно, что это позволяет автору обойтись вообще без представлений о конкретных химических элементах. Бейдер в своей книге задает читателю провокационные вопросы вроде: «А существуют ли в молекулах атомы?»

Если же применить менее формализованный подход, объекты, описываемые Боллом и Бейдером, можно назвать квантово-механической «уткой по-пекински». Это знаменитое китайское блюдо — фактически тщательно обжаренная кожица с тонким прилегающим слоем мяса (так сказать, «оболочка» утки), причем оболочка разрезается на точно заданное количество кусочков (явное квантование!). Оставшаяся тушка не относится к утке по-пекински и используется для приготовления других блюд. Точно так же ученые могут вдруг обнаружить, что физические и химические свойства нанометровых объектов определяются только их специфическими электронными оболочками, а вещество под «шкуркой» (конкретный тип атомов, молекул или кластеров) играет лишь роль наполнителя.