

УДК 699.87+539.1.047+544.7

СИМПЛИЦИАЛЬНО-МОДУЛЬНЫЙ ДИЗАЙН Н.А. БУЛЬЕНКОВА КАК ОСНОВА МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

© 2023 г. Д. Л. Тытик^{а,*}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: dtytik@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Рассмотрены основные принципы симплициально-модульного дизайна Н.А. Бульенкова металлических кластеров (ГЦК-, ОЦК- и ГП-металлы). Приведены модели кластеров и алгоритмы их построения на основе применения операций двойникования ($\bar{1}$, 2 , m) к симплексам и модулям соответствующих металлов.

Ключевые слова: металлические кластеры, симплициально-модульный дизайн Н.А. Бульенкова, операции двойникования

DOI: 10.31857/S0044453723010314, **EDN:** BDITLP

ВВЕДЕНИЕ

Кластеры металлов, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, как в отдельном проявлении, так и в ансамбле, играют существенную роль в нанотехнологии. Н.А. Бульенков всегда уделял большое внимание моделированию структуры кластеров, поскольку они служат удобными объектами для исследования возникновения детерминированного порядка в иерархических некристаллических структурах. Его интересовала проблема эволюции структуры кластеров, вывод алгоритмов их формирования, причины стабильности и ограниченности роста. Н.А. Бульенков подчеркивал тесную взаимосвязь проблем формирования наночастиц и явлений самоорганизации. Поэтому вполне закономерно, что он был одним из организаторов Межинститутского семинара “Наночастицы и явления самоорганизации”, который долгие годы (1999–2010 гг.) работал под руководством члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова в ИФХЭ РАН.

В последние годы разработка теоретических методов самоорганизации атомов в иерархические структуры является важной темой для материаловедения, особенно “мягкого” материаловедения (soft materials) и нанотехнологии. Когда речь идет о моделировании самосборки стабильных наночастиц, авторы, как правило, методами численных экспериментов (молекулярная динамика, Монте-Карло) рассчитывают равновесные атомные конфигурации [1]. При этом выбор конфигурации атомов не всегда очевиден в силу сложности задачи описания многочастичного взаимодействия. Н.А. Бульенков

активно развивал “локальный” подход в кристаллографии, который, как он считал, достаточен для объяснения самоорганизации кристалла. Следует отметить, что Н.А. Бульенков всегда опирался на традицию, сложившуюся в науке. В случае локального подхода он считал своими предшественниками Е.С. Федорова (кристаллическая молекула), Б.Н. Делоне и его школу (Н.П. Долбилин, М.И. Штогрин, Р.В. Галиулин – локальная теорема), Л. Полинга (правила Полинга). В результате многолетних размышлений Н.А. Бульенкова появилось новое для современной кристаллографии фундаментальное конструктивное понятие – кристаллической модуль [2], при построении которого он опирался на правила Полинга [3, 4]. В продолжение этих работ в [5, 6] показано, что кристаллический модуль для неорганических кристаллов можно построить, используя разбиение Делоне.

Данная статья посвящена основам разработанного Н.А. Бульенковым метода симплициально-модульного дизайна, а также иллюстрации его применения для моделирования структуры кластеров металлов (ГЦК-, ОЦК- и ГП-металлы)¹.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Моделирование структуры кластеров обусловлено отсутствием прямых методов определения

¹ Модели всех металлических кластеров и кластеров сложных соединений, рассматриваемых в статье, предложил Н.А. Бульенков. Компьютерная реализация этих моделей осуществлена Д.Л. Тытиком.

положения (координат) атомов. Это обстоятельство в некоторой степени компенсируется данными, например, масс-спектрометрии, в которых регистрируется набор максимумов интенсивности, отвечающий определенному числу атомов в ряду стабильных кластеров (магические числа атомов). В [7, 8] показано, что, если в основу ряда кластеров положить минимальное “ядро” из атомов, размещенных в вершинах правильных многогранников (тела Платона и Архимеда), то каждое магическое число соответствует завершению очередного слоя по модели плотной упаковки атомов. Это относится, например, к кластерам ряда Кини с магическими числами атомов: 13, 55, 147, 309, 561... [8]. С развитием нанотехнологии появлялись все новые данные о регистрации стабильных наночастиц разных металлов с другими магическими числами [9, 10]. Стало ясно, что для объяснения их строения недостаточно использовать только модель плотной упаковки и послойного заполнения атомами очередного внешнего слоя наночастицы. Н.А. Бульенков показал, что проблема моделирования строения аperiодических структур, к которым относятся кластеры, может быть решена с применением локального подхода [2, 11]. Согласно локальному подходу, для правильности структуры кристалла достаточна одинаковая скоординированность всех атомов одного сорта в сфере, радиус которой того же порядка, что и межатомные расстояния (“химические связи”) [11]. Несколько упрощая фундаментальную проблему локальности как поиск минимального кластера атомов, достаточного для описания структуры кристалла, отметим следующее. В случае локальной теоремы [11] ее авторы искали достаточный минимальный кластер в виде окружения центрального атома определенного сорта (“стабильный паучок точки (r, R) – системы”). Н.А. Бульенков проблему минимального кластера кристаллической структуры (кристаллический модуль) рассматривал как поиск некоторой “обобщенной” пустоты, которая “стягивает” на свою “поверхность” атомы разных сортов. Кристаллический модуль однозначно выделяется из структуры, например, кристалла в виде параллелоэдра, у которого в вершинах, на ребрах или на гранях находятся атомы, соединенные реальными химическими связями. В кристаллическом модуле содержится полная информация о дальнем порядке структуры, стехиометрической формуле, морфологии кристалла и строении его важнейших граней [2].

Кристаллический модуль плотноупакованных кристаллических структур металлов можно также разбить на симплексы по реальным химическим связям², представленные правильными или искаженными тетраэдрами и октаэдрами. Дизайн структур из модулей и симплексов с использова-

нием только бинарных операций симметрии ($\bar{1}, t, 2$) гарантирует сохранение высокой симметрии, как для локального порядка, так и для всего кластера. В основу симплициально-модульного дизайна положена идея завершения полиэдров модулей и симплексов за счет присоединения минимально возможного числа атомов как необходимого условия стабильности структуры. Полиэдрическое представление модуля позволяет однозначно выбрать место присоединения очередного атома или группы атомов. Например, в случае металлов, кластеры которых будут рассмотрены далее, кристаллические модули для ГЦК-, ОЦК- и ГП-металлов представлены ромбоэдрами (8 атомов в вершинах). Алгоритмы “сборки” (дизайн) кластеров металлов определяются локальным порядком, характерным для твердого тела, и выбором операций симметрии, с помощью которых осуществляется симплициально-модульный дизайн кластеров.

Основные принципы, сформулированные Н.А. Бульенковым, для симплициально-модульного дизайна металлических кластеров:

- 1) принцип эволюции гомологического ряда наночастиц, когда каждый предыдущий член гомологического ряда наночастиц служит ядром последующего члена ряда;
- 2) ограниченные возможности роста при максимальном сохранении глобальной симметрии;
- 3) наночастицы должны быть одинакового размера;
- 4) желательно, чтобы большинство атомов наночастицы лежало на поверхности.

Возможно, что в дальнейшем для учета “химизма” гетерогенных кластеров (например, перенос и локализация заряда) эти принципы будут уточняться и развиваться.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модульный дизайн наночастиц металлов с ГЦК-структурой (Ag, Au, Cu)

Ранее в [12, 13] было показано, что различие в морфологии наночастиц с плотной упаковкой определяется еще на локальном уровне в наночастице из 13 атомов. Известны многогранники с одинаковыми ребрами и равными объемами: кубооктаэдр, гексагональный кубооктаэдр (объем этих полиэдров равен 20 объемам правильного тет-

² В дальнейшем изложении будут использованы следующие понятия (термины), использованные Н.А. Бульенковым в методе симплициально-модульного дизайна: симплекс – полиэдр, образованный атомами структуры, лежащими на поверхности пустой сферы, ребрами которого являются кратчайшие межатомные расстояния (химические связи); модуль – однозначно выделенная только по химическим связям в структуре кристаллов пустота в виде параллелоэдра, образованного несколькими симплексами.

раэдра). Этот факт следует из геометрического соотношения между объемами идеального тетраэдра и октаэдра (кубооктаэдр, гексагональный кубооктаэдр) с равными ребрами $V_{\text{октаэдра}} = 4V_{\text{тетраэдра}}$. По величине объема к этим телам близки икосаэдр и пентагональная бипирамида, но их упаковка несколько отличается от плотной упаковки. Следует отметить, что в случае, если центральный атом окружают 12 равновеликих атомов (1 + 12), объем икосаэдра, построенного на центрах атомов больше, чем, например, объем кубооктаэдра. Объем пентагональной бипирамиды, составленной из пяти полуоктаэдров и 10 тетраэдров, также больше, поскольку составлен из полиэдров большего объема, чем идеальные тела. Тем не менее, свободного пространства между атомами в этих упаковках недостаточно для размещения в первой координационной сфере еще одного атома.

Таким образом, наночастицы с одинаковым числом частиц (1 + 12) могут иметь разный габитус, а, следовательно, разные поверхностные свойства вследствие разного соотношения граней с упаковкой, например, как в плоскостях (111) или (100) в ГЦК-структуре. В масс-спектрометрическом эксперименте эти наночастицы не различимы.

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование магических кластеров ГЦК-металлов показало, что нанокристалл с морфологией кубооктаэдра при температурах ниже температуры плавления не стабилен. Через несколько пикосекунд МД-эксперимента наночастица с морфологией кубооктаэдра спонтанно переходит в наночастицу с морфологией икосаэдра с более низкой плотностью и энергией, чем у кубооктаэдра [14, 15]. Оценка плотности икосаэдрической упаковки атомов показала, что ее значение близко к плотности расплава, т.е. отличается на ~7% от плотности твердого металла. Поэтому до определенного размера (диаметра) наночастицы, зависящие от соотношения числа поверхностных и объемных атомов, упаковка атомов в них отличается от кристаллической упаковки полисинтетических двойников. В этом случае, по-видимому, правы И.И. Моисеев и сотрудники, когда отмечали, что наночастицы могут находиться в особом “кластерном состоянии”, например, гигантские кластеры палладия (Pd_{561}) в оболочке из органических молекул [16]. В [12] показано, что в случае дальнейшего роста наночастицы ГЦК-металлов икосаэдрический габитус может сохраняться, а наночастица переходит в форму комплексного двойника. Механизм перехода обусловлен тем, что в процессе роста наночастиц дефекты икосаэдрической упаковки перераспределяются на “ребра” и “вершины” икосаэдрической наночастицы, что ведет к формированию “бороздок” (ребра) и “ямки” (вершины) в комплексном двойнике с ГЦК-упаковкой. Эти наночастицы не име-

ют ограничений в росте и регистрируются, например, при электрокристаллизации металлов [17].

Для ГЦК-металлов наряду с кластерами икосаэдрического габитуса [12] Н.А. Бульенковым была найдена еще одна возможная ветвь эволюционного роста наночастиц³, когда предыдущая частица становится ядром последующей (рис. 1). Первый член стабильного ряда это кластер из девяти атомов, в полиэдрическом представлении два октаэдра связанные плоскостью симметрии (рис. 1а). Следующая стадия – формирование “пятерника” из “октаэдрических симплексов”⁴, который содержит 16 атомов (рис. 1б). На этом этапе появляется возможная точка ветвления для развития эволюционного ряда наночастиц. В ГЦК-структурах октаэдры должны соединяться по ребрам, а в пятернике они соединяются по граням, что характерно для локального порядка в ГП-структурах.

Дальнейшая эволюция с локальным ГЦК-порядком возможна в направлении периферии наночастицы или присоединением пятерников вдоль оси C_5 (рис. 1е). При этом октаэдры соединены по ребрам, что характерно для ГЦК-структур. Отличие двугранного угла октаэдра от 72° приводит к зазорам на периферии пятерника, что соответствует в трактовке Н.А. Бульенкова нарастанию напряжений в структуре и ее нестабильности при дальнейшем росте. При этом напряжения в структуре наночастицы может быть компенсировано удалением атомов, находящихся на оси C_5 . Эта ветвь эволюции кластеров приводит к наночастицам пластинчатой формы с атомами, находящимися на поверхности, тем самым, обуславливая максимальную активность и стабильность наночастицы. На рис. 1с–к показаны стадии роста наночастицы, для некоторых из них кружочками указаны позиции атомов после соответствующего присоединения полиэдра. Последняя стадия роста наночастицы пластинчатой формы завершается присоединением тетраэдрических симплексов по граням полуоктаэдров, находящихся на границе центрального канала – пять симплексов сверху и пять симплексов снизу наночастицы. Такой способ присоединения тетраэдра к грани октаэдра соответствует локальному порядку ГЦК-структур. В результате сформирована наночастица с центральным каналом, у которой все 60 атомов лежат на поверхности (рис. 1к, л – полиэдрическое и атомное представление, соответственно). Для зарастивания канала необходимы два атома, которые могут находиться в вершинах октаэдров (рис. 1б), лежащих на оси пятого порядка.

³ Компьютерная реализация симплициально-модульного дизайна металлических кластеров приведена в приложении.

⁴ Для упрощения изложения к симплексам ГЦК-структуры отнесен также октаэдр, состоящий из четырех искаженных симплексов.

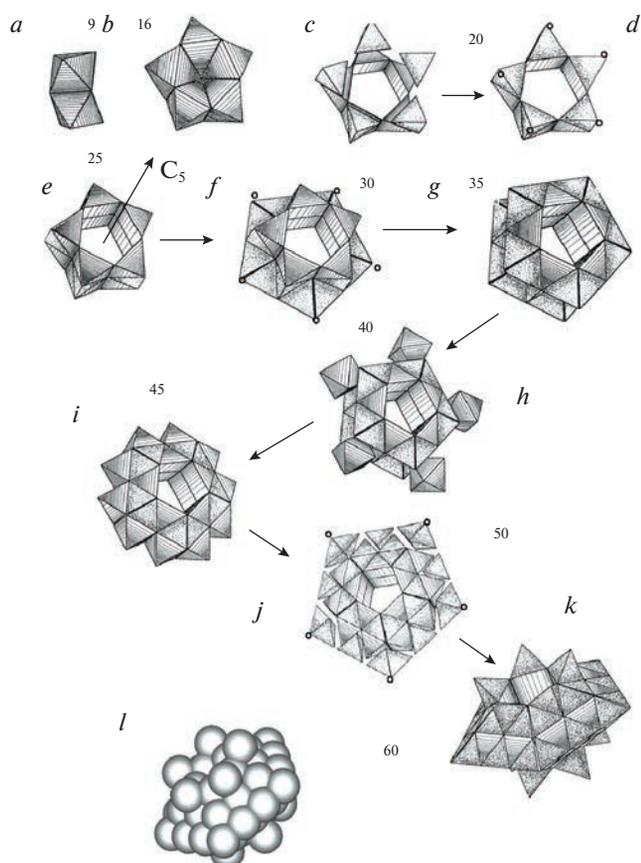


Рис. 1. Симплициально-модульный дизайн кластеров ГЦК-металлов. Двойник из октаэдров (а), пятерник из октаэдров (b), пятерник из полуоктаэдров и присоединение пяти симплексов (с), кружочки в вершинах пяти симплексов указывают позиции атомов (d), колонка из двух пятерников полуоктаэдров (e), кружочками маркированы вершины 10 симплексов в “нижнем” пятернике, соответствующие пяти атомам (f), присоединение 10 симплексов в “верхнем” пятернике, соответствует пяти атомам (g), показаны позиции присоединения пяти октаэдров (h), показан результат присоединения еще пяти октаэдров (i), заполнение “лунок” 15 симплексами, что соответствует присоединению пяти атомов (j), присоединении 10 симплексов (снизу и сверху) вокруг канала (k), атомное представление строения кластера (l). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна.

Модульный дизайн атомной структуры наночастиц щелочных металлов на примере лития

Модулем ОЦК-структуры лития (группа $Im\bar{3}m$) является искаженный ромбоэдр, с двумя сортами ребер, соответствующих межатомным расстояниям 3.039 и 3.509 Å, в вершинах которого находятся восемь атомов лития. Координаты атомов модуля, выраженные в долях ячейки можно взять, например, $((0, 1, 0); (1/2, 1/2, -1/2); (-1/2, 1/2, -1/2); (0, 0, -1); (0, 0, 0); (1/2, -1/2, -1/2); (-1/2, -1/2, -1/2); (0, -1, -1))$ (на рис. 2а слева в вершинах ромбоэдра изображены восемь атомов, соединенных связями). Ромбоэдр имеет грани двух сортов (плоскости (011) и (101)), две в виде

ромба с ребрами, соответствующим коротким связям с углом 70.53° , и четыре в виде параллелограмма с короткими и длинными ребрами с углом 54.74° . В модуле атомы связаны неодинаково, два атома имеют по три связи (две короткие и одну длинную). Шесть остальных атомов модуля имеют по пять связей (четыре короткие и одну длинную). Разбиение граней модуля по химическим связям выделяет три симплекса в виде искаженных двух тетраэдров и октаэдра (на рис. 2а справа изображены один искаженный тетраэдр и искаженный октаэдр). Выбирая различные правила (бинарные операции) сочленения модулей и симплексов, можно получить аperiодические структуры, которые на локальном уровне сохраняют порядок, свойственный кристаллическому состоянию данного вещества, и, следовательно, близки к минимуму свободной энергии.

Модульный дизайн предполагает эволюционное развитие моделируемой структуры, согласно которому, структура предыдущего члена семейства наночастиц служит “ядром” структуры последующего члена того же ряда магических чисел. Данные масс-спектрометрии и потенциалов ионизации [9, 10] указывают, что первыми стабильными наночастицами являются димеры и наночастица из восьми атомов лития (рис. 2а), причем последний совпадает по форме и по числу атомов с модулем кристаллической структуры лития. Последующий очередной шаг развития модели должен приводить к максимально завершённой (и по самим модулям или симплексам и по симметрии) структуре стабильного кластера.

Соединяя два модуля по граням плоскости модуля, образованным короткими связями, получим кластер из 12 атомов в форме буквы “V” (рис. 2b). Его можно достроить до полного завершения цикла из четырех модулей двумя способами: во-первых, развернуть два кластера предыдущего уровня (рис. 2b) на 180° (рис. 2c) вокруг оси, перпендикулярной плоскости симметрии. Во-вторых, можно соединить два кластера (рис. 2b) двух модулей плоскости симметрии, параллельной двух коротким ребрам (рис. 2d). Последний способ более предпочтителен вследствие того, что симметрия такой “петли” более высокая (C_{2v} , а не C_{2h}) и позволяет на последующих уровнях эволюции получать наночастицы с глобальной пентагональной симметрией (D_{5h} ⁵). Подобная форма замкнутых петель из ромбоэдрических модулей, образованных из 20 атомов (рис. 2d), допускает их периодическое повторение (рис. 2e) и (рис. 2f) в направлении общей оси петель, перпендикулярной оси симметрии пятого порядка пентаго-

⁵ Символ D_{5h} в дальнейшем изложении используется не только для обозначения симметрии наночастицы, но и как обозначение модуля (“пятерник” из тетраэдров, 7 атомов) в симплициально-модульном дизайне.

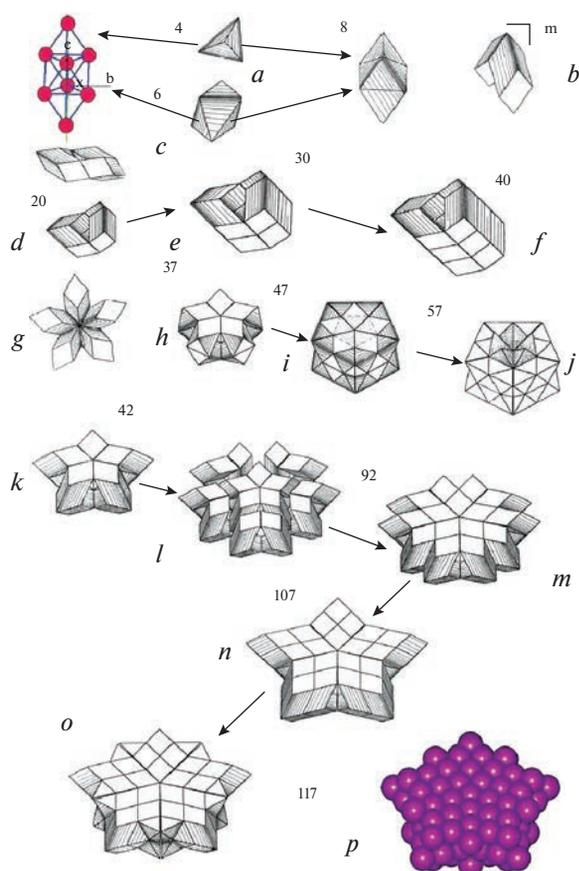


Рис. 2. Симплициально-модульный дизайн кластеров ОЦК-металлов. Кристаллический модуль ОЦК в шариково-стержневом (слева) и полиэдрическом (справа) представлении, который составлен из двух искаженных тетраэдров и одного октаэдра (а), применение операции двойничкования плоскости симметрии к кристаллическому модулю ОЦК V-кластер (b), применение к V-кластеру операции $\bar{1}$ (c), две возможные ветви роста наночастиц ОЦК-металлов: “линейный” рост двойника “ласточкин хвост” (d–f) и ветвь пятерников на основе симплексов ОЦК (g–o), атомное представление строения кластера ОЦК-металлов. Числами указано количество атомов в кластере на очередной стадии дизайна.

нального кластера (рис. 2k). Количество атомов во всех этих кластерах из одного, двух и трех замкнутых петель из четырех модулей соответствует максимумам интенсивности по данным масс-спектрометрии кластеров щелочных металлов (20, 30, 40).

Таким образом, в эволюционном развитии наночастиц ОЦК-металлов возможна точка ветвления, после которой развитие может пойти по пути стержневых наночастиц, либо пластинчатых с пентагональной симметрией.

Возможность эволюционного развития наночастиц в виде пентагонального комплексного двойника определяется не столько симметрией (C_{2v}) этих кластеров, а сколько тем, что вершинный угол грани модуля лития, ограниченной ко-

роткими связями, составляет 70.53° , что всего на 1.5° отличается от значения 72° , характерного для структур с осью пятого порядка (рис. 2g).

Более тонкие детали структуры стабильных наночастиц обнаруживаются, если при дизайне использовать симплексы в виде искаженных тетраэдров. Например, удаление всех пяти вершин кластера из 42 атомов или 10 тетраэдрических симплексов (рис. 2k) приводит к образованию кластера из 37 атомов (рис. 2h). Присоединение 20 тетраэдрических симплексов, отмеченных на рис. 2i штриховкой, соответствует присоединению 10 атомов и приводит к созданию стабильной наночастицы из 47 атомов (рис. 2i). При добавлении еще 10 тетраэдрических симплексов (пять сверху и пять снизу) в позиции, отмеченные на рис. 2i точечной штриховкой, образуется наночастица из 57 атомов (рис. 2j). Продолжая рост наночастиц только за счет присоединения модулей в виде искаженных ромбоэдров, можно образовать наночастицы с числом атомов 92 (рис. 2l,m), 107 (рис. 2n) и 117 (рис. 2o,p).

В модульном дизайне наночастиц щелочных металлов можно косвенно учесть особенности их электронной структуры, используя идею Полинга о возможности реализации поворотного резонанса связей с кратностью меньше 1 в их кристаллической структуре [18]. Например, кристаллической структуре лития кратность связи восьми коротких связей (3.039Å) равна $n_8 = 1/9$, а шести длинных — $n_6 = 1/54.6$. Для увеличения стабильности структур этих наночастиц необходимо, чтобы значения указанных индексов связи были максимальными, и это обстоятельство определяет нахождение большинства атомов на поверхности наночастиц, за счет чего уменьшается их координационное число. Вследствие этого морфология наночастиц лития будет уплощенная пентагональная пластина “толщиной” в два ромбоэдрических модуля (рис. 2o,p). На рис. 2o,p показано строение наночастицы в полиэдрическом и атомном представлении. Двойниковый или нанокристаллический характер этих наночастиц с двумерной периодичностью затрудняет решение проблемы их монодисперсности (по размерам и форме).

Модульный дизайн наночастиц металлов с ГП-структурой

Если в предыдущем случае ОЦК-структур симплексы представляли собой искаженные тетраэдр и октаэдр, то в случае ГП-структуры эти симплексы имеют более правильную форму. Различие между ГП- и ГЦК-упаковками определяется разным способом сочленения симплексов (октаэдров и тетраэдров) в структурах [12]. В ГЦК-структуре однотипные симплексы соединяются только по вершинам и ребрам. В ГП-структуре

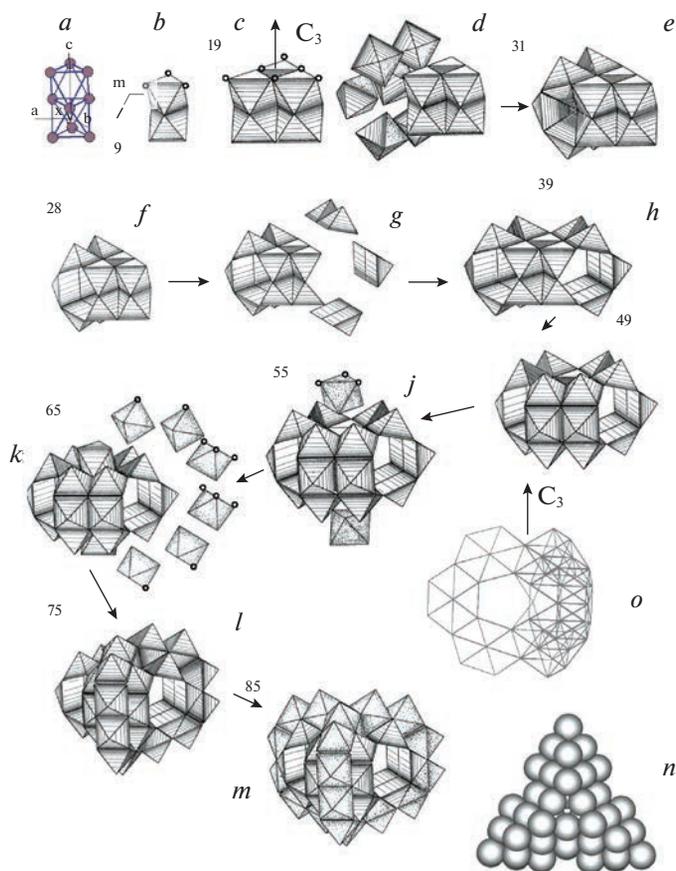


Рис. 3. Симплициально-модульный дизайн кластеров ГП-металлов. Двойникование октаэдра плоскостью симметрии в шарико-стержневом (*a*) и полиэдрическом представлении (*b*), получение тройника из 19 атомов (*c*), формирование двух пятерников из октаэдров (*d, e*), изъятие атомов и формирование сквозного канала (*f*), стадии дальнейшей эволюции тройника присоединением полуоктаэдров (*g–m*), атомное строение кластера ГП-металлов вдоль оси C_3 , “связность” в кластере (*o*). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна.

однотипные симплексы могут сочленяться по вершинам, ребрам и граням (рис. 3*a*), образуя колонки из тетраэдров, с чередующимся соединением вершина–вершина, грань–грань, и октаэдров с сочленением по граням (рис. 3*c*). Модулем в идеальной ГП-структуре с соотношением осей $c/a = 1.633$ является ромбоэдр с одинаковыми ребрами, соответствующими длинам связей в металле. В большинстве ГП-металлов это соотношение отклоняется не более, чем на 4%, что ведет к небольшому искажению ромбоэдра. Следует отметить, что исключение составляют Zn, Cd с соотношением осей 1.856 и 1.886 соответственно, что приводит к искаженному ромбоэдру с 10 короткими и восемью длинными связями. Для цинка длины связей составляют 2.6647 и 2.9085 Å, для кадмия – 2.9764 и 3.2937 Å.

Двугранный угол октаэдра при вершине остается близким к 72° . Это позволяет, применяя последовательно двойникование (плоскость симметрии *m*) к октаэдрическим симплексам (рис. 3*c*), замкнуть их в “пятерник” с осью пятого

порядка, проходящую через общую вершину октаэдров (рис. 3*d,e*).

Атомное строение девятиатомного кластера показано на рис. 3*a*. Цифрами на рисунках обозначено число атомов в наночастице на очередной стадии эволюции (дизайна/роста). Два октаэдра, соединенные плоскостью симметрии *m* (бинарная операция), образуют колонку из октаэдров (рис. 3*b*). После этой операции число атомов возрастает с шести (октаэдрический симплекс) до девяти, позиции вновь присоединенных трех атомов показаны на рис. 3*c* кружочками в вершинах октаэдра. Связывание трех колонок октаэдров тройной осью приводит к кластеру из 19 атомов (на рис. 3*c* показано полиэдрическое строение кластера, положения атомов верхнего слоя выделено кружочками). Этот фрагмент кристаллической ГП-структуры содержит всевозможные комбинации сочленения симплексов, необходимые для кристаллической сборки, в нем есть колонки из тетраэдров, соединенные по вершинам и граням, и колонки из октаэдров. Если

продолжать соединять по ребрам колонки октаэдров, то получим кристаллическую ГП-упаковку. Чтобы исключить возможность для кристаллического роста наночастицы, необходимо изменить алгоритм присоединения модулей (симплексов) при сохранении максимальной, в нашем случае тригональной, симметрии кластера. Для этого к граням цепочки тетраэдров, идущим вдоль оси C_3 , необходимо присоединить два октаэдра сверху и снизу (рис. 3d). Как и в предыдущем случае, присоединяемые атомы лежат в вершинах полиэдров (октаэдров). Следующие члены эволюционного ряда наночастиц получают последовательным присоединением шести октаэдров к боковым граням тройника из октаэдров (рис. 3d) с помощью бинарной операции m . При этом появляются пятерники из октаэдров (рис. 3e). На этой стадии появляется возможность дизайна наночастицы с максимально развитой поверхностью. Если использовать только октаэдры, то конечным членом ряда будет компактный кластер с тригональной симметрией. Поскольку важным для нанотехнологий свойством является наличие у наночастицы развитой поверхности, то для дизайна необходимо использовать половинки октаэдра, которые позволяют получить наночастицу с каналами. Оси таких каналов перпендикулярны тройной оси наночастицы. Полиэдрическая сборка однозначно указывает место присоединения очередного симплекса/модуля, а, следовательно, и определяет позицию очередного атома в структуре. При этом, как видно, на рисунках полиэдры (октаэдры, полуоктаэдры) выполняют функцию строительных лесов, которые затем “убираются”, при этом реально присоединяется на каждом шаге небольшое число атомов (см. позиции кружочков на рис. 3). Всего по такому алгоритму образованы шесть пятерников, причем вследствие наличия трех каналов общее кристаллическое ядро из шести октаэдров (19 атомов, рис. 3c) содержит всего $19 - 3 \times 2 = 13$ атомов. Когда завершается присоединение полуоктаэдров (стадии присоединения изображены на рис. 3f-i), то наночастица содержит 49 атомов (рис. 3i). Дальнейший рост наночастицы возможен присоединением к граням тетраэдров двух октаэдров сверху и снизу, расположенных на тройной оси наночастицы, после этой стадии получается $49 + 3 \times 2 = 55$ атомов. Кружочками показаны атомы, которые реально добавляются к структуре (рис. 3j). Затем октаэдрами заполняются бороздки между октаэдрами предыдущей стадии сборки (рис. 3k). Всего на этой стадии присоединяется шесть октаэдров, соединение октаэдров по грани чередуется соединением октаэдров по ребру. На рис. 3k позиции вновь присоединенных атомов, которые войдут в структуру, выделены на полиэдрах кружочками. Формируется наночастица из 65 атомов. Оставшиеся две бороздки заполняют-

ся октаэдрами по такому же алгоритму, при этом на каждой стадии присоединятся 10 атомов, соответственно получают промежуточные наночастицы с числом атомов 75 и 85 (рис. 3l,m). На рис. 3n,o показана конечная структура наночастицы в атомном представлении (тройная ось перпендикулярна плоскости чертежа рис. 3n) и в виде проволочной модели (рис. 3o), на которой изображена связность в наночастице (показан один из трех каналов, оси которых перпендикулярны тройной оси).

Таким образом, получен весь эволюционный ряд наночастиц, известный из масс-спектрометрических экспериментов для ГП-металлов, например, для Zn и Cd [9], и найдена ветвь эволюции наночастиц, у которых все атомы расположены на поверхности. Существование таких форм выгодно, потому что напряжения, которые возникают на двойниковых границах наночастицы, могут быть более равномерно распределены в структуре в случае удаления шести атомов из кристаллического ядра (рис. 3c) наночастицы и появления трех каналов, перпендикулярных тройной оси.

В симплицально-модульном дизайне наночастиц ГП-металлов используются симплексы, характерные для кристаллического строения, поэтому на локальном уровне кластер имеет схожее окружение и энергию, близкую к минимуму свободной энергии.

Дизайн кластеров сложных соединений

В [19] приведены масс-спектрометрические данные о числе молекул в стабильных кластерах из молекул C_{60} , на которых проявлена “тонкая структура” распределения максимумов интенсивности. Магический ряд, составленный из чисел молекул C_{60} в стабильных кластерах [19] содержит члены: 13, 19, 23, 27, 31, 35, 39, 43, 46, 49, 55, 58, 61, 64, 67, 70, 73, 76 и 79 молекул. Н.А. Бульенков [13], используя метод симплицально-модульного дизайна, предложил эволюционную модель роста для этого ряда кластеров, позволившую объяснить смену алгоритма роста стабильных кластеров на начальной стадии. На первой стадии реализуется алгоритм присоединения по четыре молекулы (в ряду от 19 до 43 молекул), что проявлено в максимумах интенсивности масс-спектрометров, который затем изменяется на алгоритм присоединения по три молекулы (в ряду от 43 до 79 молекул) в стабильных кластерах из молекул C_{60} . На рис. 4d показано, что для кластера из 19 молекул с морфологией октаэдра (рис. 4c) его дальнейший рост можно моделировать присоединением восьми октаэдров (соответствует присоединению трех молекул) в соответствующие позиции на гранях наночастицы из 19 молекул. Такой алгоритм присоединения, по-видимому,

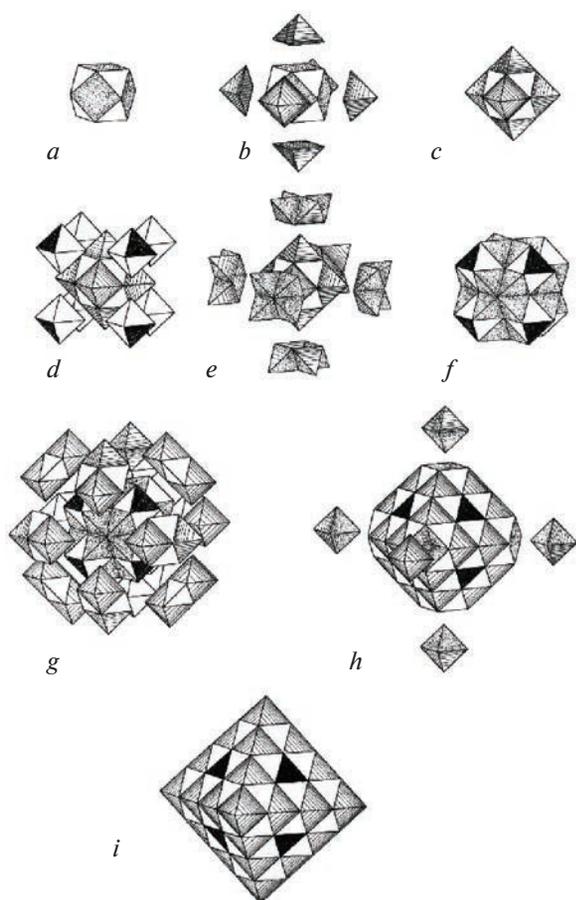


Рис. 4. Симплициально-модульный дизайн кластера из фуллеренов C_{60} . Ядро кластера в форме кубооктаэдра (a), присоединение шести полуоктаэдров (b, c), две возможные ветви эволюции кластера: присоединением октаэдров (d) и присоединением четверок симплексов (e, f), которое регистрируется в масс-спектрометрии. Завершение эволюции кластера присоединением троек атомов, представленных в полиэдрическом виде (g) и шести- и октаэдров (i).

энергетически не выгоден, и Природа “выбирает” вариант последовательного присоединения “четверок” из симплексов по вершинам октаэдра (рис. 4e), что приводит к очередному стабильному кластеру (рис. 4f). Дальнейшее присоединение “троек” в полиэдрическом представлении показано на рис. 4g и в окончательном виде на рис. 4h. Формирование ряда стабильных кластеров завершается присоединением шести октаэдрических симплексов (рис. 4h), что приводит к кластеру с октаэдрическим габитусом из 85 молекул C_{60} (рис. 4i).

В [20] приведены данные о кластере $Pd_{145}(CO_x)(PEt_3)_{30}$, который был закристаллизован, и для него с помощью рентгеновского метода определены координаты атомов. Авторы статьи для объяснения самоорганизации металлического ядра этого кластера из атомов палладия предложили модель трехоболочечного строения на основе вложенных правильных многогранников. Н.А. Бульенков,

используя метод симплициально-модульного дизайна, нашел альтернативное решение, которое демонстрирует еще одну возможную эволюцию кластеров нового ряда для ГЦК-металлов (13, 43, 55, 115, 145, 157, 217, 229, 309 атомов), отличного от ряда Кини (13, 55, 147, 309, 561, ...) (рис. 5).

Следует отметить, что при сохранении общей икосаэдрической симметрии эволюционные ряды этих кластеров отличаются по алгоритмам дизайна. Например, второй член ряда кластеров при симплициально-модульном дизайне получается размещением на 20 гранях икосаэдра 20 октаэдров, в этом случае число атомов ($13 + 3 \times 20/2 = 43$). На следующем шаге, двойникой бинарной операцией (плоскость симметрии m) модули D_{5h} вдоль 12 радиальных направлений икосаэдра получим кластер из 55 атомов ($43 + 1 \times 12 = 55$) (икосаэдр Маккея, рис. 5c). Поскольку для симплициально-модульного дизайна выбраны два “строительных блока” – октаэдр и модуль D_{5h} , то для 55-атомного кластера появляется точка “ветвления” – два “пути” дальнейшей эволюции кластера. В случае ветви кластеров ряда Кини дизайн осуществляется двойникованием бинарной операцией (плоскость симметрии m) модулей D_{5h} (вершина модуля указана на рис. 5c стрелкой и таких модулей 12) вдоль радиальных направлений икосаэдра с последующим заполнением секторов октаэдрами по мотиву ГЦК-упаковки. Если на грани икосаэдра Маккея поместить октаэдры, а затем во всех зазорах “оболочки” из октаэдров с помощью операции двойникования (m) разместить октаэдры (одна из соответствующих позиций октаэдра указана стрелкой на рис. 5d), то получим завершённый 145-атомный кластер. При этом различие в числе атомов на этой стадии дизайна (145 атомов) отличается менее чем на 2% от члена ряда Кини (147 атомов). Строение же нового ряда кластеров на локальном уровне иное. Н.А. Бульенков называл это обстоятельство “чувствительностью” метода симплициально-модульного дизайна. Следует отметить простоту расчета числа атомов на каждой стадии эволюции кластеров, поскольку в основе (ядро кластера) лежит икосаэдр (12 вершин, 20 граней и 30 ребер, рис. 5a):

$$13 \text{ (рис. 5a)} + 3 \times 20/2 = 43 \text{ (рис. 5b)} + 1 \times 12 = 55 \text{ (рис. 5c)} + 3 \times 20 = 115 \text{ (рис. 5d)} + 1 \times 30 = 145 \text{ (рис. 5e)} + 1 \times 12 = 157 \text{ (рис. 5f)} + 5 \times 12 = 217 \text{ (рис. 5g)} + 1 \times 12 = 229 \text{ (рис. 5h)} + (3 + 1) \times 20 = 309 \text{ (рис. 5k)}.$$

Эти примеры показывают удивительную способность Н.А. Бульенкова за деталями видеть целое – системную самоорганизацию материи на основании законов симметрии. Использование операций двойникования кристаллических симплексов и модулей, сохраняющих в своей структуре локальный порядок твердого тела, позволило моделировать и

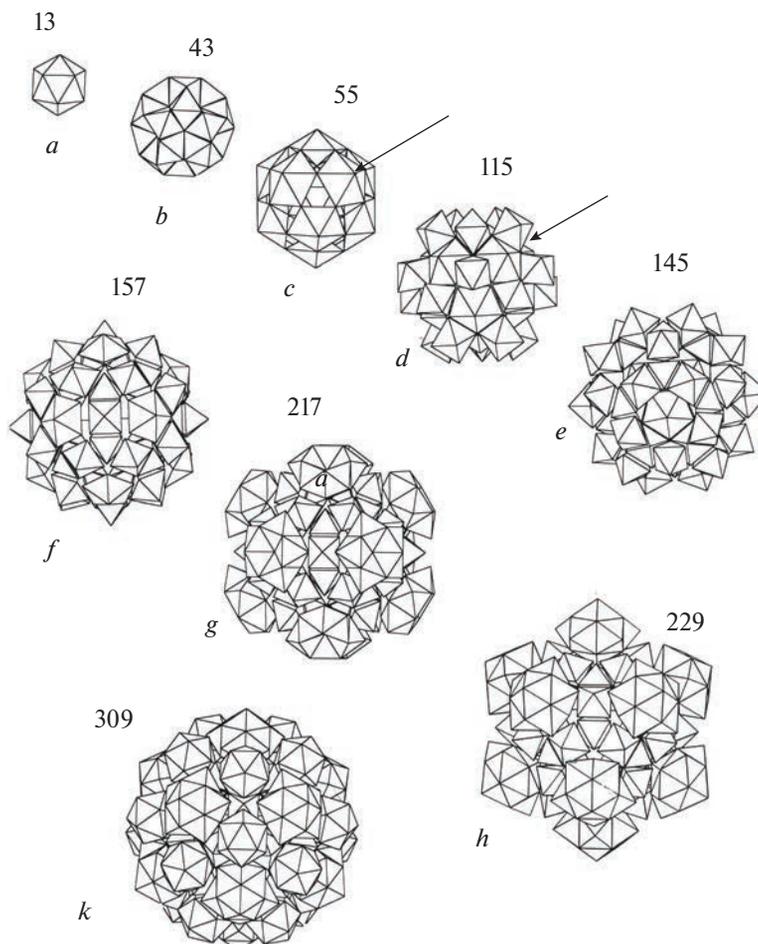


Рис. 5. Симплициально-модульный дизайн металлического ядра кластера $\text{Pd}_{145}(\text{CO}_x)(\text{PEt}_3)_{30}$ (*a–e*). Возможная дальнейшая эволюция кластера из 145 атомов (*f–k*). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна. Стрелкой (*c*) указано одно из двенадцати направлений двойникования модулей D_{5h} , которое при дальнейшем заполнении секторов октаэдрами приведет к ряду кластеров Кини. Стрелкой (*d*) указано место присоединения октаэдра, в этом случае можно сформировать ветвь кластеров, членом которой является металлическое ядро кластера $\text{Pd}_{145}(\text{CO}_x)(\text{PEt}_3)_{30}$ (*e*). Числами указано количество атомов на очередной стадии дизайна.

предсказывать ветви возможной эволюции наночастиц при сохранении симметрии ядра кластера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В своих научных поисках Н.А. Бульенков придавал большое значение методологическому и философскому обоснованию как уже используемых в науке категорий, так и предложенных им самим — кристаллический модуль, самоорганизация, симплициально-модульный дизайн и ряд других [21, 22]. Для него одной из ключевых категорий была категория пропенсивности, введенная в науку К. Поппером [23], которую в первом приближении можно трактовать как пространство возможностей в эволюции системы. Н.А. Бульенков подчеркивал, что, если правильно выбраны основы моделирования, например, “строительные блоки-модули”, то даже на основе косвенных экспериментальных данных можно сделать важные фундаментальные выводы о строе-

нии (структуре) и возможных “путях” самоорганизации материи на разных иерархических уровнях.

Одним из фундаментальных достижений Н.А. Бульенкова является создание трех ветвей обобщенной кристаллографии — основы для решения многих теоретических проблем современного материаловедения: мозаики Пенроуза, квазикристаллы, кластеры, структуры связанной воды [24]. Следующим поколениям исследователей предстоит кропотливая и длительная работа по осмыслению огромного теоретического наследия Н.А. Бульенкова, развитию его идей и подходов в самых разных областях естествознания.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Компьютерная реализация симплициально-модульного дизайна

Симплициально-модульный дизайн предполагает применение операций симметрии не к от-

дельным атомам, а к группам атомов, собранных в полиэдры. Для модульного дизайна простого координатного описания недостаточно, поскольку структура моделируется на основе группы атомов (симплексов или модулей структуры), при этом атомы структуры могут располагаться в вершинах, на ребрах или гранях соответствующих многогранников (модулей структуры). Модульная сборка структуры кластера состоит в нахождении алгоритмов, по которым размножается отдельный модуль или симплекс. Соседние модули (симплексы) связаны бинарными операциями симметрии $(\bar{1}, m, 2)$. Чтобы решить задачу модульного дизайна структуры кластеров из модулей (симплексов) методами компьютерной математики, необходимо использовать *однородные координаты* [25, 26].

В системе однородных координат для представления точек и векторов трехмерного пространства используются четырехмерные матрицы-столбцы. В системе координат, заданной набором параметров (v_1, v_2, v_3, P_0) , любую точку P можно однозначно представить соотношением $P = P_0 + a_1v_1 + a_2v_2 + a_3v_3$.

Если на множестве точек операцию умножения на скаляры 0 и 1 определить следующим образом:

$$\begin{aligned} 0 \times P &= 0, \\ 1 \times P &= P, \end{aligned}$$

то приведенное выше соотношение можно записать в матричной форме с помощью перемножения матриц:

$$P = [a_1 \ a_2 \ a_3 \ 1] \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ P_0 \end{bmatrix}.$$

Вообще говоря, это выражение не является скалярным произведением, так как элементы матрицы разнородны, но в компьютере такое выражение реализуется такой же процедурой, что и скалярное произведение. Четырехмерная матрица-строка в правой части уравнения – это представление в однородных координатах точки P в системе координат, определенной параметрами (v_1, v_2, v_3, P_0) . Точку P можно представить матри-

цей-столбцом $P = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ 1 \end{bmatrix}$.

В той же системе координат любой вектор v можно представить в виде $P = [b_1 \ b_2 \ b_3 \ 0] \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ P_0 \end{bmatrix}$.

Следовательно, вектор v можно представить матрицей-столбцом $a = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ 0 \end{bmatrix}$.

Таким образом, в случае применения операций симметрии к полиэдрам (симплексы и модули) можно воспользоваться однородными координатами, для которых операции над точками и векторами производятся с помощью обычных операций матричной алгебры. При этом для представления двойниковых операций симметрии достаточно определить операции: трансляции, масштабирования и поворота на некоторый угол. Отметим, что в некоторой системе координат любое аффинное преобразование может быть представлено матрицей 4×4

вида $A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Сдвиг (трансляция)

Преобразование сдвига (трансляции) смещает точки в новые позиции в соответствии с заданным вектором смещения $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{d}$. С помощью перемножения матриц сдвиг (трансляция) пред-

ставляется $\mathbf{p}' = \mathbf{T}\mathbf{p}$, где $T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & a_x \\ 0 & 1 & 0 & a_y \\ 0 & 0 & 1 & a_z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Масштабирование

В однородных координатах масштабирование можно выразить матричным уравнением $\mathbf{p}' = \mathbf{S}\mathbf{p}$,

где $S = \begin{bmatrix} b_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Поворот

В матричном виде поворот вокруг оси z на угол θ можно представить матричным уравнением

$$\mathbf{p}' = \mathbf{R}_z \mathbf{p}, \text{ где } R_z(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \text{ Аналогично}$$

но можно сформировать матрицы поворота вокруг осей x и y :

$$R_x(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$R_y(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Следовательно, любое сложное преобразование модуля можно представить как суперпозицию базовых преобразований, которые были рассмотрены выше. Например, поворот вокруг произвольной оси, проходящей через геометрический центр модуля \mathbf{p}_0 можно получить перемножением трансляций и поворотов:

$$\mathbf{M} = \mathbf{T}(\mathbf{p}_0) \mathbf{R}_x(-\theta_x) \mathbf{R}_y(-\theta_y) \mathbf{R}_z(\theta_z) \mathbf{R}_y(\theta_y) \mathbf{R}_x(\theta_x) \mathbf{T}(-\mathbf{p}_0).$$

Последовательность выполнения преобразований справа налево.

Таким образом, применение однородных координат в модульном дизайне позволяет проводить преобразование координат групп атомов (модулей) и получать объекты с регулярной аперидической структурой. Поскольку модульный дизайн аперидических структур приводит к появлению зазоров в структуре, необходимо после сборки структуры их устранить. Это приводит к удлинению связей и локальным неравновесным напряжениям, для релаксации которых можно использовать, например, трехчастичный потенциал как в методе молекулярной механики [27]. В этом случае необходимо рассчитать таблицу связности между атомами в кластере и провести геометрическую оптимизацию структуры кластера, после которой внутреннее строение кластера и внешняя форма становятся более симметричными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jonathan P.K. Doye and Lars Meyer* // Phys. Rev. Lett. 2005. № 95. P. 063401.
2. *Бульенков Н.А.* // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика тв. тела. 1998. Вып. 1. С. 19.
3. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. № 4. P. 1010.
4. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. London: Oxford University Press, 1940. P. 470.
5. *Tytik D.L.* // Crystallography Reports. 2008. V. 53. № 6. P. 915.
6. *Tytik D.L.* // J. Struct. Chem. 2008. V. 49. № 5. P. 865.
7. *Chini P.* // Gazzetta Chimica Italiana. 1979. № 109. P. 225.
8. *Teo B.K., Sloane N.J.A.* // Inorg. Chem. 1985. № 24. P. 4545.
9. *de Heer W.A.* // Rev. Modern Physics. 1993. V. 65. № 3. P. 611.
10. *Knight W.D., Clemenger K., deHeer W.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 24. P. 2141.
11. *Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И., Галулин Р.В.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 19.
12. *Бульенков Н.А., Тытик Д.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 1. С. 1.
13. *Бульенков Н.А., Тытик Д.Л.* / В сб. научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции "Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем". М., 2003. С. 36.
14. *Kuzmin V.I., Tytik D.L., Belashchenko D.K. et al.* // Colloid J. 2008. V. 70. № 3. С. 284.
15. *Tytik D.L.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 2. С. 187.
16. *Vargaftik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolarov I.P. et al.* // J. Mol. Catalysis. 1989. № 53. P. 315.
17. *Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С.* Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. СПб.: Политехника, 2004. 214 с.
18. *Coulson C.A.* Valence. L.: Oxford University Press. 1961. 338 p.
19. *Martin T.P.* // Solid State Ionics. 2000. № 131. P. 3.
20. *Tran N.T., Powell D.R., Dahl L.F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. № 39. P. 4121.
21. *Бульенков Н.А.* Нанотехнологии и смена типов рациональности. Институт философии РАН. М., 2005. С. 223–254.
22. *Бульенков Н.А.* // Современные проблемы физической химии. М.: Научное издание РАН и ИФХ, 2005. С. 71–93.
23. *Popper K.* Unended Quest: An Intellectual Autobiography. L.: Routledge, 2002. 328 p.
24. *Bullienkov N.A.* Three Possible Branches of Determinate Modular Generalization of Crystallography / Fields Institute Monographs. V. 10. Quasicrystals and Discrete Geometry. J. Patera, Editor. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1998. P. 67–134.
25. *Никулин Е.А.* Компьютерная геометрия и алгоритмы машинной графики. СПб.: БХВ-Петербург, 2003. 550 с.
26. *Preparata F.P., Shamos M.I.* Computational Geometry: An Introduction. N.Y.—Berlin—Heidelberg—Tokyo: Springer-Verlag, 1985. 398 p.
27. *Vinter J.G., Davis A., Saunders M.R.* // J. Computer-Aided Molecular Design. 1987. № 1. P. 31.