

УДК 548.1

**ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ
СЕРЫ (S₈)_x В КОМПЬЮТЕРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

© 2011 В.Г. Рау*, К.В. Скворцов, К.А. Потехин, А.В. Малеев

*Владимирский государственный гуманитарный университет**Статья поступила 15 июля 2010 г.*

Предлагается вариант компьютерного наноскопа, который позволяет провести для монокристаллов с известной атомной структурой детальный анализ поверхностных координационных связей, образующихся на нанометровых зародышах вследствие межмолекулярного взаимодействия. Дается анализ различных этапов исследования ромбической и моноклинной серы от атомно-молекулярной структуры на первом этапе к модельным упаковочным полиэдрам роста на конечном этапе. Приводятся результаты расчета координационных числовых последовательностей, выявленных в компьютерном эксперименте при заполнении координационных сфер молекулами S₈ с образованием достаточно крупных молекулярных кластеров, имеющих размеры порядка десятка нанометров и более.

Ключевые слова: разбиения Вороного—Дирихле, послойно-секториальный рост, молекулярные кластеры, наноструктуры, координационные сферы.

ВВЕДЕНИЕ

Современное представление о нанотехнологиях, как это отмечается в открытой печати, в первую очередь, ассоциируется с такими областями, как нанoeлектроника, создание элементов для электромеханических наносистем и радиосистем, создание композитных материалов, а также получение разнообразных наноструктур (нанокластеров, монокристаллов, нанотрубок). В то же время многие авторы сходятся на том, что современные исследования в области нанотехнологий все чаще требуют дополнения физического эксперимента компьютерным моделированием атомно-молекулярной структуры, процесса самосборки и даже эволюции нанообъекта, основанным на фундаментальных физико-химических законах. Моделирование дает исследователю возможность проследить и понять, какие именно основные факторы обуславливают те или иные особенности поведения системы.

Проводя параллель с историей развития структурного анализа на атомном уровне, отметим, что, несмотря на огромную информацию, содержащуюся в различных банках, продолжается успешное использование компьютерных методов для генерации "виртуальных" кристаллических структур [1]. Это связано с поиском фундаментальных закономерностей структурообразования и прогнозированием свойств, необходимых для развития технологий.

Среди отмеченных выше областей использования структурной информации о нанообъектах различной природы важной задачей компьютерного моделирования является поиск структурных особенностей этих объектов. К числу таких особенностей наноматериалов следует отнести кластеры, молекулярные цепи, молекулярные слои и пространственные молекулярные каркасы. Компьютерное моделирование сборки нанокластеров, таким образом, является насущной проблемой нанотехнологий.

* E-mail: vgrau@mail.ru

Вариант простейшего компьютерного наноскопа, предложенный нами ранее на основе математической модели послойного роста графа [2], уже позволял получать в компьютерном эксперименте не только формы роста упаковочных полиэдров, но и выявлять числовые закономерности процесса [3, 4]. Результаты использования этого наноскопа для моделирования роста структуры NaCl представлены в работе [3].

В данной работе, с целью совершенствования методики применения компьютерного наноскопа, приведены этапы исследования структур ромбической и моноклинной серы: от анализа молекулярной упаковки структуры на первом этапе к модельным упаковочным полиэдрам роста на конечном этапе.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР МОНОКЛИННОЙ И РОМБИЧЕСКОЙ СЕРЫ S₈

Из Кембриджской базы структурных данных [5] моноклинная кристаллическая модификация молекулярной серы S₈ (реф. код FURHUV01) [6] описывается структурным классом $P2_1/c$, $Z = 4(2,2)$, т.е. в ячейке имеются две кристаллографически независимые молекулы (назовем их условно W (White) и B (Black)). Молекулы W занимают частные позиции на осях второго порядка, для которых $x = 0$. Молекулы B также занимают частные позиции, но на других осях второго порядка, для которых $x = 1/2$ (рис. 1, а).

Учитывая, что для W базисной молекулы координата y_c ее геометрического центра близка к единице, а, соответственно, все молекулы W будут иметь относительные координаты y , близкие к целым числам, можно сделать вывод о том, что в кристаллической структуре имеются геометрические слои, состоящие исключительно из молекул W. Слои ориентированы параллельно координатной плоскости xOz и состоят из молекулярных столбов, в свою очередь ориентированных вдоль кристаллографической оси c (см. рис. 1, б).

Аналогично молекулы B объединяются в B-слои, которые также ориентированы параллельно координатной плоскости xOz , но сдвинуты вдоль оси y на половину трансляции. Таким образом, моноклинную кристаллическую модификацию молекулярной серы S₈ можно рассматривать как двухслойную упаковку молекул, т.е. состоящую из чередующихся W и B слоев, ориентированных параллельно координатной плоскости xOz .

Теперь рассмотрим особенности взаимного расположения молекул S₈ в ромбической модификации (реф. код FURHUV). Структурный класс $Fddd$, $Z = 16(2)$ [7]. В отличие от моноклинной модификации, где имелись две системы кристаллографически независимых молекул (W, B), в ромбической модификации все молекулы кристаллографически эквивалентны. Они располагаются на поворотных осях второго порядка, ориентированных вдоль кристаллической оси c . Точно так же, как и в моноклинной модификации, все молекулы S₈ ромбической модификации объединяются в столбы за счет межмолекулярного взаимодействия. Но если в моноклинной модификации столбы (и W, и B) ориентированы параллельно друг другу, то в ромби-

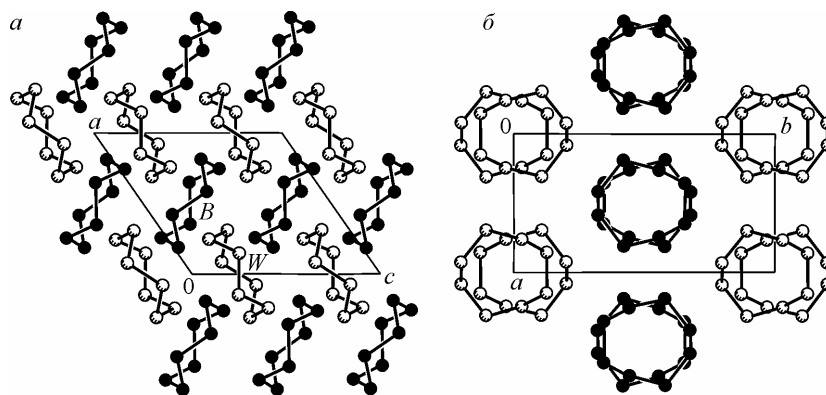
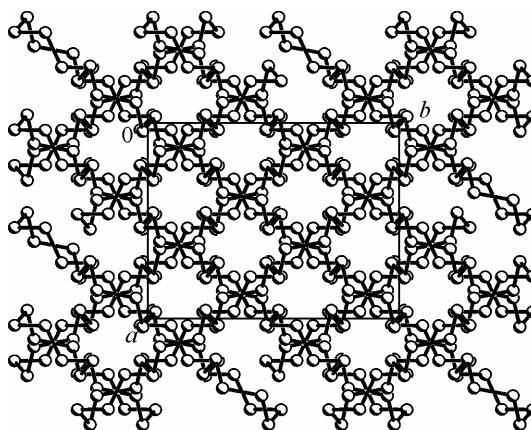


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры моноклинной серы S₈ вдоль оси b (а) и оси c (б). Базисные молекулы обозначены буквами W и B

Рис. 2. Проекция кристаллической структуры ромбической серы S₈ вдоль оси *c*



ческой модификации они параллельны друг другу только в пределах условно выбранных четных или нечетных молекулярных слоев.

Следовательно, ромбическая модификация кристаллической серы S₈ представляет собой не двухслойную (как в моноклинной модификации), а четырехслойную упаковку (рис. 2).

С целью получения из структурных данных объективной информации о возможных устойчивых наноклстерах воспользуемся хорошо зарекомендовавшим себя методом построения разбиения кристаллического пространства на области Вороного—Дирихле, принадлежащие каждой молекуле, т.е. на так называемые молекулярные полиэдры Дирихле [8].

ПОСТРОЕНИЕ РАЗБИЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА МОЛЕКУЛ S₈ НА ПОЛИЭДРЫ ДИРИХЛЕ

Анализ разбиений Дирихле позволил по рецептам [8] определить площади граничных поверхностей (ГП) полиэдров Дирихле молекул S₈. В [8] высказывается обоснованное предположение о существовании корреляции между энергией парного межмолекулярного взаимодействия для двух молекул в кристалле и величиной площади, соответствующей ГП полиэдра Дирихле. Количество ГП, площади которых превышают ~2 % от общей площади поверхности молекулярного полиэдра, по мнению авторов [8, 9], можно рассматривать как координационное число молекулы, т.е. как количество молекул в первой координационной сфере.

По результатам проведенных нами расчетов составлена таблица, в которой представлены характеристики граничных поверхностей полиэдров Дирихле моноклинной серы S₈ для моле-

Характеристики граничных поверхностей упаковочных полиэдров молекул* моноклинной серы S₈

Базисная молекула	Соседняя молекула	Преобразование симметрии соседней молекулы	Площадь ГП, Å ²	Площадь ГП, %
W	W	$-x, -y, -z; -x, -y, -z+1$	37,8	17,8
	W	$-x-1, -y, -z; -x+1, -y, -z+1$	17,1	8,0
	B	$x, y, z; x-1, y, z$	14,2	6,7
	B	$-x, -y-1, -z; -x+1, -y-1, -z+1$	13,4	6,3
	B	$-x, -y, -z; -x+1, -y, -z+1$	8,9	4,2
	B	$x, y+1, z; x-1, y+1, z$	7,5	3,5
	W	$x-1, y, z; x+1, y, z$	7,5	3,5
B	B	$-x+1, -y-1, -z; -x+1, -y-1, -z+1$	36,7	17,3
	B	$-x, -y-1, -z; -x+2, -y-1, -z+1$	16,1	7,6
	W	$x, y, z; x+1, y, z$	14,2	6,7
	W	$-x, -y-1, -z; -x+1, -y-1, -z+1$	13,4	6,3
	B	$x-1, y, z-1; x+1, y, z+1$	9,4	4,4
	W	$-x, -y, -z; -x+1, -y, -z+1$	8,9	4,2
	W	$x, y-1, z; x+1, y-1, z$	7,5	3,5

* Координаты атомов изменены на вектор (0,-1,0) по сравнению с координатами структуры FURHUV01 из банка структурных данных.

кул W и B типов. В первую координационную сферу молекулы W входят три W и четыре B независимые молекулы, а для B — три B и четыре W. Тогда в случае моноклинной серы получаем, что каждая из независимых молекул W и B типа имеет топологически одинаковое окружение, характеризуемое координационным числом 14.

Отметим, что наибольшую площадь имеет ГП молекулярного полиэдра Дирихле, которая соответствует границе между базисной молекулой (либо W, либо B типа) и ей инвертированной. Именно это взаимодействие приводит к образованию молекулярных столбов, описанных выше.

Аналогичный анализ, проведенный для структуры ромбической модификации серы S₈, позволил выделить координационное число (соответствующее числу граничных поверхностей), равное 13.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО НАНОСКОПА

В компьютерную программу расчета молекулярных координаций, в соответствии с опубликованной ранее работой [9], вводятся координационные числа соседей и "граф соседства". За начальную (затравочную) принимается любая молекула, находящаяся в ячейке, так как доказана теорема [10] о том, что предельная форма упаковочного многогранника роста не зависит от выбора начальной молекулы или группы молекул в ячейке. Тем не менее на начальной стадии расчетов координация зародыша может зависеть от выбора начальной точки (молекулы).

Используя послойно-секториальный алгоритм роста графа соседства, идеология которого изложена в работах [2, 10, 11], определяем первое окружение затравки, затем второе и т.д. Образовавшаяся на каждом этапе структура представляет собой нанообъект, который можно анализировать отдельно с помощью подходящей для этого программы расчета энергии взаимодействия каждой пары соседей в структуре кластера. Мы на данной стадии анализа уже выбрали геометрический вариант оценки величины связи по размерам площадей соприкосновения [8].

Если в качестве "затравки" роста моноклинной модификации серы выбрать базисную молекулу W типа, то последовательность заполнения координационных сфер будет выглядеть следующим образом: 14, 54, 124, 222, 348 и т.д. Начиная со второй координационной сферы эту последовательность можно описать формулой $X_n = 14n^2 - 2$, где n — номер координационной сферы, а X_n — количество молекул на n -й сфере. Если в качестве "затравки" для роста выбрать молекулу B типа, то получим ту же самую последовательность, а значит, и тот же закон распределения молекул по координационным сферам.

Для ромбической модификации аналогичные шаги приводят к следующим результатам: числовая последовательность: 13, 52, 119, 210, 327, Устойчивый рост начинается с третьей координационной сферы и подчиняется закономерности $X_n = 13n^2 + 2$.

Первые несколько шагов послойного роста для структур моноклинной и ромбической серы представлены на рис. 3. Крайние справа многогранники в каждом варианте представляют собой предельные упаковочные полиэдры роста.

При анализе межмолекулярных взаимодействий каждой граничной поверхности полиэдра Дирихле поставим в соответствие отрезок (ребро графа соседства), соединяющий геометрические центры взаимодействующих молекул, например, базисной и каждой из молекул первой координационной сферы (рис. 4, а). Тогда молекулу, из геометрического центра которой выходят указанные отрезки, можно рассматривать как источник силового поля, а геометрические центры молекул, в которых заканчиваются отрезки, — как вакантные места для молекул очередной координационной сферы. Таким образом, всякая точка, до которой дошел процесс роста, становится новым источником этого процесса.

Для первой координационной сферы источником силового поля является только одна базисная молекула. Для второй координационной сферы этими источниками являются все 14 молекул первой координационной сферы. Во второй координационной сфере уже 54 вакантных места (см. рис. 4, б). Отметим, что вакантные места для молекул второй координационной сферы отличаются от вакантных мест для молекул первой координационной сферы. В каждом ва-

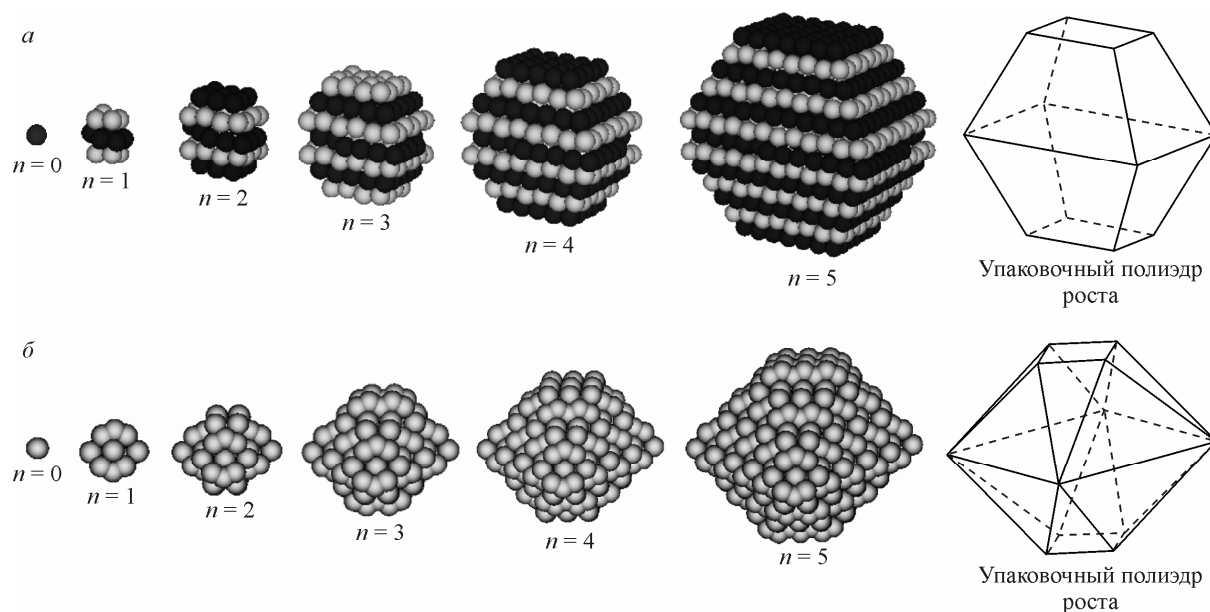


Рис. 3. Последовательность заполнения молекулами координационных сфер моноклинной (а) и ромбической (б) серы

кантном месте для молекул первой координационной сферы заканчивается только по одному отрезку (см. рис. 4, а), в то время как в каждом вакантном месте для молекул, принадлежащих второй и далее координационным сферам, заканчивается как один, так и более отрезков — координационных связей (см. рис. 4, б). Следовательно, молекулы, начиная со второй координационной сферы, могут взаимодействовать не только с одной молекулой из предыдущей координационной сферы, а с двумя и более. Как видно из рис. 3, уже вторая и третья координационные сферы представляют собой крупные молекулярные кластеры (15S₈) и (69S₈), имеющие размеры ~10 и ~50 нм соответственно. Эти кластеры, с сохранением их топологии, по-видимому, могут существовать как самостоятельные наноструктуры, так как на их основе строятся реальные кристаллические зародыши роста, которые вряд ли могут возникнуть на неустойчивом центре роста.

Таким образом, на основе анализа строения конкретных реальных молекулярных структур и на использовании алгоритмов послойно-секториального роста зародышей кристаллов рассмотрена возможность априорного исследования соответствующих нанокластеров. С этой целью создан комплекс компьютерных программ, названный "молекулярный компьютерный наноскоп", который позволяет кроме количественного описания координационных сфер выполнять их более детальный анализ. Комплекс апробирован на двух кристаллических модификациях (моноклинной и ромбической) серы S₈. Предложенная методика получения в компьютерном эксперименте виртуальных наноструктур может быть положена в основу прогнозирования результатов реальных нанотехнологических процессов. В простейшем случае знание геометрии поверхностных связей наноструктуры позволит использовать ее для диагностики работы атомно-силового микроскопа, так как вид рисунка поверхности, полученного с помощью реального микро-

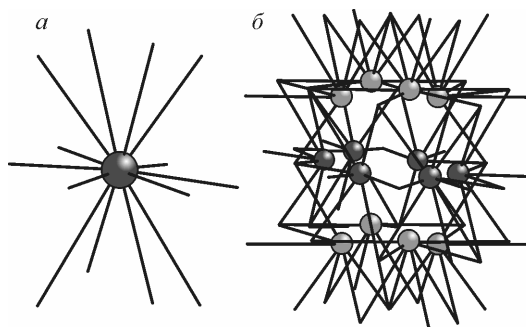


Рис. 4. Первая (а) и вторая (б) координационные сферы наноструктуры моноклинной серы S₈

скопа, должен будет соответствовать рассчитанным в компьютерном наноскопе геометрическим параметрам этой структуры. Можно прогнозировать результаты взаимодействия различных молекул с поверхностью наноструктуры и наноструктуры с наноструктурой из другого вещества, контролировать эпитаксиальный рост, составляющий технологическую основу современной наноэлектроники [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00576).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 5. – С. 788.
2. Рау В.Г., Журавлев В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В. // Кристаллография. – 2002. – **47**, № 5. – С. 793.
3. Rau V.G., Pugaev A.A., Rau T.F., Maleev A.V. // Cryst. Rep. – 2009. – **54**, N 7. – P. 1128.
4. Рау В.Г., Пугаев А.А., Рау Т.Ф. // Кристаллография. – 2006. – **51**, № 1. – С. 8.
5. Cambridge Structural Database. Version 5.29. University of Cambridge, UK.
6. Gallacher A.C., Pinkerton A.A. // Acta Cryst. C. – 1993. – **49**. – P. 125.
7. Rettig S.J., Trotter J. // Acta Cryst. C. – 1987. – **43**. – P. 2260.
8. Fiscer W., Koch E. // Z. Krist. – 1979. – **150**. – S. 245.
9. Панов В.Н., Гончаров А.В., Потехин К.А. // Кристаллография. – 1998. – **43**, № 6. – С. 1065.
10. Журавлев В.Г. // Алгебра и анализ. – 2001. – **13**, № 2. – С. 69.
11. Рау В.Г., Пугаев А.А., Рау Т.Ф., Малеев А.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, Прилож. – С. S12 – S17.
12. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004.