

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

**Межчастичное взаимодействие в конденсированных средах:
элементы "более равные, чем другие"**

В.В. Бражкин

Рассматриваются некоторые аспекты межатомного и межмолекулярного взаимодействия в конденсированных средах. При этом особое внимание уделено анализу межмолекулярного взаимодействия с участием атомов водорода (водородная связь), а также химическим связям между атомами углерода. Промежуточная сила водородной связи обеспечивается отсутствием у атома водорода внутренней электронной оболочки. Вещества с водородными связями демонстрируют значительное число модификаций и агрегатных состояний при температурах и давлениях, близких к нормальным условиям. Разнообразие углеродных структур и рекордно сильное межатомное взаимодействие в них обеспечивается положением атома углерода в периодической системе — в середине 2-го периода. Наличие в веществах одновременно атомов углерода и водорода приводит к реализации огромного числа состояний (в том числе метастабильных) органических веществ. Область существования "сложной" органики ограничена достаточно узкими диапазонами температуры (100–1000 К) и давления (0–1 ГПа).

PACS numbers: 33.15.Fm, 61.50.Lt, 71.15.Nc, 81.05.Uw, 87.15.Fh

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200904e.0393

Содержание

1. Введение (393).
2. "Сильное" межатомное взаимодействие в конденсированных средах (394).
3. "Слабое" межчастичное взаимодействие в конденсированных средах (396).
4. Водородная связь (397).
5. Разнообразие углеродных структур (398).
6. Органические вещества — "углеродные структуры" с "водородной связью" (400).

Список литературы (401).

1. Введение

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева — одно из наиболее ярких и плодотворных достижений физики и химии за все времена. Удивительно, как много можно сказать о специфике химических связей между атомами и о свойствах соответствующих конденсированных сред, просто исходя из положения элементов в таблице Менделеева. Конечно, каждый элемент уникален по-своему, однако для ряда физических явлений некоторые элементы заслуживают особого внимания. В настоя-

щей заметке рассматриваются два таких элемента — водород и углерод. Водород во многих соединениях, в том числе в биологических веществах, обеспечивает уникальную водородную связь — межмолекулярное взаимодействие, промежуточное по силе между сильной связью (ковалентной, металлической, ионной) и слабой связью (молекулярной, ван-дер-ваальсовой). Углерод в элементарных веществах и соединениях формирует большое число структур, в том числе с рекордно высокими значениями упругих модулей (алмаз, лонсдейлит). При этом углерод может проявлять различную валентность и участвовать в различных типах связи. Интересно, что причины такого особенного поведения водорода и углерода можно объяснить на пальцах, просто исходя из их места в периодической системе.

Заметим, что различные аспекты межчастичного взаимодействия в конденсированных средах достаточно подробно обсуждаются во многих учебниках химии в теории химических связей [1]. Многие из того, чему посвящена настоящая заметка, химикам достаточно хорошо известно, хотя обсуждение данных проблем в химии ведется на несколько другом языке. Однако такие "простые" объекты, как элементарные вещества, не слишком привлекают внимание химиков, так что, возможно, данная статья будет интересна и им. Кроме того, квантовая механика, на которой основана теория химических связей, была создана все-таки физиками.

На многих современных версиях таблицы Менделеева элементы раскрашены разным цветом: большинство элементов — чёрным и красным, но есть и голубые — их всего два. Хороший вопрос для школьников и студентов — догадаться, какие это два элемента. Речь идет не о наших "героях" — углерод закраснен чёрным

В.В. Бражкин. Институт физики высоких давлений РАН,
142190 г. Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (495) 751-00-11. Факс (495) 751-00-12
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

Статья поступила 2 октября 2008 г.,
после доработки 24 ноября 2008 г.

цветом, а водород — красным. В голубой же цвет окрашены ртуть (Hg) и бром (Br). Элементарные вещества на основе этих элементов являются жидкими при нормальных условиях. Все остальные элементарные вещества при нормальных условиях либо твёрдые (чёрный цвет), либо газообразные (красный цвет).

Такое малое число жидких элементов при комнатных условиях сильно контрастирует с тем, что в повседневной жизни мы сталкиваемся с десятками различных жидкостей. Это, прежде всего, вода, масла, углеводороды и т.д. В чём же причина редкости жидкостей среди элементарных веществ при нормальных условиях и их разнообразия среди соединений, главным образом органических? Для того чтобы это понять, для начала проанализируем межчастичное взаимодействие в различных классах веществ.

2. "Сильное" межатомное взаимодействие в конденсированных средах

В основе любой химической связи лежит электромагнитное взаимодействие. В том случае, когда у атомов имеются незаполненные внутренние электронные оболочки, частичное обобществление электронов, принадлежащих различным атомам, приводит к понижению энергии системы (возникновению химической связи). В случае ковалентной межатомной связи электронная плотность обобществленных электронов в значительной степени концентрируется вдоль направлений между атомами, в то время как при металлической связи электронная плотность пространственно более однородна. Для соединений из различных атомов может реализоваться ионная связь с обобществлением электронов и частичным смещением электронной плотности от одного сорта атомов к другому.

В настоящее время нет сомнений, что химическая связь в молекулах или конденсированных средах может быть описана с любой точностью с помощью квантово-механических расчётов. Однако в действительности самые мощные современные компьютерные кластеры позволяют достаточно точно рассчитать из первых принципов взаимодействие всего лишь между несколькими десятками атомов лёгких элементов, имеющих малое число электронов на внутренних оболочках. Заметим, что само понятие химической связи в конденсированных средах является достаточно условным. С точки зрения физики речь идет о вычислении энергии системы решётки ионов с соответствующим распределением электронной плотности, и во многих случаях, например в металлах, введение термина "химическая связь" не слишком продуктивно.

Тем не менее на качественном уровне во всех случаях энергия сцепления (когезии) атомов может быть условно разделена на несколько вкладов, из которых главным является вклад от кулоновского взаимодействия (в обобщённом смысле, включая обменное взаимодействие, связанное с квантовой природой электронов). В случае металлов и ковалентных веществ — это условно кулоновское взаимодействие между электронами и ионами, для ионных веществ — это опять же условно взаимодействие между ионами с различными знаками. Естественная единица кулоновского взаимодействия на атомных масштабах — это ридберг ($Ry = me^4/2\hbar^2 = 13,6 \text{ эВ}$) — энергия ионизации атома водорода. Эффек-

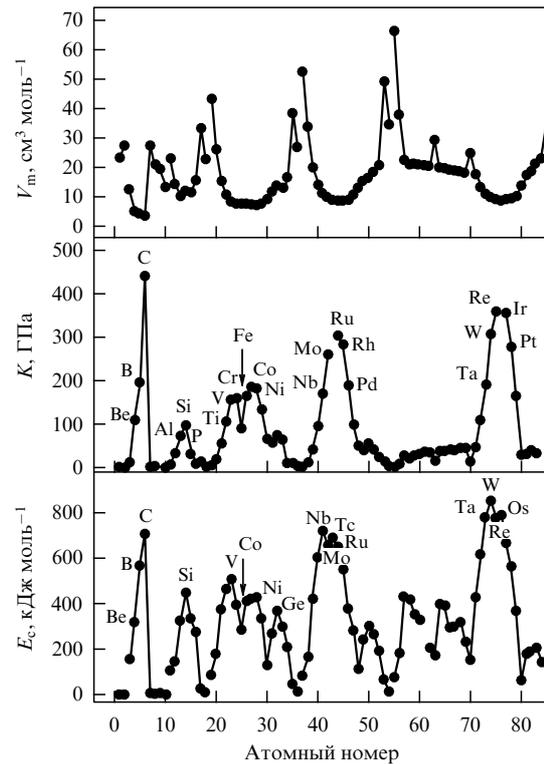


Рис. 1. Молярный объем, модуль сжатия и энергия сцепления элементарных веществ в зависимости от их атомного номера.

тивные размеры большинства атомов в несколько раз больше боровского радиуса, и межатомное взаимодействие складывается из нескольких слагаемых с разными знаками. В результате энергии сцепления веществ с металлическим, ионным и ковалентным типами межатомного взаимодействия в расчёте на атом оказываются в несколько раз меньше Ry и лежат в диапазоне 1–10 эВ на атом. При нагревании термическое возбуждение колебаний атомов при достижении их критических значений приводит к плавлению вещества, а затем — к его испарению. Большие энергии сцепления — 1–10 эВ на атом (рис. 1) — приводят к высоким значениям температуры критической жидкость–газ ($\sim 10^4 \text{ K}$), высоким температурам кипения веществ ($\sim 10^3\text{--}10^4 \text{ K}$) и, как правило, к высоким температурам плавления ($\sim 10^3 \text{ K}$) (рис. 2). В результате при нормальных условиях большинство веществ с сильной межатомной связью (металлической, ковалентной, ионной) должны быть твёрдыми, что и наблюдается. Исключение составляет лишь ртуть (Hg). Кроме ртути, температуры плавления, близкие к комнатной, имеют цезий (Cs) и галлий (Ga). Относительно низкие температуры плавления данных металлов являются следствием двух факторов. Во-первых, энергия сцепления атомов Hg и Cs меньше, чем у большинства металлов. Электронные подоболочки атомов ртути заполнены (электронная конфигурация атома Hg: $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$). В результате атомы Hg являются в определённом смысле более нейтральными, чем атомы большинства других металлов, и доля обобществлённых валентных электронов в конденсированных фазах ртути невелика. Кроме того, большой размер ионного остова атомов Hg и Cs и сильное экранирование ядра f-электронами приводит к существенно более слабому меж-

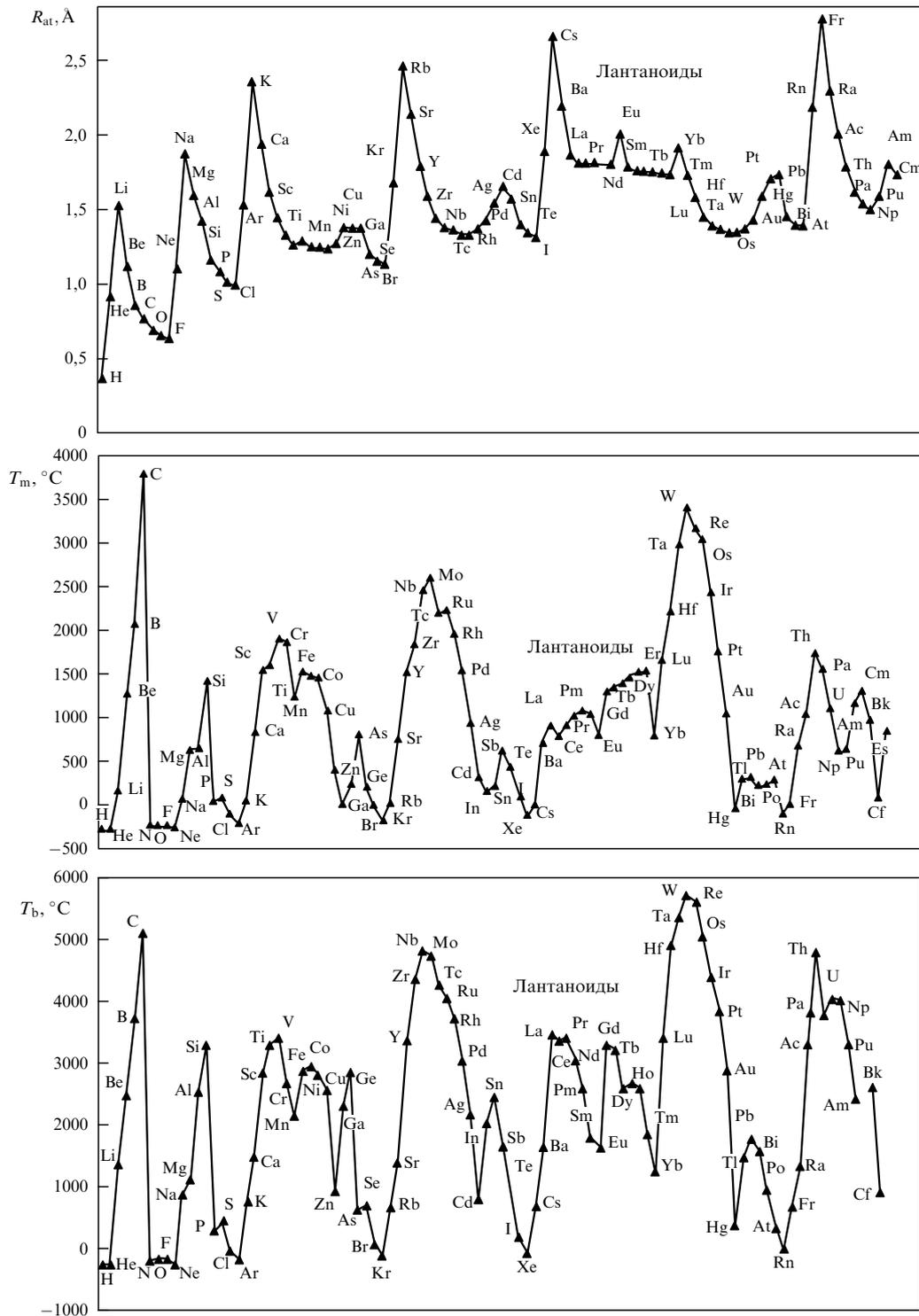


Рис. 2. Эффективный атомный радиус R_{at} , температура плавления T_m и температура кипения T_b для элементарных веществ.

атомному взаимодействию по сравнению с таковым для большинства металлов. В результате критическая температура перехода жидкость–газ для Hg составляет $T_c \sim 1750$ К, в то время как для большинства металлов, ковалентных веществ и ионных соединений она достигает $T_c \sim 5 \times 10^3 - 10^4$ К.

Второй фактор, приводящий к относительно низким температурам плавления ряда металлов, — это сильно нецентральное межатомное взаимодействие и возникающее при этом смягчение спектра колебаний вдоль опре-

делённых направлений. Существование "мягких" направлений, обуславливающее плавление кристаллов, в ряде случаев связано с анизотропией структуры кристалла, например, в случае Ga, Bi и отчасти Hg. Иногда "мягкие" направления в спектре колебаний при повышении температуры существуют и в изотропных решётках. Причиной такого необычного поведения также является принципиально нецентральное взаимодействие в металлах. Ярким примером служит аномальное смягчение упругого модуля C_{44} в сильно сжатой гранцентрированной

кубической (ГЦК) решётке Na и аномально низкая температура плавления Na ($T_m \sim 300$ К) при $P \sim 100$ ГПа [2, 3].

Суммируя, можно сказать, что большинство металлов, ковалентных и ионных веществ должны иметь температуры плавления (и тем более кипения), существенно превышающие комнатную, и редкие исключения объясняются совпадением ряда факторов и лишь подтверждают правило.

3. "Слабое" межчастичное взаимодействие в конденсированных средах

Рассмотрим теперь слабое межчастичное взаимодействие. В случае, когда внешние электронные оболочки атомов заполнены (инертные газы), обобществления электронов при сближении атомов не происходит и кулоновское межчастичное взаимодействие в системе отсутствует. Диполь-дипольное взаимодействие в случае сферически симметричных частиц также отсутствует. Взаимодействие возникает лишь в следующем порядке возмущений — это флуктуационное диполь-дипольное (ван-дер-ваальсово) взаимодействие. Потенциал притяжения при этом $U(R) \sim r_0^5/R^6$, где r_0 — эффективный размер атома, R — межатомное расстояние, т.е. меньшее кулоновского в $(r_0/R)^5$ раз. Для инертных газов $R/r_0 \sim 3$ и соответственно потенциал притяжения и энергия связи на 2–3 порядка меньше сильного кулоновского взаимодействия, т.е. энергия сцепления составляет 0,01–0,1 эВ на атом (см. рис. 1 и 3). Во многих случаях между несколькими соседними атомами реализуется сильное ковалентное взаимодействие, в то время как эти группы атомов связаны между собой слабыми диполь-дипольными или флуктуационными диполь-дипольными связями. Группа связанных атомов в этом случае называется молекулой, а связи между молекулами соответственно являются молекулярными.

Для неполярных молекул типа H_2 , N_2 , O_2 слабое межмолекулярное взаимодействие близко по характеру к ван-дер-ваальсову. Для полярных молекул типа HCl, имеющих дипольный момент, взаимодействие является

диполь-дипольным с соответствующим потенциалом притяжения $U(R) \sim r_0^2/R^3$. Энергия межмолекулярного взаимодействия, которая, как правило, на два порядка меньше энергии кулоновского взаимодействия в случае сильной межатомной связи, составляет $\sim 0,1$ эВ на молекулу.

В результате инертные газы и большинство молекулярных веществ имеют низкие температуры кипения (и температуры критических точек жидкость–газ): $\sim 10^2$ К, и соответственно низкие температуры плавления: $\sim 10–10^2$ К (см. рис. 2 и 3). При нормальных условиях эти вещества находятся в газообразном состоянии. Из элементарных молекулярных веществ исключениями являются Bg_2 и I_2 , которые при комнатных условиях находятся в жидком и твёрдом состоянии соответственно. Причина этого состоит в большом размере атомов Bg и I и тем самым в большом размере молекул Bg_2 и I_2 . При большом размере молекул расстояние между атомами в молекуле становится сравнимым с расстоянием между атомами из соседних молекул и разделение вещества на молекулы перестает быть корректным. В случае маленьких молекул типа H_2 или N_2 внутримолекулярная ковалентная связь сильнее, чем межмолекулярная, на два порядка величины и на расстояниях, отвечающих минимуму потенциала межатомного взаимодействия, молекулы выглядят почти сферическими. Межмолекулярное взаимодействие при этом близко к ван-дер-ваальсову. Для больших молекул, таких как Bg_2 , I_2 , взаимодействие становится более сильным, так как необходимо учитывать взаимодействие с атомами соседних молекул.

Фактически само выделение молекул в этом случае достаточно условно, поскольку внутримолекулярное взаимодействие сильнее межмолекулярного лишь в несколько раз. В ещё большей степени это относится к многочисленным ковалентным и ионно-ковалентным соединениям, таким как SiO_2 , MgO , As_2S_3 , в которых выделение соответствующих молекул как структурных единиц оправдано лишь с точки зрения описания структуры веществ, но ни в коей мере не для оценок энергии сцепления. Отметим ещё раз, что в случае межатомного взаимодействия энергия связи больше для лёгких элементов с малым атомным радиусом, поскольку в этом случае кулоновское взаимодействие сильнее; в то же время для межмолекулярной связи ситуация обратная — более сильная связь осуществляется между большими молекулами, поскольку они имеют больший наведённый или постоянный дипольный момент — и само введение понятия молекулы как отдельной структурной единицы становится весьма условным. Внутримолекулярная связь, конечно, по-прежнему сильнее для молекул из лёгких элементов с малым размером атомов (типа N_2 , CO и др.).

Таким образом, большинство молекулярных веществ должно иметь температуры кипения и тем более плавления существенно более низкие, чем комнатная, а редкие исключения объясняются тем, что межчастичное взаимодействие уже нельзя считать молекулярным. В результате связь в конденсированных фазах Bg_2 и I_2 является промежуточной между сильной и слабой связями.

Итак, нам стало понятно, почему так редки элементарные вещества, которые находятся при нормальных условиях в жидком состоянии. Это наглядно проявляется на зависимостях температур плавления и кипения от

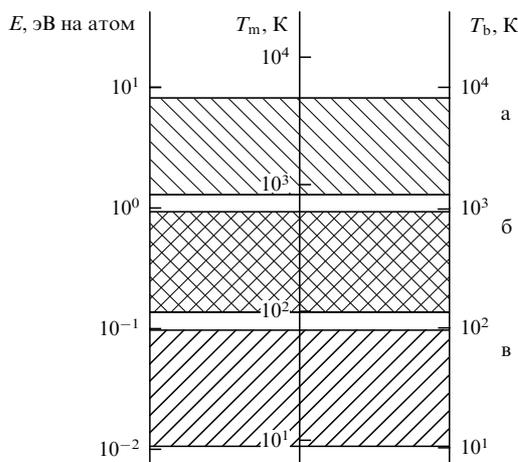


Рис. 3. Диапазоны энергий связи в расчете на атом и соответствующие диапазоны температур плавления и кипения для веществ с разными типами связи: (а) "сильная" (ковалентная, металлическая, ионная) связь, (б) водородная связь, (в) "слабая" (молекулярная, ван-дер-ваальсова) связь.

атомного номера (см. рис. 2). Вместе с тем, как уже говорилось, в повседневной жизни нас окружает огромное число жидкостей. Почти все эти жидкости объединяет одно — водородная связь.

4. Водородная связь

Именно водородная связь является промежуточной между сильной (ковалентной, металлической, ионной) и слабой (ван-дер-ваальсовой, молекулярной). Типичные значения энергии водородной связи — 0,1–1 эВ на молекулу, что как раз соответствует температурам плавления и кипения веществ в интервале 10^2 – 10^3 К (см. рис. 3). Особенность водородной связи состоит в том, что атом водорода, входящий в состав одной молекулы, образует вторую более слабую связь с атомом другой молекулы. Этот атом должен иметь высокую электроотрицательность и неподелённую (не участвующую во внутримолекулярной химической связи) электронную пару (F, O, N). Типичными примерами веществ с водородными связями являются вода, HF, спирты, глицерин (рис. 4). Первоначально водородная связь рассматривалась как преимущественно электростатическая связь между молекулами, однако затем было установлено, что в образовании водородной связи большую роль играет донорно-акцепторный механизм, т.е. происходит частичный перенос заряда от неподелённой электронной пары электроотрицательного атома одной молекулы к 1s-орбитали иона H^+ [4–6].

Водородная связь в настоящее время считается промежуточной между полярной ковалентной, ионной и диполь-дипольной молекулярной [4–6] связями. В первом приближении водородную связь можно трактовать как предельный случай диполь-дипольной связи, значительно более прочной, чем обычные молекулярные связи, из-за малых размеров атома водорода и предельно малых (фактически нулевых) размеров иона водорода (собственно, протона).

Водород — единственный элемент (за исключением гелия), не имеющий внутренней электронной оболочки. В результате молекулы, содержащие водород, могут подходить достаточно близко друг к другу, образуя промежуточные по силе связи. Дополнительная особенность

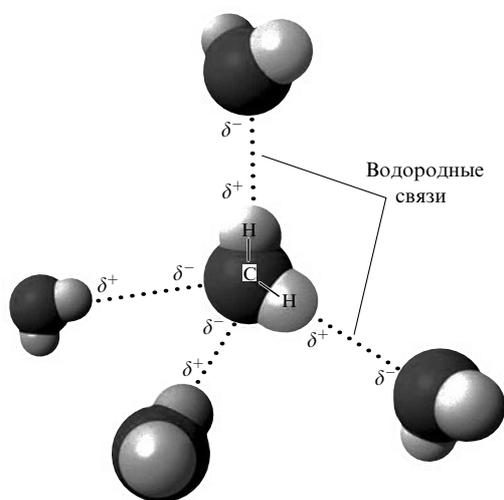


Рис. 4. Водородные связи между молекулами воды.

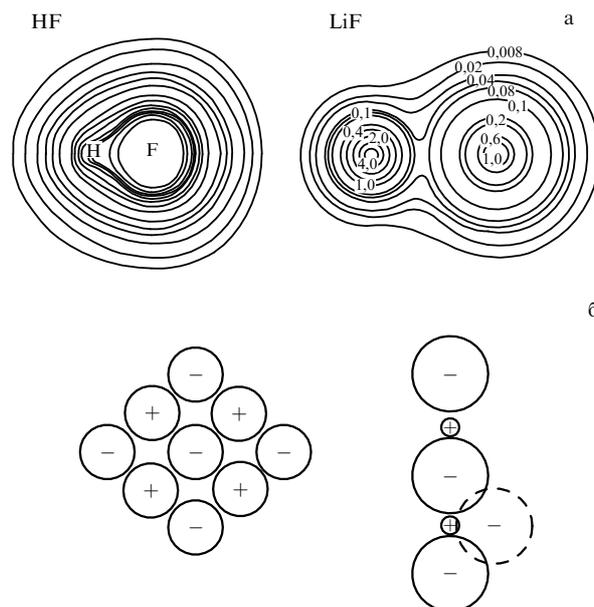


Рис. 5. Качественная картина распределения электронной плотности в молекулах HF и LiF (а) и иллюстрация "геометрического" фактора при образовании ионных кристаллов и цепочечных структур с водородными связями (б).

атома водорода — более высокий потенциал ионизации по сравнению с потенциалами ионизации большинства других атомов, в результате чего значительного переноса заряда от водорода к аниону в молекуле не происходит. Малый размер атома водорода приводит, кроме того, вследствие чисто геометрических ограничений к тому, что он способен эффективно взаимодействовать лишь с двумя соседями, поскольку любой дополнительный анион не может находиться вблизи иона водорода вследствие кулоновского отталкивания (рис. 5). В результате водородная связь не может превратиться в "настоящую" ионную связь.

Например, за счёт водородной связи между молекулами HF могут образоваться лишь цепочки, в то время как Li и Na образуют со фтором ионный кристалл, в котором ионы Li и Na формируют ионную связь со всем окружением из ионов фтора (см. рис. 5). В результате энергия сцепления кристаллов LiF и NaF значительно больше, чем у HF, несмотря на то, что атомы Li и Na больше атома водорода. Полярность водородной связи и способность атомов водорода вступать лишь в две связи (слабую и сильную) приводят к большому разнообразию неплотно упакованных сетчатых структур на основе молекул, содержащих атомы H, O, F, N и др.

Заметим, что при сверхвысоких давлениях, при которых межмолекулярные расстояния становятся сравнимыми с внутримолекулярными, атомы водорода могут формировать ионную подрешётку. В частности, лёд H_2O при давлениях ~ 100 ГПа переходит фактически в состояние ионного кристалла, в котором атомы кислорода находятся в узлах объёмно-центрированной (ОЦК) решётки, а ионы водорода располагаются на равном расстоянии между соседними атомами кислорода [7]. В состоянии ионного кристалла при мегабарных давлениях переходит также аммиак NH_3 [8].

Ещё раз подчеркнём, что уникальность водородной связи обусловлена уникальным свойством атома водо-

рода — отсутствием внутренней электронной оболочки. Единственный другой элемент с отсутствующей внутренней электронной оболочкой — гелий — имеет заполненную валентную s -оболочку и образует слабую ван-дер-ваальсову связь между атомами в конденсированном состоянии при низких температурах. Отсутствие внутренней электронной оболочки в атоме приводит к большей сжимаемости твёрдого и жидкого гелия по сравнению со сжимаемостью других благородных газов и к меньшему давлению металлизации твёрдого He по сравнению с таковым в случае твёрдого Ne [9].

Таким образом, именно промежуточная по величине энергия водородной связи приводит к тому, что вещества с водородной связью испытывают переходы между различными модификациями и всеми тремя агрегатными состояниями при температурах и давлениях, близких к нормальным условиям. То есть, если вы обнаружите в земных условиях какую-то неизвестную вам жидкость, то можно с большой вероятностью предположить, что данное вещество основано на водородных связях.

Водородная связь играет основную роль в биологических веществах — белках, ДНК. В частности, основания в противоположных нитях двойной спирали ДНК — хранители и носители генетического кода — связаны между собой именно водородными связями. При комнатной температуре разорвать эту связь, чтобы обеспечить передачу информации, достаточно легко, но в то же время не настолько легко, чтобы данный процесс протекал как фоновый, что сделало бы невозможным хранение информации.

5. Разнообразие углеродных структур

Перейдем ко второму элементу, "более равному, чем другие", — углероду. Углерод уникален во многих отношениях. Во-первых, атомы углерода проявляют разнообразие валентных состояний и типов гибридизации электронных состояний при образовании ковалентных связей (sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизация) (рис. 6). В результате существует огромное многообразие возможных кристаллических и аморфных углеродных структур с координацией атомов углерода 2, 3, 4 или любой промежуточной (в среднем) между 2 и 4. Помимо сильных ковалентных межатомных связей между определёнными группами углеродных атомов (молекулами) может осуществляться слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Например, в графите слабое взаимодействие осуществляется между углеродными плоскостями, в карбинах — между цепочками атомов, а в фуллеритах — между замкнутыми углеродными молекулами. В результате углерод может формировать трёхмерные структуры (алмаз, лонсдейлит), квазидвумерные — графит, квазиодномерные — карбин, промежуточные между квазиодномерными и квазидвумерными — нанотрубки, квазиульмерные — фуллериты. Этим многообразием углеродных модификаций не исчерпывается — существует практически бесконечное число как реальных, так и гипотетических структур (рис. 7, 8).

Вторая особенность углерода — это то, что углерод-углеродная ковалентная связь — одна из самых прочных. В результате углеродные модификации — алмаз и лонсдейлит — имеют рекордно высокие среди всех веществ значения упругих модулей и механических свойств [18].

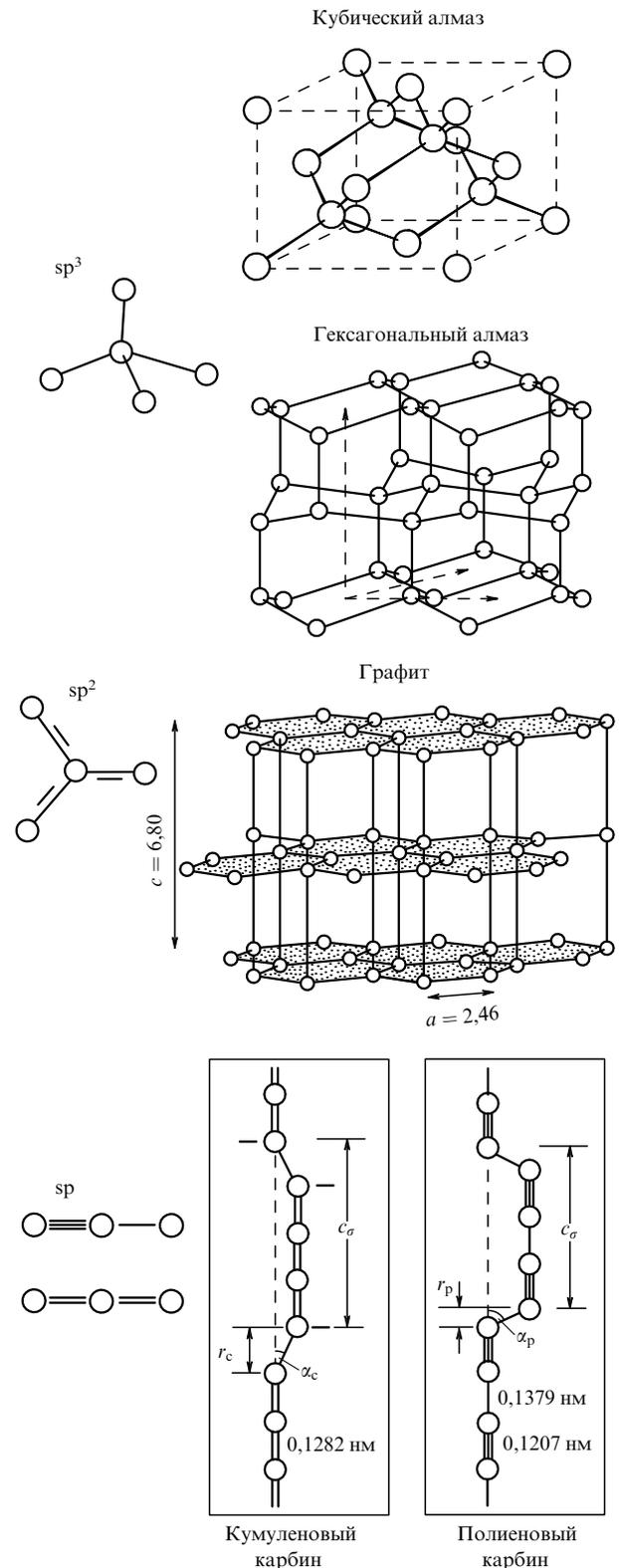


Рис. 6. Иллюстрация различных типов гибридизации и различной валентности в углеродных структурах.

Причина уникального поведения углерода при образовании конденсированных фаз, как и в случае водорода, заключается в его уникальном положении в таблице Менделеева — в середине 2-го периода (см. рис. 1, 2). В результате углерод имеет очень малый размер иона (на внутренней оболочке находится всего два электрона) и

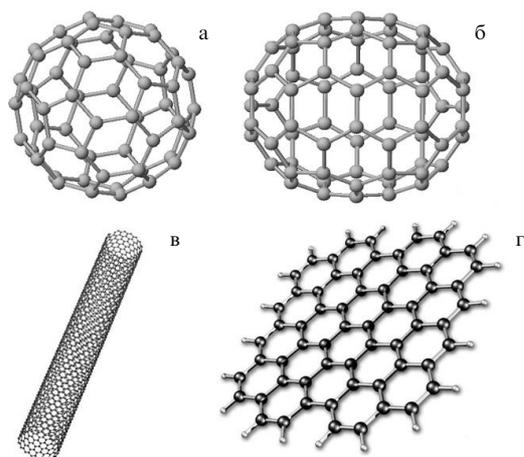


Рис. 7. "Нетрадиционные" углеродные модификации: (а) молекула фуллерена C_{60} , (б) молекула фуллерена C_{70} , (в) нанотрубка, (г) углеродная плоскость — графен.

одновременно большое число электронов — четыре, — способных принять участие в образовании химической связи. Это число электронов является максимально возможным, поскольку для следующих за углеродом во 2-м периоде атомов N и O действует правило "—8 N" для образования связывающих орбиталей.

Таким образом, между ионами углерода благодаря их малому размеру может образовываться чрезвычайно сильная ковалентная связь. В результате трёхмерно-связанные углеродные фазы (алмаз, лонсдейлит) имеют максимально высокую атомную плотность и, более того, рекордно высокую плотность в расчёте на валентный электрон среди всех известных веществ [19]. Это и обуславливает рекордно высокое значение упругих модулей, энергий сцепления, температур плавления и кипения для углеродных фаз (см. рис. 1, 2). Малый размер иона углерода приводит также к тому, что ковалентная связь между углеродными атомами является очень сильной при разных типах гибридизации электронных состояний. При π -связях эффектив-

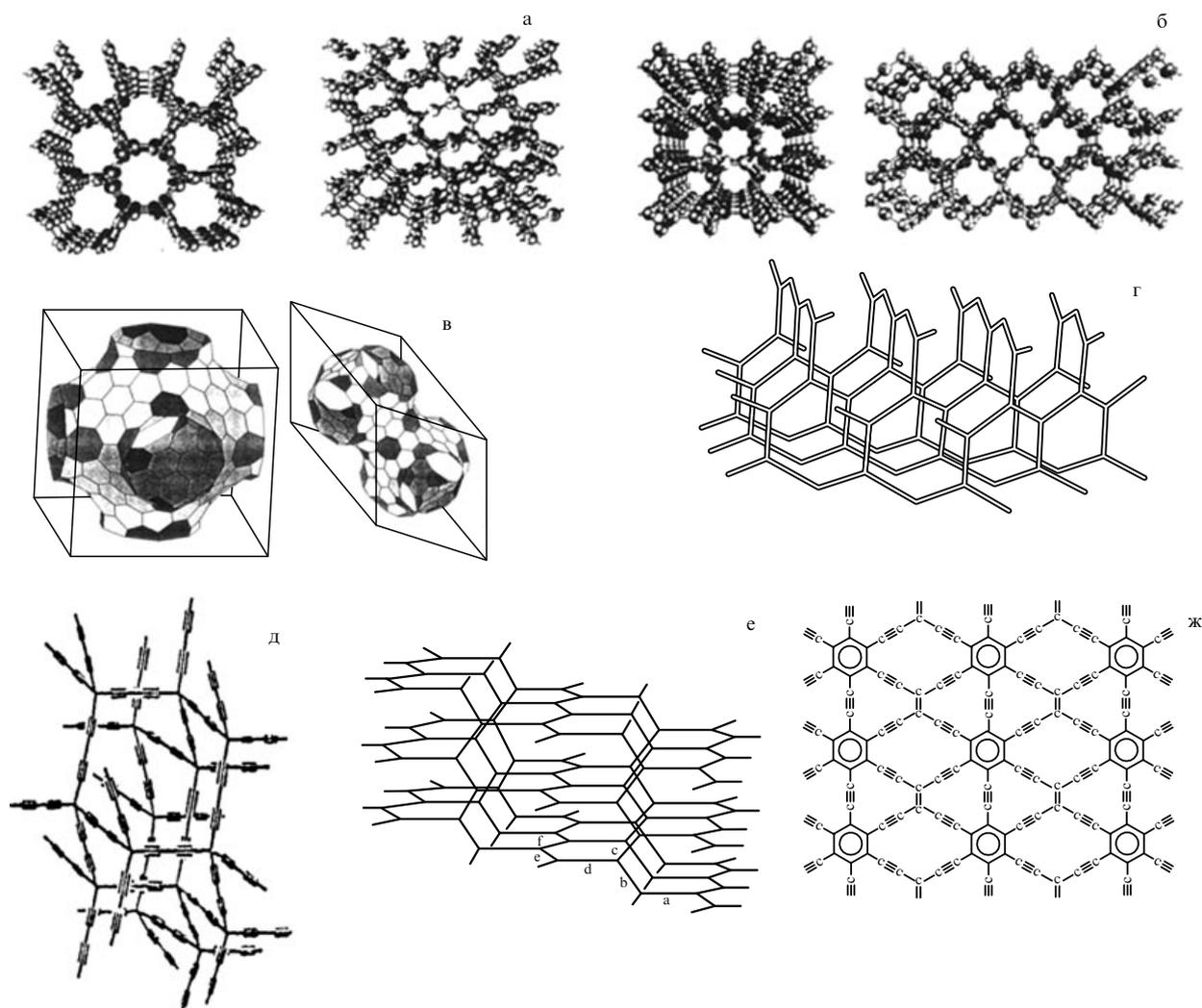


Рис. 8. Гипотетические углеродные структуры: (а) R6- sp^2 -структура [10], (б) VCT-8- sp^2 -структура [10], (в) углеродные шварциты [11–13], (г) H6- sp^2 -структура [14, 15], (д, е) трёхмерные комбинированные sp - sp^2 -структуры [16], (ж) квазидвумерные комбинированные sp - sp^2 -структуры (графины) [17].

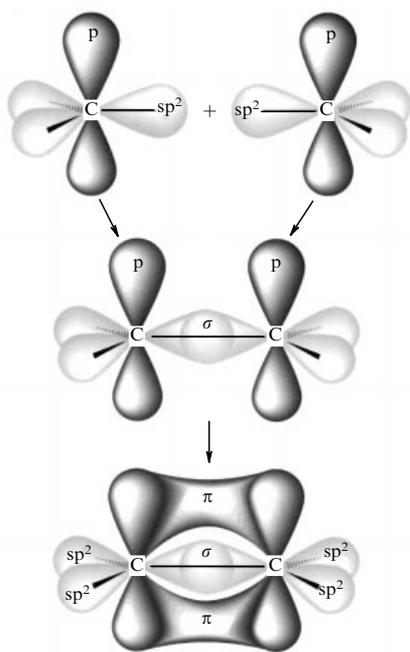


Рис. 9. Иллюстрация образования σ - и π -связей в углеродных модификациях с sp^2 -гибридизацией (графит, нанотрубки, фуллерены). π -связь эффективна лишь при малых межатомных расстояниях.

ное перекрытие электронных облаков соседних атомов по обе стороны от оси химической связи приводит к тому, что энергия π -связи незначительно уступает энергии σ -связи (с перекрытием орбиталей вдоль оси связи) (рис. 9). Это, в свою очередь, приводит к намного более сильным и коротким sp - и sp^2 -связям по сравнению с sp^3 -связью и к почти одинаковой энергии сцепления в расчёте на атом углерода в различных модификациях с разной координацией и валентностью углеродных атомов.

Так, например, энергия связи графита в расчёте на атом превышает энергию связи алмаза всего на 0,02 эВ на атом (при том, что сама энергия связи составляет 7,2 эВ на атом), причем без учёта энергии нулевых колебаний атомов. Напротив, энергия сцепления алмаза на 0,01 эВ на атом больше, чем у графита [20]. Для соседей углерода по подгруппе — атомов кремния и германия — ситуация прямо противоположная. Кремний и германий имеют большие по сравнению с углеродом размеры внутренних электронных оболочек и соответственно большие размеры ионов. В результате между атомами Si и Ge достаточно эффективны лишь σ -связи, а π -связи не образуются и любые структуры с sp - и sp^2 -состояниями сильно проигрывают по энергии алмазоподобным фазам Si и Ge, в которых атомы находятся в sp^3 -состояниях. Как следствие, модификаций Si и Ge с графитовой структурой или аналогов фуллерита — Si_{60} , Ge_{60} — не существует, поскольку такие фазы имели бы очень низкие энергию связи и стабильность. Таким образом, уникальное положение атома углерода в периодической системе обеспечивает как многообразие углеродных структур, так и рекордно высокие значения энергии связи и упругих модулей ряда углеродных модификаций.

6. Органические вещества — "углеродные структуры" с "водородной связью"

Многообразие углеродных структур и разнообразие упаковок молекул с водородными связями эффективно "перемножаются" в том случае, когда в веществах одновременно присутствуют атомы углерода, и водорода. Если в состав молекул помимо углерода и водорода входят атомы кислорода или (и) азота, то в конденсированных фазах могут одновременно присутствовать сверхсильная ковалентная внутримолекулярная углерод-углеродная связь, умеренно сильная внутримолекулярная связь углерод-водород и промежуточная по силе межмолекулярная водородная связь. При этом для одного и того же химического состава может реализоваться фактически бесконечное разнообразие молекулярных структур с близкими по величине энергиями сцепления. Атомы углерода при этом формируют "жесткие каркасы" различного типа из элементов цепочек, колец, квазидвумерных и квазитрёхмерных участков. Атомы азота и кислорода, также имеющие малый размер внутренней электронной оболочки, могут встраиваться в различные участки каркаса, обеспечивая эффективную водородную связь в определённых направлениях, т.е. в некотором смысле они не менее важны, чем углерод и водород.

Таким образом, становится понятным, как "сложная" органическая химия выделяется из "простой" неорганической. Наибольшее многообразие близких по энергии модификаций (большинство из которых метастабильны (!) [21]) реализуется как раз для молекулярных соединений на основе лёгких элементов с обязательным участием углерода и водорода. Органических веществ, т.е. производных углеводородов, известно уже свыше 30 млн, в то время как неорганических веществ, состоящих из всех других элементов, насчитывается "всего лишь" несколько сотен тысяч.

К проблеме многообразия и сложности органических веществ тесно примыкает проблема сложности биологических объектов, для которых бесчисленное разнообразие структур с близкими энергиями является принципиально важным. Вышеприведённые простые рассуждения и оценки фактически ставят крест на альтернативных, не углеводородных, биологических субстанциях, например на кремний-органической жизни. Многообразие структур с близкими энергиями на основе Si или других элементов будет бесконечно беднее, чем многообразие органических соединений на основе углерода и водорода. Конечно, кремний и другие элементы могут присутствовать в значительных количествах в биологических объектах, но роль этих элементов как структурообразующих пренебрежимо мала.

Как уже говорилось, температурный диапазон переходов между различными модификациями веществ на основе водородных связей, в том числе между их различными агрегатными состояниями составляет 10^2 – 10^3 К. Соответствующий диапазон давлений, в котором могут происходить обратимые превращения одного состояния органического вещества в другое, составляет 0–1 ГПа [21]. Таким образом, "сложная" биологическая жизнь может существовать только в этом узком диапазоне давлений и температур: 10^2 – 10^3 К, 0–1 ГПа. Более низкие и более высокие температуры, как и более высокие

давления резко (в несколько тысяч раз) обедняют картину существования возможных структур и состояний с близкими энергиями.

Впрочем, условия зарождения сложных органических соединений, как и зарождение собственно живых объектов, — это очень обширная и достаточно дискуссионная тема, обсуждение которой выходит за рамки настоящей заметки. Вместе с тем представляет интерес сама возможность обсуждения таких сложных и важных проблем на таком "простом" уровне. Эту возможность нам даёт таблица Менделеева, если посмотреть на неё вдумчиво.

В заключение автор выражает благодарность С.М. Стишову, А.Г. Ляпину, В.Н. Рыжову, О.Г. Герасименко, А. Церру (A. Zerr) и О.Ф. Ягафарову за помощь в работе и полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ (07-02-01275 и 08-02-00014) и Программой Президиума РАН "Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет".

Список литературы

- Pauling L *General Chemistry* 3rd ed. (San Francisco: W.H. Freeman, 1970) [Полинг Л *Общая химия* (М.: Мир, 1974)]
- Gregoryanz E et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 185502 (2005)
- Koči L et al. *Phys. Rev. B* **77** 132101 (2008)
- Эпштейн Л М, Шубина Е С *Природа* (6) 40 (2003)
- Barbiellini B, Shukla A *Phys. Rev. B* **66** 235101 (2002)
- Pimentel G C, McClellan A L *The Hydrogen Bond* (San Francisco: W.H. Freeman, 1960) [Пиментел Дж, Мак-Клеллан О Л *Водородная связь* (М.: Мир, 1964)]
- Goncharov A F et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 1998 (1999)
- Pickard C J, Needs R J *Nature Mater.* **7** 775 (2008)
- Boettger J C *Phys. Rev. B* **33** 6788 (1986)
- Jungnickel G et al. *Phys. Rev. B* **57** R661 (1998)
- Vanderbilt D, Tersoff J *Phys. Rev. Lett.* **68** 511 (1992)
- Lenosky T et al. *Nature* **355** 333 (1992)
- Townsend S J et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 921 (1992)
- Tamor M A, Hass K C *J. Mater. Res.* **5** 2273 (1990)
- Liu A Y et al. *Phys. Rev. B* **43** 6742 (1991)
- Diederich F *Nature* **369** 199 (1994)
- Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M *J. Chem. Phys.* **87** 6687 (1987)
- Brazhkin V V, Lyapin A G, Hemley R J *Philos. Mag. A* **82** 231 (2002)
- Stishov S M *Philos. Mag. Lett.* **80** 125 (2000)
- Fried L E, Howard W M *Phys. Rev. B* **61** 8734 (2000), и ссылки в данной работе
- Бражкин В В *УФН* **176** 745 (2006) [Brazhkin V V *Phys. Usp.* **49** 719 (2006)]

Interparticle interaction in condensed media: some elements are "more equal than others"

V.V. Brazhkin

*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow region, Russian Federation
Tel. (7-495) 751-00 11. Fax (7-495) 751-00 12
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru*

Some aspects of interparticle and intermolecular interaction in condensed media are discussed with special emphasis on hydrogen bonding (intermolecular interaction involving hydrogen atoms) and chemical bonds between carbon atoms. The intermediate strength of hydrogen bonding is due to the hydrogen atom having no inner shell electrons ("zero-size ion"). Hydrogen-bonded substances exhibit a large number of modifications and aggregate states at or near normal temperature and pressure conditions. What determines the diversity of carbon structures and the uniquely strong interatomic interaction they exhibit is the carbon's specific Periodic Table position (the middle of the second row). The simultaneous presence of hydrogen and carbon atoms produces a huge variety of states (including metastable ones) for organic substances to be in. The region of existence of "complex" organics lies in a rather narrow temperature-pressure range of 100 – 1000 K and 0 – 1 GPa.

PACS numbers: 33.15.Fm, 61.50.Lt, 71.15.Nc, 81.05.Uw, 87.15.Fh

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200904i.0393

Bibliography — 21 references

Received 2 October 2008, revised 24 November 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (4) 393–401 (2009)

Physics – Uspekhi **52** (4) (2009)