

Приложение теории алгебраических систем для создания иерархии структур твердых тел, образующихся при равновесных и неравновесных условиях

© Г.А. Домрачев, А.И. Лазарев

Институт металлоорганической химии Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, Россия

E-mail: domrachev@imoc.sinn.ru

Предлагается построение единой иерархии структур молекул и твердых тел, образующихся в равновесных (идеальные кристаллы) или неравновесных условиях (реальные кристаллы, фрактально-упорядоченные кристаллические, квазикристаллические и аморфные твердые тела, а также аperiodические на атомно-молекулярном уровне, но периодические на макроуровне композиционные твердотельные материалы). Это построение приводится на основе приложения теории алгебраических систем (группы, кольца и поля) к размножению в пространстве первоначальной структуры в зависимости от коэффициента (числа) инфляции, выражаемого в общем виде $Q = (n + m\sqrt{I})/k$. Приводятся примеры структур молекул и полимеров, описываемых группами или кольцами, фрактально-упорядоченных твердых тел, структуры которых описываются полями, а также твердых тел с затухающими или автоколебаниями состава, структуры которых описываются полями или периодическими кольцами из полей с комплексными коэффициентами размножения в пространстве.

Молекулярные системы и структуры кристаллов описываются "группами" как алгебраическими системами. Молекулярные системы описываются "точечными группами симметрии", а кристаллы — "пространственными группами". Алгебраическая система "кольцо" соответствует сложным молекулярным системам с частично (чаще "скрыто") упорядоченными и почти независимыми подсистемами (некоторые металлоорганические соединения и комплексы, олигомеры и полимеры, в том числе, фуллерены и нанотрубки, биологические макромолекулы). Алгебраическая система "поле" генерирует структуры, которые имеют все характеристики полей ("источники", "стоки", "градиенты" и "вихри"). Эти системы описывают физические системы, которые могут быть отнесены к фрактально-упорядоченным. Последние вырастают в энергетических и концентрационных (массовых) полях и создают аperiodические структуры такие как квазикристаллы. Аperiodичность их обусловлена отсутствием операции трансляции в твердом теле, но они могут обладать вращательной симметрией и фрактальным упорядочением. Реальное представление развивающихся пространственных структур при умножении на комплексное число позволяет объяснить различные типы пространственных и энергетических колебаний, контролируемых потоками массы и энергии. Образование макропериодических систем с отсутствием периодичности на атомном уровне наблюдается при MOCVD-процессах.

1. Известно, что на структуру и свойства как металлоорганических соединений (MOC) в молекулярном и конденсированном состояниях, так и конденсированных (твердых или жидких) продуктов их распада большое влияние оказывает металл, входящий в их состав. От положения атома металла в периодической системе элементов (т.е. от энергетических и пространственных характеристик атома металла) зависит как упорядочение других атомов вокруг этого атома внутри моле-

кулы MOC, так и упорядочение атомов металла и, возможно, присутствующих атомов других элементов в системе конденсированных продуктов распада MOC (углерод, водород, соединения металла с ними и другими элементами).

В зависимости от степени удаления системы от состояния равновесия, структуры MOC и системы конденсированных продуктов распада MOC могут обладать структурой, начиная от кристаллической, где имеется упорядочение на атомно-молекулярном уровне, вплоть до рентгеноаморфного состояния, в котором отсутствует даже ближний порядок на атомном или молекулярном уровне, но могут существовать периодические структуры на макроуровне.

Структуры молекул MOC могут иметь чрезвычайно высокую симметрию например, ферроцен-бис-циклопентадиенилжелезо или бис-бензолхром. В то же время существуют соединения, близкие к ним по свойствам, не обладающие какой-либо симметрией молекул, например, циклопентадиенил-бензолхром. Структура молекул MOC, как и других молекул, описывается теорией групп алгебраических систем [1], в частности "точечными группами симметрии".

Структуры конденсированного состояния MOC и продуктов их распада могут представлять собой монокристаллические и поликристаллические состояния с периодическим молекулярным и атомным составом и упорядочением, достигающим макроуровня. Идеальная структура кристаллических тел описывается также теорией групп как алгебраических систем, в частности, "пространственными (федоровскими) группами". Однако эти описания касаются только "идеальных равновесных состояний" конденсированной фазы.

В реальных, неравновесных и практически необратимых условиях при наличии потоков энергии и массы образуются конденсированные состояния по процессам,

протекающим в конечное время, которые приводят к образованию множества различных структур: градиентных, фрактально-упорядоченных, пористых, слоистых с периодичностью только на макроуровне и других. Такие структуры рассматриваются в настоящее время в рамках синергетики или теории динамических систем, а также с использованием математического аппарата теории нелинейных колебаний [2,3].

Образующиеся в неравновесных условиях конденсированные состояния МОС и их продукты распада благодаря своей структуре обладают необычными для обычных кристаллических тел свойствами. Например, наблюдаются нелинейные оптические свойства некоторых производных МОС и полимеров, жидкокристаллические свойства высоко замещенных МОС и полимеров, электрооптические эффекты и т.д. Для пленок твердых продуктов распада МОС в неравновесных условиях МOCVD-процесса характерно образование градиентных, слоистых по составу и фрактально-упорядоченных структур, которые обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью, аномально низкими температурными коэффициентами электрического сопротивления (для хромовых пленок), акустической эмиссией при их формировании, аномальной устойчивостью пор определенных размеров, микро- и нанокпозиционным составом твердой фазы. Такими же свойствами обладают и фуллерены, нанотрубки в конденсированном состоянии, в пределе — шунгит, соединения включения графита, а также многочисленные слоистые (MoS_2 , TaS_2 , $\text{Fe}(\text{PS}_3)_2$, двойные и тройные оксиды P, As и металлов Zr, Hf, U и др.) твердые соединения, микро- и макропористые цеолиты.

Авторы в течение многих лет систематически исследовали как структуру молекул и кристаллов МОС, так и структуру конденсированных продуктов распада МОС, получаемых при распаде МОС по гетерогенным реакциям газ–твердое тело или жидкость, жидкость (или раствор МОС)–твердое тело, твердое тело–твердое тело, а также по реакциям в газовой фазе при различных методах активации (термической, плазмохимической, фотохимической, механохимической).

Экспериментально было показано образование всех упомянутых выше типов конденсированных состояний (от монокристаллического до рентгеноаморфного, слоистого и фрактально-упорядоченного). Впервые дана теоретическая (математическая) обработка формирования конденсированной фазы для этих процессов [4].

Однако при едином рассмотрении структур МОС и конденсированных продуктов их распада авторами было предложено [5,6] для качественного классификационного рассмотрения применять теорию алгебраических систем (групп, колец и полей) [1] и теорию чисел к построению иерархии структур и соответствующих им алгебраических систем при формировании конденсированной фазы в процессах распада химических соединений, в частности, МОС. Были показаны не встречавшиеся в научной литературе возможности рассмотрения молекул с высокосимметричными фрагментами, олигомеров и

полимеров с помощью алгебраических систем "кольцо" и условия, при которых оно генерирует "группы" или "поля". Интересно, что "поля" с дробными и иррациональными коэффициентами размножения зародыша структуры в пространстве генерируют фрактальную упорядоченность конденсированного состояния вещества в пространстве. При коэффициентах размножения зародыша в пространстве, равных комплексному числу, алгебраическая система "поле" соответствует процессам образования макропериодических структур, которые на атомном уровне не являются периодическими ("проявление" мнимости коэффициентов).

Наша цель — разработка теоретического аппарата определения взаимного соответствия алгебраических систем и реальных равновесных и неравновесных структур для предсказания и описания энергетических и пространственных характеристик молекулярных и полимерных систем, фрактально и периодически пространственно упорядоченных конденсированных состояний. Также представляет интерес разработка методов оценки и предсказания нелинейных свойств веществ, обусловленных структурой, описываемой "кольцами" и "полями".

Экспериментальными задачами работы являются проверка, уточнение и подтверждение теоретических разработок на основе нелинейных свойств МОС и полимеров, пленок неорганических фаз, полученных при распаде МОС в равновесных и неравновесных условиях.

2. Для эффективного решения проблем создания моделей образования сложных молекул и твердых тел в равновесных и неравновесных (реальных) условиях из паровой или жидкой фазы предлагаем использовать результаты общей теории чисел. Это позволит проанализировать различные типы молекулярных и твердых структур при их образовании. Простые элементарные ячейки из определенного числа взаимодействующих атомов одного или различных сортов можно размножить в пространстве, применяя коэффициент самоподобия (или инфляции–дефляции) Q , значения которого могут принимать любые числовые значения. Число Q может быть представлено в виде дроби

$$Q = (n + m\sqrt{l})/k, \quad (1)$$

где n, m, l, k — произвольные числа.

Посредством умножения на Q простой элементарной ячейки ее структура воспроизводится в больших или меньших масштабах, и могут возникнуть различные типы заполнения пространства структурами в зависимости от n, m, l и k .

Самый простой случай реализуется при $m = 0$ и $k = 1$; тогда $Q = n$. Эти условия соответствуют натуральному ряду чисел, а развивающиеся структуры твердых тел соответствуют периодическим упаковкам твердых тел, начиная от атомных масштабов до макроскопических масштабов; такой процесс известен как кристаллизация. Этот случай труднодостижим в неравновесных условиях при наличии потоков энергии и потоков массы. Лишь

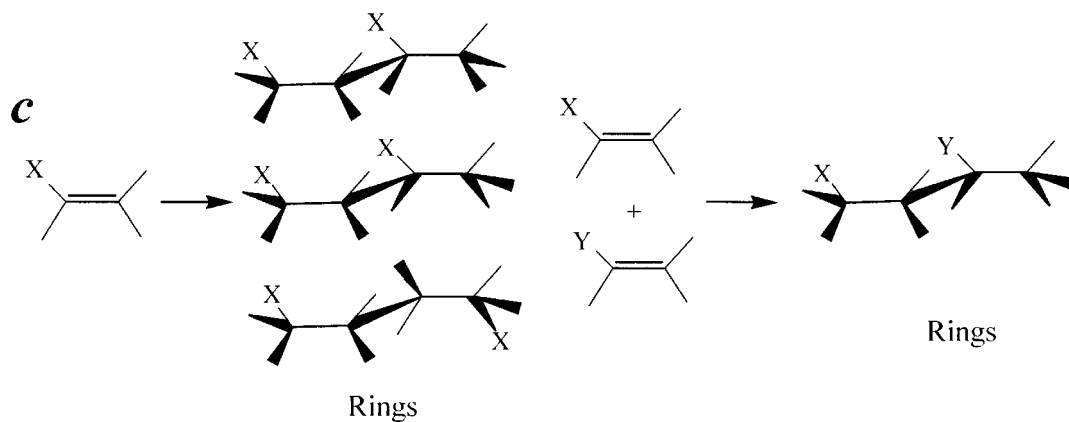
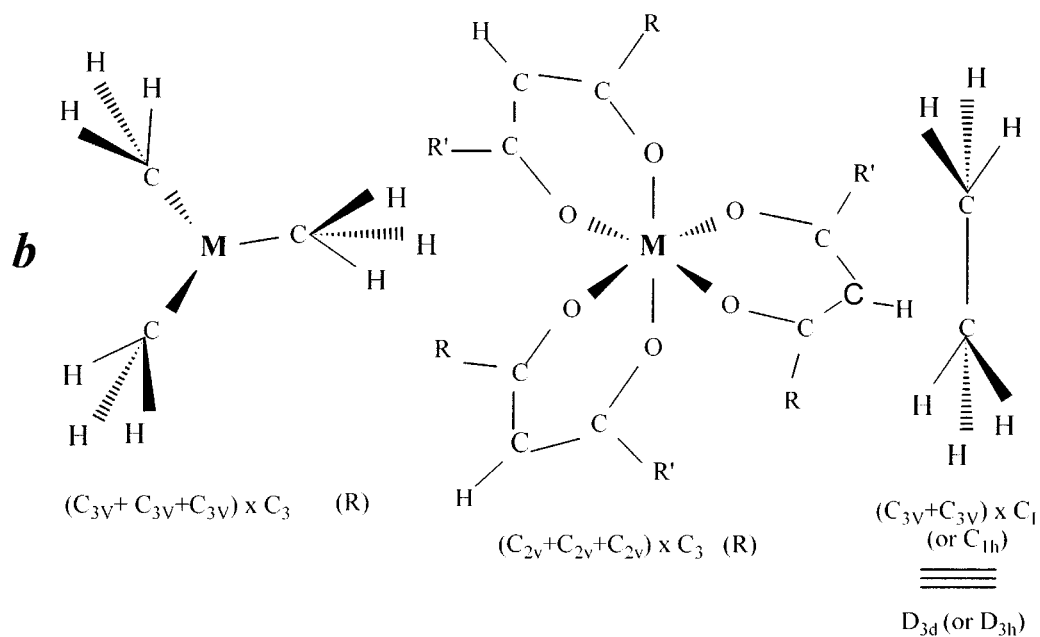
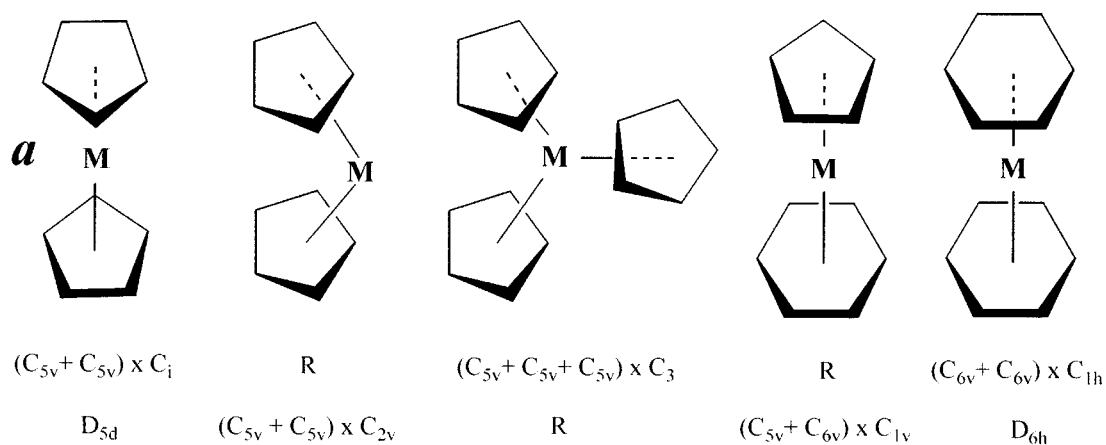


Рис. 1. Примеры металлоорганических соединений и полимеров, представляемых "группами" и "кольцами": *a* — МОС переходных металлов; *b* — МОС переходных металлов, ацетилацетонаты и этан; *c* — полимеры.

тогда, когда эти потоки незначительны, имеет место кристаллизация. Кристаллические структуры описываются теорией "групп" [7] как теорией алгебраических систем. Она применима также для молекулярных систем. Однако молекулярные системы описываются точечными группами симметрии, а кристаллы — пространственными группами, в которые точечные группы явно или неявно входят как подгруппы (во многих молекулярных кристаллах или в ближайшем окружении ионов в ионных кристаллах). Алгебраическая система "группа" характеризуется лишь одной операцией — аддитивной (сложение или вычитание как противоположная сложению) или мультипликативной (умножение или деление как обратная умножению). Если элементы группы обладают сильной связью (не локализованы в отдельных пространствах), то группа является мультипликативной. Одна и та же молекулярная система в зависимости от того, взаимодействия какой силы рассматриваются, может быть описана мультипликативной или аддитивной группой. Последняя применяется для описания систем со слабым воздействием, при этом фрагменты (подгруппы аддитивной группы) практически независимы друг от друга (нулевое пересечение). Группами описывают как простейшие, так и сложные молекулярные системы, причем для последних, имеющих низкую симметрию (например, C_1), это описание малоэффективно.

Следующий случай реализуется, когда $n, m, (l > 0)$ и $l/k (k < 1)$ — целые числа. В этом случае Q образует алгебраическую систему с двумя определенными операциями: сложением и умножением. Такая алгебраическая система называется "кольцо" [1,8]. Этот случай соответствует сложным молекулярным системам, содержащим много частично упорядоченных и почти независимых подсистем. Но рассмотрение этого типа отсутствует в литературе. Хотя можно заметить, что этим условиям удовлетворяют некоторые металлоорганические соединения и комплексы, полимеры, биологические макромолекулы, и, наконец, предграфитовые структуры, фуллереновые производные и нанотрубки.

Все оставшиеся случаи, когда $k \neq 0, Q$ — дробное или иррациональное число, $l > 0$, создают алгебраические системы, называемые "полями" [1], и генерирующиеся в этом случае структуры обладают всеми характеристиками полей (т.е. наличие "источников", "стоков", "градиентов" и "вихрей"). Эти системы имеют градиенты в пространстве по элементам, входящим в структуры, и могут быть определены как фрактально-упорядоченные пространственные системы. Такие системы получаются всегда в неравновесных условиях при наличии потоков энергии и потоков массы (в энергетических и концентрационных, массовых полях) и создают апериодические структуры, к которым, в частности, относятся и "аморфные", и квазикристаллические тела, образующиеся в неравновесных условиях. Апериодичность этих структур связана с отсутствием операции трансляции в блоках твердых тел, но в них могут присутствовать оси вращательной симметрии произвольного порядка и

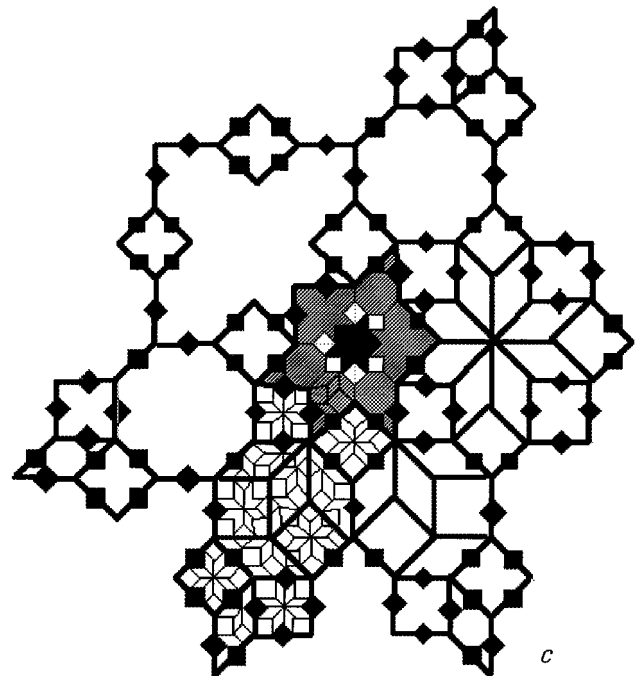
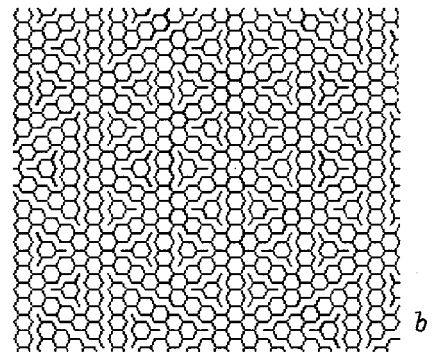
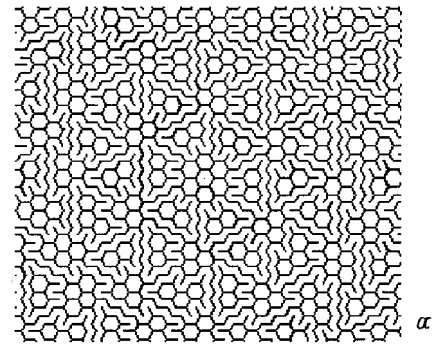


Рис. 2. Двумерные фрактально-упорядоченные квазикристаллические структуры, представленные "полем": *a* и *b* — моделирование гексагональных углеродных структур "полями", включающими "кольца" с большой степенью аморфизации и нитевидными элементами (*a*), с большой степенью ароматизации с лентами полиароматических структур, как предшественников нанотрубок (*b*); *c* — развитие двумерной фрактальной структуры с коэффициентом инфляции $Q = (2 + \sqrt{2})$ с вращательной симметрией C_2 , показывающее произвольное заполнение "стабильных фрактальных структур" элементами из предшествующих поколений.

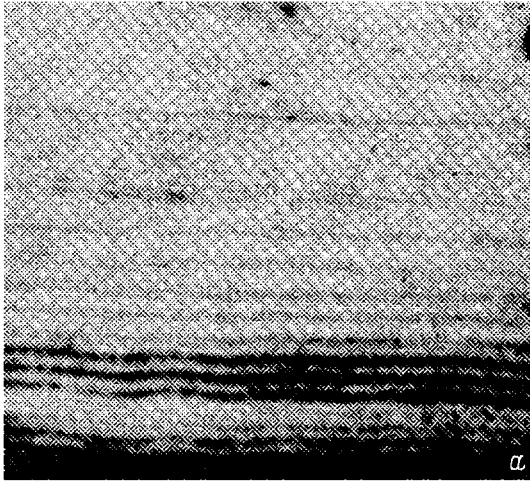


Рис. 3. Реальные структуры шлифов поперечных сечений хромовых покрытий, полученных МOCVD-методом в режиме затухающих колебаний (а) и в режиме автоколебаний (б). Случай (а) соответствует "полю" (градиентный материал); случай (б) соответствует периодической структуре из "колец".

сохраняться фрактальное упорядочение. Такие реальные системы, по-видимому, не рассматривались в материаловедении, за исключением нескольких наших недавних работ [9,10–14], в которых были разработаны методы построения квазикристаллических структур по фрактальному скелету, позволившие выявить возможность образования и структурные типы пор (замкнутых стабильных фрактальных форм), в которых на больших поколениях фрактала возможна "локальная кристаллизация", т.е. частичное заполнение пор "первоначальным строительным материалом" со структурой упаковки, имеющей операцию трансляции. Расположение этих пор и затем локальных кристаллов имеет фрактальный характер.

Архитекторы и художники с давних времен использовали "золотую пропорцию" для создания прекрасных аperiodических структур с иррационально-упорядоченной симметрией у зданий. Намного больше сложное иррациональное упорядочение происходит в живой природе как в незамкнутой неравновесной систе-

ме, способной выживать среди неорганического вещества на Земле, на что неоднократно указывали академики Шубников и Белов.

Особые случаи формирования сложных систем возникают при $l < 0$. Реальное представление развивающихся пространственных структур при умножении на комплексное число позволяет получить объяснение для различных типов пространственных осцилляций структурных компонент в неравновесных и равновесных условиях образования твердых тел (см. работы Мельникова [15], Жука [15], и Алмазова [16]). Эти осцилляции, а также устойчивые, стационарные состояния и автоколебания являются следствием нелинейной кинетики в неравновесных процессах (зачастую невоспроизводимых), сопровождающихся трудно контролируруемыми потоками массы и энергии через систему. Этот случай представляет собой образование макропериодических систем с отсутствием, по сравнению с кристаллическими системами, периодичности (аperiodичность) на атомной шкале масштабов. Последние периодичны на макро и атомных масштабных уровнях. Эти закономерности были рассмотрены и обсуждались при применении теории нелинейных колебаний для описания процессов осаждения из паровой фазы (MOCVD-процессы [15–19]) в общем и частных случаях при осаждении твердых тел в условиях с ограничениями переноса массы (диффузия, ламинарные потоки, вихри) и энергии (теплопередача) [15]. Интересно, что затухающие и усиливающиеся колебания рожают структуры, описываемые "полями", а автоколебательные режимы процессов роста твердого тела приводят к макропериодическим структурам, соответствующим аддитивной комбинации "колец".

3. На иллюстративном материале мы хотели показать соответствие группам, кольцам и полям некоторых молекулярных структур металлоорганических соединений, полимеров и квазикристаллических углеродных соединений с включениями, а также MOCVD-структуры, соответствующие полям и кольцам (рис. 1–3). Можно предположить, что трансцендентные числа, такие как π , e , и другие, также формируют свои наборы структур, но эти числа и соответствующие им структуры [14] не рассматриваются в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 96-15-97455) и Миннауки РФ (проект Металл-1 по программе "Фуллерены и атомные кластеры").

Список литературы

- [1] А.Г. Курош. Курс высшей алгебры. Физматгиз, М. (1959).
- [2] А.А. Андронов, А.А. Витт, С.Э. Хайкин. Теория колебаний. Физматгиз, М. (1959); Наука, М. (1981).
- [3] М.И. Рабинович, А.Б. Езерский. Динамическая теория формообразования. Янус-К, М. (1998).
- [4] А.И. Лазарев, А.Ю. Суханов, Г.А. Домрачев. Кристаллография **41**, 5, 798 (1994).

- [5] G.A. Domrachev, A.I. Lazarev. Organometallic chemistry on the eve of the 21st Century. Workshop, INEOS'98 (1998). Moscow (1998). P. 38.
- [6] Г.А. Домрачев, А.И. Лазарев. XVI Научные чтения им. акад. Н.В. Белова. Тез. докл. конф. ННГУ, Нижний Новгород 79 (1997).
- [7] М.А. Наймарк. Теория представлений групп. Наука, Физматгиз, М. (1976).
- [8] М.А. Наймарк. Нормированные кольца. Наука, Физматгиз, М. (1968).
- [9] G.A. Domrachev, E. Huipe Nava, A.I. Lazarev, A.A. Zakurazhnov, B.S. Kaverin, V.A. Kostenkov, E.G. Domracheva. Memoria de XVI Simposio Nacional de Siderurgia, "Ingenieria de Procesos", Secretaria de Educacion Publica, Instituto Tecnologico de Morelia (1994). Morelia, Mich., Mexico, ps. 33-1-33-13 (1994).
- [10] G.A. Domrachev, E.G. Domracheva, E. Huipe Nava, B.S. Kaverin, A.I. Lazarev, E.V. Spivak, A.A. Zakurazhnov. IV Int. Conf. Advanced Materials (ICAM-IV). Cancun Mexico 1995. ICAM-IV. Cancun. Mexico (1995) S14-P2.9.
- [11] A.I. Lazarev, G.A. Domrachev. Workshop on Aperiodic Structures. 1996. Abstracts of Papers. Krakow, Poland. (1996). P. 69.
- [12] Г.А. Домрачев, Б.С. Каверин, А.И. Лазарев, А.А. Закуражнов, Е.Г. Домрачева, Е.В. Спивак, Э. Уипе Нава. Симпозиум "Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии". Тез. докл. 1996, Москва, Ч. 1. С. 230 (1996).
- [13] G.A. Domrachev, B.S. Kaverin, A.I. Lazarev, E.G. Domracheva. The 3rd Int. Workshop in Russia. Fullerenes and Atomic Clusters. Book of Abstracts. 1997, St. Petersburg, Russia (1997). P. 58.
- [14] А.И. Лазарев, Г.А. Домрачев, А.Ю. Суханов. XVI Научные чтения им. акад. Н.В. Белова. Тез. докл. конф. ННГУ, Нижний Новгород 85 (1997).
- [15] Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.В. Жук, Б.С. Каверин, Б.И. Козыркин, В.В. Мельников, О.Н. Суворова. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. Наука, М. (1981).
- [16] Г.В. Алмазов. Автореф. канд. дис. ИХ АН СССР, Горький (1980).
- [17] Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. Металлоорганические соединения в электронике. Наука, М. (1972).
- [18] Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Под ред. акад. Г.А. Разуваева. Наука, М. (1986).
- [19] Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. ИМХ АН СССР, Горький (1989).