

УДК 548.11

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КООПЕРАТИВНОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ
В СИММЕТРИЧНЫХ СИСТЕМАХ**

© 2009 Д.Л. Тытик*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва**Статья поступила 21 октября 2008 г.*

С каждой кристаллографической группой связано конечное множество конических сечений в случае плоских групп и поверхностей второго порядка в случае пространственных групп. На этой основе предложен геометрический метод моделирования и изучения кооперативной подвижности атомов в симметричных системах, который продемонстрирован на примере 21-атомного кластера (точечная группа симметрии $T-23$). Метод предполагает построение многообразия правильных систем точек, которое интерпретируется как последовательные стадии кооперативного движения атомов 21-атомного кластера, при сохранении внутренних координат структуры (длины связей, валентные углы) в узком диапазоне значений.

Ключевые слова: области симметрии, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Для развития теоретических основ нанотехнологии необходимы адекватные методы моделирования процессов структурообразования в нанометровом диапазоне размеров частиц. При анализе и решении общей физической задачи моделирования взаимодействия в системе многих частиц чрезвычайно полезно привлечение структурных методов, которые помогают выявить геометрические особенности во взаимном расположении атомов. В связи с этим получили распространение методы дизайна структур, используемые во многих современных технологиях (фармакология, биотехнология) [1]. Важными проблемами в теории твердого состояния остаются процессы самоорганизации вещества (от уровня отдельных атомов и кластеров до масштабов кристаллитов), которые часто сопровождаются кооперативным движением групп атомов. Численные методы (молекулярная динамика и метод Монте-Карло) позволяют рассчитать важные термодинамические характеристики твердого тела, но их возможностей недостаточно для моделирования процессов самоорганизации. Это связано во многом с тем, что используемые потенциальные функции могут давать для разных конфигураций близкие значения энергии, поэтому при моделировании процесса роста, например, кластеров с магическими числами атомов, возникает неоднозначность в определении наиболее выгодных позиций присоединения атомов. В то же время использование геометрического метода моделирования (модульный дизайн) позволило обойти проблему многочастичного взаимодействия и получить структурные модели магических кластеров [2].

Таким образом, при рассмотрении структурных процессов в веществе представляется целесообразным наряду с построением физических моделей использовать геометрические модели. В этом случае для оценки энергетики структур можно использовать значения, которые дает потенциал в приближении ковалентных связей. Этот потенциал учитывает локальное окружение атомов через внутренние координаты (длина связи, валентный и торсионный углы), а также упругие свойства связей.

* E-mail: lmm@phychе.ac.ru

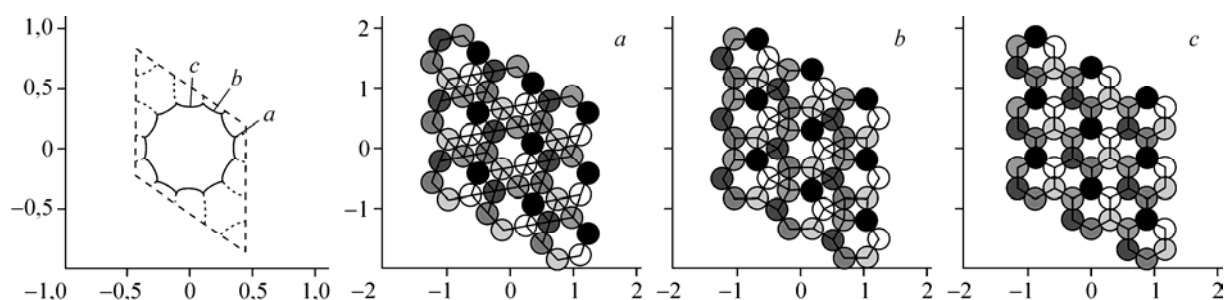


Рис. 1. Фундаментальная область плоской группы $p6$ с границами областей симметрии. Буквами a, b, c обозначены точки, групповое преобразование которых соответствует стадиям кооперативного перехода, конфигурации a, b, c (показаны несколько ячеек)

В статье рассматривается геометрический метод анализа кооперативной подвижности атомов в симметричных системах, основанный на понятии областей симметрии элементов симметрии кристаллической группы, введенном П. Ниггли [3, 4]. По определению внутри области симметрии какого-нибудь элемента симметрии точки, эквивалентные в отношении этого последнего элемента, находятся на более близких расстояниях друг от друга, чем от всех других эквивалентных точек. При заданной метрике можно построить все области симметрии, принадлежащие к группе симметрии. Совокупность этих областей должна охватывать все пространство, занимаемое точечными положениями.

С развитием методов компьютерной геометрии появилась возможность систематического исследования границ областей симметрии точечных, плоских и пространственных групп симметрии и оказалось, что они могут сыграть определенную роль при изучении взаиморасположения правильных систем точек в группе. Важный результат П. Ниггли состоит в том, что он показал связь дискретной кристаллографической группы с конечным множеством конических сечений в случае плоских групп и поверхностей второго порядка в случае пространственных групп (границы областей симметрии). Если выбрать точку общего положения и размножить ее парой элементов симметрии кристаллографической группы, то можно получить уравнение, определяющее границу областей симметрии для выбранной пары элементов. На этой основе методами компьютерной геометрии были получены области симметрии 17 кристаллографических плоских групп [5], границы которых использованы для построения многообразия правильных систем точек. В плоской группе многообразие может быть получено размножением последовательности точек, принадлежащих границам областей симметрии элементами симметрии группы. Элементы многообразия интерпретируются как последовательные стадии движения правильных систем точек. Графическое изображение элементов многообразия, соответствующих нескольким точкам границ областей симметрии для плоской группы $p6$, показано на рис. 1.

В статье рассмотрена перспектива использования границ областей симметрии для геометрического моделирования подвижности атомов в симметричных системах (на примере 21-атомного кластера с точечной группой $T-23$). Приведен метод геометрического моделирования кооперативной подвижности атомов, который основан на построении многообразия конфигураций кластера. Многообразие конфигураций получается размножением последовательных точек некоторой кривой в фундаментальной области элементами симметрии точечной группы $T-23$. Полученное многообразие предложено в качестве геометрической модели кооперативного движения атомов в 21-атомном кластере с тетраэдрической координацией атомов.

ОБЪЕКТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Движение эквивалентных точек в симметричной системе. В симметричных системах (молекулы, кластеры, твердое тело), подчиняющихся какой-либо точечной или пространственной группе, симметрично-эквивалентные атомы описываются совокупностью одной и более орбит этой группы. В общем случае любую группу преобразований симметрии G можно счи-

тять состоящей из операторов, каждый из которых действует на множестве A каких-либо конгруэнтных объектов, в нашем случае конечного набора точек (атомов). Выберем в фундаментальной области группы произвольную ориентированную непрерывную кривую длиной L , имеющую начальную и конечную точки. Введем параметризацию, при которой каждой точке кривой соответствует число l , расстояние до этой точки от начала кривой. На числовом отрезке $[a, b]$ определим преобразование $l=f(t)$, где $t \in [a, b]$, при котором любая точка из числового отрезка $[a, b]$ однозначно определяет точку на кривой с координатами $x(t), y(t), z(t)$. Изменение значений параметра t от начала к концу отрезка и наоборот позволяет менять порядок прохождения кривой.

Рассмотрим преобразование $F = G(x(t), y(t), z(t))$ с областью определения $[a, b]$, которое будет состоять в действии всех операторов группы G на координаты последовательных точек кривой и получении многообразия (непрерывной последовательности) орбит A_i группы G . Другими словами, взяв точку кривой в качестве положения базисного атома с координатами x, y, z , остальные координаты атомов получаются по формулам размножения правильной системы точек, содержащимся в Интернациональных таблицах [6].

Определение. Если выбрать порядок прохождения точек кривой в фундаментальной области и к точкам кривой применить непрерывное преобразование F , то получится непрерывная последовательность правильных систем точек (многообразие), которую можно интерпретировать как непрерывную последовательность стадий движения правильных систем точек в трехмерном пространстве.

Точки в симметричной системе могут занимать частные и общие положения, которые характеризуются степенями свободы. Точки с одной степенью свободы могут двигаться в пределах некоторой прямой, с двумя степенями свободы — в пределах некоторой плоскости и точки с тремя степенями свободы могут двигаться по произвольной траектории внутри фундаментальной области. Если в симметричной системе с несколькими орбитами ввести связность как ближайшие расстояния между точками разных орбит, то можно поставить задачу нахождения такого многообразия, на котором преобразование F не нарушает связности между точками разных орбит в процессе взаимного движения точек. Необходимо также потребовать, чтобы при преобразовании F длины связей в симметричной системе изменялись в достаточно узком диапазоне (условие сохранения связности).

Таким образом, общая проблема кооперативного движения атомов в симметричных системах будет рассмотрена со стороны лишь одного аспекта: *геометрическое моделирование движения с помощью применения группового преобразования к точкам некоторой искомой кривой в фундаментальной области группы.* В идеальном случае искомая кривая в фундаментальной области группы должна принадлежать границам областей симметрии.

Выбор объекта. В качестве объекта исследования выбран 21-атомный кластер, атомы которого имеют тетраэдрическую координацию и образуют замкнутую структуру из шестерных циклов. Этот кластер является производным от 27-атомного кластера с точечной симметрией $T-23$ [7] (рис. 2). 27-Атомный кластер как фрагмент структуры четырехмерного икосаэдра (политоп {240}) рассматривался в работе, посвященной моделированию электронных и структурных свойств аморфных полупроводников [8]. Атомы 27-атомного кластера занимают позиции в вершинах правильных тел Платона — двух тетраэдров, икосаэдра, октаэдра — и соединены между собой почти неискаженными связями, образуя жесткую структуру из *твист-ванн*. Удаление 6 атомов в 27-атомном кластере (позиции в вершинах октаэдра) приводит к появлению кооперативной подвижности атомов в 21-атомном кластере при сохранении длин связей в замкнутых шестерных циклах. В этом можно убедиться, собрав модель 21-атомного кластера с тетраэдрическими связями из конструктора химических соединений. Для обнаружения подвижности в 21-атомном кластере необходимо зафиксировать два "атома", находящихся в первой координационной сфере (позиции вершин тетраэдра) и затем осуществить вращение вокруг соответствующих полярных осей 3-го порядка в одну сторону. Существование кооперативной подвижности атомов в кластере позволяет рассмотреть общую задачу геометрического модели-

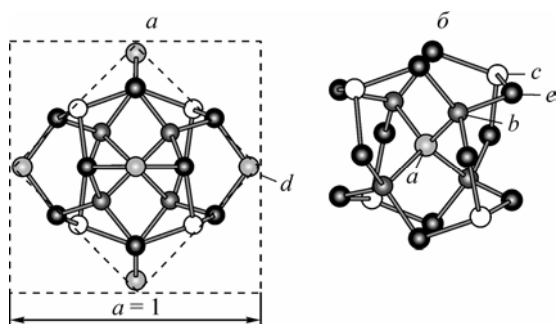


Рис. 2. Структура 27-атомного кластера в кубической установке — *a* и производная от него структура 21-атомного кластера — *б*.

Латинскими буквами указаны кристаллографические положения атомов: *a* — позиция в центре кластера, *b* и *c* — позиции в вершинах самодуальных тетраэдров, *d* — позиции в вершинах октаэдра, *e* — позиции в вершинах икосаэдра

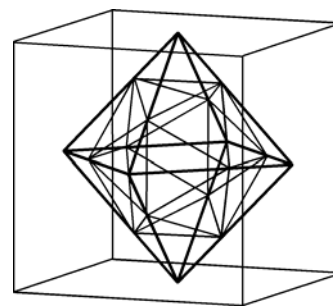


Рис. 3. Взаимная ориентация икосаэдра, октаэдра и куба. Вершины куба определяют кубическую установку 27-атомного кластера, вершины икосаэдра и октаэдра используются для нахождения всех координат атомов в кластере

рования взаимного движения атомов. Но прежде рассмотрим один из способов построения 27-атомного кластера, основанный на использовании геометрических свойств тел Платона.

Структура 27-атомного кластера. Выберем кубическую установку кластера (см. рис. 2, *a*) и поместим первый атом в начало координат центра куба со стороной $a = 2\tau^2$, где $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1,618$ — золотое сечение. Шесть "внешних" атомов кластера размещаются в центрах граней куба и соответствуют вершинам октаэдра с координатами $(\pm\tau^2, 0, 0)$, $(0, \pm\tau^2, 0)$, $(0, 0, \pm\tau^2)$ (рис. 3). Оси симметрии 2-го порядка конструируемого кластера проходят через противоположные вершины октаэдра. В октаэдр вписывается икосаэдр с координатами вершин $(0, \pm\tau, \pm 1)$, $(\pm 1, 0, \pm\tau)$ и $(\pm\tau, \pm 1, 0)$ [9], в вершины икосаэдра помещаются 12 атомов. Вершины вписанного икосаэдра делят ребра октаэдра в отношении 1:τ. Телесные диагонали куба совпадают с полярными осями симметрии 3-го порядка и определяют направления на вершины двух тетраэдров, в которых размещаются атомы кластера. Координаты атомов в вершинах тетраэдров подбираются так, чтобы все атомы 27-атомного кластера были соединены почти не искаженными связями (параметры связей могут отклоняться на 1—3 % от среднего значения). В качестве длины связи между атомами в кластере выберем меньший из двух отрезков, на которые вершина икосаэдра делит ребро октаэдра. Если длина ребра куба равна a , то длина ребра двойственного куба октаэдра равна $\frac{a}{\sqrt{2}}$. Длина связи l вычисляется из уравнения: $\frac{a/\sqrt{2}}{a/\sqrt{2}-l} = \tau$ и равна

$l = \frac{a(\tau-1)}{\sqrt{2}\tau} = \frac{a}{\sqrt{2}\tau^2}$. Атомы первой координационной сферы находятся в вершинах тетраэдра на расстоянии l . Поскольку известны телесная диагональ куба, равная $a\sqrt{3}$, и длина связи l , то из подобия прямоугольных треугольников, имеющих общий острый угол с вершиной в центре куба, определяется координата вершины тетраэдра $z = \frac{a}{\sqrt{6}\tau^2}$. В выбранной кубической установке

вершины тетраэдра занимают частные кристаллографические положения в точечной группе $T-23$ с координатами xxx , $x\bar{x}\bar{x}$, $\bar{x}x\bar{x}$, $\bar{x}\bar{x}x$ (где $x = \frac{a}{\sqrt{6}\tau^2}$) на полярных осях симметрии 3-го порядка. Вторая координационная сфера 27-атомного кластера соответствует вершинам икосаэдра, которые определяют точки общего положения в точечной группе $T-23$. Третья координационная сфера кластера охватывает атомы, находящиеся на телесных диагоналях куба с координатами в τ раз большими, чем координаты первого тетраэдра, соответственно $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$,

$\bar{x}xx$, $x\bar{x}x$, $xx\bar{x}$ (где $x = \frac{a}{\sqrt{6}\tau}$).

Положение	Кратность	Симметрия	Координаты	Связность
<i>a</i>	1	$\bar{4}3m$	1) xxx $x = 0$	1) 2, 3, 4, 5
<i>b</i>	3	3	2) xxx 3) $x\bar{x}\bar{x}$ 4) $\bar{x}x\bar{x}$ 5) $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ $x = 0,1559$	2) 1, 16, 17, 18 3) 1, 19, 20, 21 4) 1, 22, 23, 24 5) 1, 25, 26, 27
<i>c</i>	3	3	6) $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ 7) $\bar{x}xx$ 8) $x\bar{x}x$ 9) $xx\bar{x}$ $x = 0,2523$	6) 21, 23, 25 7) 18, 22, 26 8) 17, 19, 27 9) 16, 20, 24
<i>d</i>	6	2	10) $x00$ 11) $0x0$ 12) $00x$ 13) $\bar{x}00$ 14) $0\bar{x}0$ 15) $00\bar{x}$ $x = 0,5$	10) 16, 19 11) 18, 24 12) 17, 26 13) 22, 25 14) 21, 27 15) 20, 23
<i>e</i>	12	1	16) xyz 17) zxy 18) yzx 19) $x\bar{y}\bar{z}$ 20) $z\bar{x}\bar{y}$ 21) $y\bar{z}\bar{x}$ 22) $\bar{x}y\bar{z}$ 23) $\bar{z}x\bar{y}$ 24) $\bar{y}z\bar{x}$ 25) $\bar{x}\bar{y}z$ 26) $\bar{z}\bar{x}y$ 27) $\bar{y}\bar{z}x$ $x = 0,3090$ $y = 0,1910$ $z = 0$	16) 2, 9, 10 17) 2, 8, 12 18) 2, 7, 11 19) 3, 8, 10 20) 3, 9, 15 21) 3, 6, 14 22) 4, 7, 13 23) 4, 6, 15 24) 4, 9, 11 25) 5, 6, 13 26) 5, 7, 12 27) 5, 8, 14

В таблице для атомов 27-атомного кластера в кубической установке приведена кратность и симметрия всех позиций атомов. Координаты кластера нормированы на длину ребра куба и приведены в долях кубической ячейки. Последняя колонка таблицы для каждой точки (атома) указывает номера ее ближайших соседей (связность).

На рис. 2, *a* показана проекция кластера из 27 атомов в кубической установке. Исключая 6 атомов, находящихся в позициях вершин октаэдра, получим начальную конфигурацию 21-атомного кластера, который в дальнейшем изложении используется в качестве объекта для исследования геометрической модели кооперативной подвижности атомов при сохранении связности шестерных циклов (см. рис. 2, *b*).

Постановка задачи. В 21-атомном кластере структура определяется четырьмя правильными системами точек (орбитами точечной группы $T-23$), длины связей заданы расстояниями между ближайшими соседними точками орбит (см. таблицу). Необходимо найти в фундаментальной области точечной группы $T-23$ такую кривую, что преобразование F точек кривой в многообразии правильных систем точек сохраняет расстояние между точками для всех элементов многообразия. Впоследствии при решении задачи будем полагать, что условие постоянства расстояния между точками не является строгим (расстояния могут меняться на 1—3 %).

Для 21-атомного кластера (см. рис. 2, б) частное положение a не имеет степеней свободы, поэтому единственная точка этой орбиты остается неподвижной. Совершать взаимное движение могут точки трех орбит. Движение точек частных положений b и c с одной степенью свободы ограничено в пределах полярных осей симметрии 3-го порядка, движение точек общего положения e с тремя степенями свободы ограничено границами фундаментальной области.

Основной задачей являлось построение конструктивной геометрической модели кооперативного движения точек (атомов) 21-атомного кластера с использованием введенного выше преобразования F . Общая постановка задачи предполагает использование границ областей симметрии точечной группы $T-23$ для нахождения кривой, к точкам которой применяется преобразование F . Результатом является многообразие правильных систем точек — в геометрической интерпретации это стадии кооперативного движения атомов кластера.

Поиск решения (кривая на границе области симметрии) определяется следующими соображениями. Во-первых, любая граничная точка (позиция общего положения e) границ областей симметрии точечной группы $T-23$ размножается элементами симметрии группы, так что все расстояния между ближайшими точками орбиты одинаковы. Во-вторых, точки частных положений b и c с одной степенью свободы могут двигаться лишь вдоль полярных осей симметрии 3-го порядка. В-третьих, координаты точек начальной конфигурации 21-атомного кластера можно использовать для определения связи между точками разных орбит, и значение длины связи использовать в качестве неизменного параметра при поиске кривой (решения) в фундаментальной области.

Поскольку была поставлена задача получить простое для компьютерной реализации параметрическое представление кривой, то использованы некоторые упрощения. В частности, находилась приближенная кривая, степень близости этой кривой к идеальному решению будет рассмотрена ниже. Для нахождения приближенной кривой были использованы условия связей в кластере. Выбирались точки по одной из трех орбит, описывающих структуру 21-атомного кластера. Одна точка общего положения e с координатами (x, y, z) и по одной точке из двух орбит b, c , которые находятся к ней ближе всего в начальной конфигурации, это точки с координатами $\left(\frac{1}{\sqrt{6}\tau^2}, \frac{1}{\sqrt{6}\tau^2}, \frac{1}{\sqrt{6}\tau^2}\right), \left(-\frac{1}{\sqrt{6}\tau}, \frac{1}{\sqrt{6}\tau}, \frac{1}{\sqrt{6}\tau}\right)$ соответственно. Условия связи для этих точек с учетом длины связи, равной $l = \frac{1}{\sqrt{2}\tau^2}$, имеют вид:

$$\begin{aligned} \left(x - \frac{1}{\sqrt{6}\tau^2}\right)^2 + \left(y - \frac{1}{\sqrt{6}\tau^2}\right)^2 + \left(z - \frac{1}{\sqrt{6}\tau^2}\right)^2 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}\tau^2}\right)^2, \\ \left(x + \frac{1}{\sqrt{6}\tau}\right)^2 + \left(y - \frac{1}{\sqrt{6}\tau}\right)^2 + \left(z - \frac{1}{\sqrt{6}\tau}\right)^2 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}\tau^2}\right)^2. \end{aligned}$$

После упрощения уравнений с учетом того, что для числа τ справедливо равенство $\tau + 1 = \tau^2$ (одно из свойств золотого сечения), имеем систему уравнений для определения поверхностей второго порядка:

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 + z^2 - \frac{2}{\sqrt{6}\tau^2}(x + y + z) &= 0, \\ x^2 + y^2 + z^2 + \frac{2}{\sqrt{6}\tau}(x - y - z) + \frac{1}{2\tau^3} &= 0. \end{aligned}$$

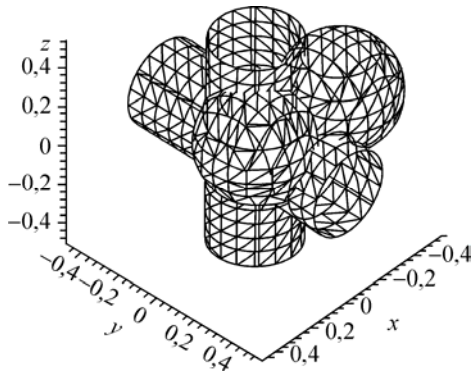


Рис. 4. Две сферические поверхности, пересекающиеся по окружности, которая задает ограничение на кооперативное движение атомов в 21-атомном кластере. Две цилиндрические поверхности, выделяющие в качестве искомой траектории кооперативного перехода дугу окружности пересекающихся сферических поверхностей

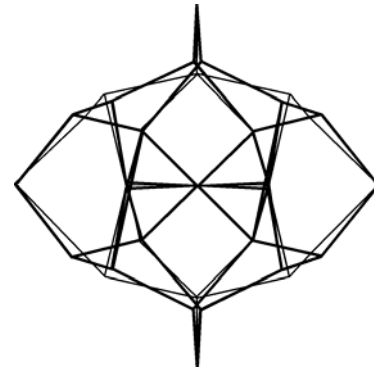


Рис. 5. Структура 27-атомного кластера (установка по оси симметрии 2-го порядка, перпендикулярной плоскости чертежа) до и после геометрической оптимизации кластера в приближении тетраэдрического потенциала углеродного атома

Уравнения определяют пересекающиеся сферические поверхности, причем каждая сферическая поверхность соответствует условию постоянства длины связи между точками соответствующих орбит с точками общего и частных положений (рис. 4). На окружности пересечения двух сфер оба условия выполняются одновременно, поэтому искомая кривая принадлежит этой окружности.

Для того чтобы найти граничные точки искомой приближенной кривой, соответствующие начальной и конечной конфигурациям кластера, запишем выражения для расстояний между точками орбиты e в двух крайних конфигурациях кластера. Точки общего положения орбиты находятся при этом условии в позициях вершин икосаэдра. При выбранной нами установке кластера в кубе с единичным ребром координаты вершин икосаэдра имеют значения

$$\left(0, \pm \frac{1}{2\tau}, \pm \frac{1}{2\tau^2}\right), \left(\pm \frac{1}{2\tau^2}, 0, \pm \frac{1}{2\tau}\right), \left(\pm \frac{1}{2\tau}, \pm \frac{1}{2\tau^2}, 0\right).$$

Длина ребра икосаэдра составляет $\frac{1}{\tau^2}$. Выберем точку общего положения из орбиты e с координатами (x, y, z) . При кооперативном движении атомов начальную и конечную конфигурации 21-атомного кластера можно определить с помощью двух других точек общего положения орбиты с координатами (\bar{x}, y, \bar{z}) , (\bar{x}, \bar{y}, z) . При этом 21-атомный кластер переходит из одной конфигурации в другую без нарушения связности (номера ближайших соседей не меняются) во всех шестерных циклах. Расстояния между соответствующими точками в крайних конфигурациях 21-атомного кластера определяются из условий

$$(x - (-x))^2 + (y - y)^2 + (z - (-z))^2 = \frac{1}{\tau^4} \quad \text{и} \quad (x - (-x))^2 + (y - (-y))^2 + (z - z)^2 = \frac{1}{\tau^4}.$$

После упрощения получим уравнения цилиндрических поверхностей:

$$x^2 + z^2 - \frac{1}{4\tau^4} = 0, \quad x^2 + y^2 - \frac{1}{4\tau^4} = 0.$$

Искомая приближенная кривая — это дуга окружности пересекающихся сфер, заключенная между цилиндрическими поверхностями (см. рис. 4). Описанная методика дает способ поиска кривых, координаты точек которых в качестве аргумента используются в групповом преобразовании F (см. выше). В результате при изменении аргумента между точками соответствующим граничным точкам найденной кривой получим многообразие правильных систем точек (непрерывная последовательность орбит группы) с мало меняющимися расстояниями между ближайшими соседними точками.

Таким образом, получена геометрическая модель кооперативного движения атомов для симметричной системы, в данном случае для 21-атомного кластера с точечной симметрией $T-23$.

Воспользуемся процедурой геометрической оптимизации в приближении тетраэдрического потенциала (для атомов углерода) [10] и получим равновесную конфигурацию 27-атомного кластера. Структура такого кластера является более реалистичной после проведенной релаксации длин связей и валентных углов. На рис. 5 показана структура 27-атомного кластера до и после геометрической оптимизации (релаксация) в проекции вдоль оси симметрии 2-го порядка. Геометрическая оптимизация его структуры приводит к небольшой коррекции положений точек (атомов) в кластере при сохранении номеров соседей. Нормированные координаты атомов отрелаксированного 21-атомного кластера имеют следующие значения: положение a $x = 0,0$, положение b $x = 0,1475$, положение c $x = 0,2337$, положение e $x = 0,3414$, $y = 0,1962$, $z = -0,0094$. Все дальнейшие расчеты методами вычислительной геометрии проведены с оптимизированным кластером (геометрическая релаксация). Среднее расстояние от точек общего положения до точек в частных положениях a и c $l = 0,253$. Это значение примем за длину связи между точками в кластере. Тогда условия связи для выбранных числовых значений:

$$x^2 + y^2 + z^2 - 0,2950 \cdot (x + y + z) = 0, \quad x^2 + y^2 + z^2 + 0,4674 \cdot (x - y - z) + 0,09984 = 0.$$

Эти уравнения соответствуют двум сферическим поверхностям, пересекающимся по общей линии окружности.

Численное решение системы уравнений дает две ветви окружности:

$$x = -0,08568 + 0,2151 \cdot z \pm \sqrt{(-0,002351 + 0,06904 \cdot z - 0,1808 \cdot z^2)},$$

$$y = 0,2002 - 0,04865 \cdot z \pm \sqrt{(-0,01297 + 0,3809 \cdot z - 0,9976 \cdot z^2)},$$

$z = z$, где z является параметром и принимает значения на отрезке ($z \in [0,0381, 0,3438]$).

Условия связи между ближайшими точками орбиты в крайних конфигурациях 21-атомного кластера при кооперативном движении атомов определяются равенством расстояний точки с координатами (x, y, z) до точек (\bar{x}, y, \bar{z}) и (\bar{x}, \bar{y}, z) . То есть выбранная точка (x, y, z) в крайних конфигурациях сближается с этими точками на расстояние 0,3929 (ребро икосаэдра). Использование условий связности приводит к двум уравнениям цилиндрических поверхностей:

$$x^2 + z^2 - 0,03858 = 0, \quad x^2 + y^2 - 0,03858 = 0.$$

Цилиндрические поверхности выделяют на линии окружности пересекающихся сфер дугу окружности. Эта дуга является искомым приближенной кривой с областью определения на отрезке $z \in [0,1971, 0,3438]$. При вычислении приближенной кривой использована параметризация, при которой координата $z = a + \frac{(b-a) \cdot t}{n}$ ($a = 0,1971$, $b = 0,3438$, $t = \overline{0, n}$) принимает последовательность значений на отрезке $[a, b]$. Другими словами, при компьютерной реализации кривая заменяется последовательностью точек. Подстановка $z(t)$ в качестве параметра в уравнение первой ветви окружности (знак плюс перед радикалом) дает координаты последовательных точек кривой, дуги окружности. Если последовательность координат точек дуги окружности подставить в преобразование F (в нашем случае формула разложения правильной системы точек общего положения для точечной группы $T-23$), то получим последовательность правильных систем точек. Каждый член полученной последовательности соответствует очередной стадии (конфигурации) в кооперативном движении атомов между двумя крайними конфигурациями 21-атомного кластера. Координаты точек частных положений b и c для выбранного приближения при кооперативном переходе 21-атомного кластера не меняются.

На рис. 6 показаны начальная, средняя и конечная конфигурации 21-атомного кластера при кооперативном движении атомов (преобразование F , которое в качестве области определения имеет дугу окружности). Ориентация конфигураций кластера на разных стадиях преобразования выбрана вдоль полярной оси симметрии 3-го порядка.

Таким образом, геометрическая модель кооперативного перехода 21-атомного кластера определяется многообразием конфигураций кластера, представляющих непрерывную последо-

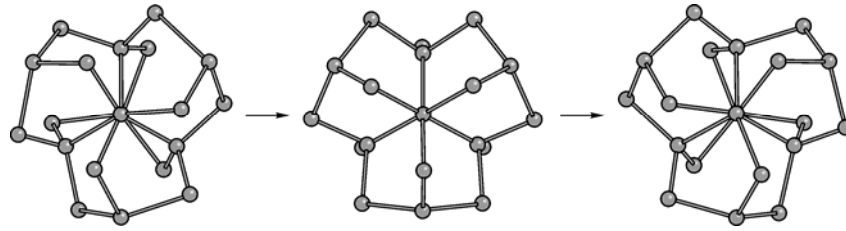


Рис. 6. Начальная, средняя и конечная стадии кооперативного перехода 21-атомного кластера

вательность стадий перехода. Для наглядности последовательные стадии его кооперативного перехода удобно характеризовать изменением торсионного угла, ребро которого совпадает с полярной осью 3-го порядка. Изменение торсионного угла в процессе кооперативного движения атомов кластера, когда точка общего положения пробегает последовательные точки дуги окружности, происходит примерно на 54° .

Области симметрии точечной группы $T-23$. Для выяснения свойств многообразия правильных систем точек, которому соответствует дуга окружности (приближенная кривая для описания траектории кооперативного движения атомов кластера) в фундаментальной области точечной группы $T-23$, используем понятие областей симметрии для элементов симметрии группы. Как было отмечено выше, внутри области симметрии какого-нибудь элемента симметрии точки, эквивалентные в отношении этого последнего элемента, находятся на более близких расстояниях друг от друга, чем от всех других эквивалентных точек [4]. Точки на границах областей симметрии размножаются таким образом, что для данной орбиты сохраняются расстояния между ближайшими точками. Поскольку была найдена приближенная кривая для геометрического моделирования кооперативного движения атомов 21-атомного кластера, рассмотрим, как соотносится найденная кривая, дуга окружности, с границами областей симметрии.

Определим границы областей симметрии для точечной группы $T-23$, используя для вычисления расстояний между точками, размноженными элементами симметрии группы, формулу $r_{ik}^2 = [(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 + (z_i - z_k)^2]$. Тогда общий алгоритм нахождения границ областей симметрии состоит в следующем. Выберем точку общего положения с координатами (x_i, y_i, z_i) , действием на эту точку элементов симметрии группы получим пару точек с координатами (x_j, y_j, z_j) и (x_k, y_k, z_k) . Искомое уравнение границы области симметрии получается из условия: $r_{ij}^2 = r_{ik}^2$. Рассмотрим полный комбинаторный набор таких условий для всех возможных пар точек общего положения точечной группы $T-23$, координаты которых: $x, y, z; z, x, y; y, z, x; x, \bar{y}, \bar{z}; z, \bar{x}, \bar{y}; y, \bar{z}, \bar{x}; \bar{x}, y, \bar{z}; \bar{z}, x, \bar{y}; \bar{y}, z, \bar{x}; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{z}, \bar{x}, y; \bar{y}, \bar{z}, x$.

Например, запись условия равного удаления от первой точки при групповом преобразовании ($T-23$) второй и четвертой точек из приведенного списка приводит к уравнению: $r_{12}^2 = r_{14}^2$.

Если взять соответствующие координаты из списка, то в координатном представлении это уравнение переписывается в виде:

$$(x - z)^2 + (y - x)^2 + (z - y)^2 = (x - x)^2 + (y - (-y))^2 + (z - (-z))^2.$$

После упрощения получим уравнение поверхности 2-го порядка: $x^2 - y^2 - z^2 - x \cdot y - x \cdot y - x \cdot z - y \cdot z = 0$, которое задает одну из искомых границ областей симметрии для точечной группы $T-23$. Используя алгоритм приведения Якоби [11], находим каноническое уравнение поверхности $\frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{0,59307} - \frac{z^2}{0,84307} = 0$, которое отвечает эллиптическому конусу. Аналогичные урав-

нения получаются для всех пар точек общего положения точечной группы $T-23$. Точки общего положения, принадлежащие этим поверхностям, размножаются элементами симметрии группы (оси симметрии 2-го и полярные оси симметрии 3-го порядка) так, что расстояние между ближайшими точками одинаково. Рассматривая полный комбинаторный набор уравнений и ис-

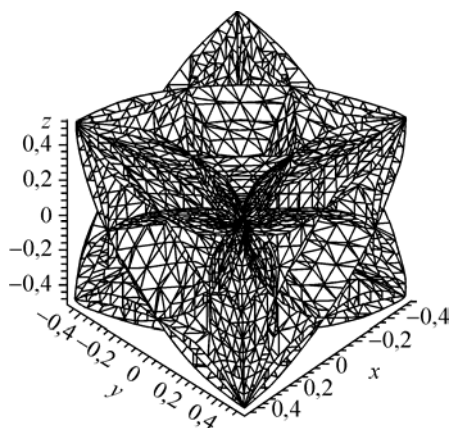


Рис. 7. Поверхности 12 эллиптических конусов, точки которых размножаются на одинаковые расстояния соседними элементами симметрии (оси симметрии 2-го и 3-го порядка)

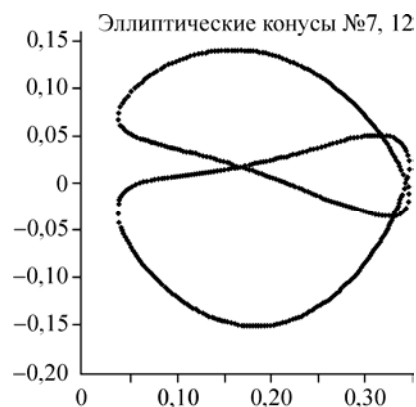


Рис. 8. Графики, показывающие удаление двух подходящих конических поверхностей от дуги подходящих конических поверхностей от дуги окружности пересечения двух сфер (см. рис. 4)

ключая эквивалентные уравнения, получим 12 уравнений поверхностей 2-го порядка для точечной группы $T-23$. Эти поверхности соответствуют эллиптическим конусам с разной ориентацией:

- | | |
|--|---|
| 1) $x^2 - y^2 - z^2 - x \cdot y - x \cdot z - y \cdot z = 0$, | 7) $x^2 - y^2 + z^2 - x \cdot y + x \cdot z - y \cdot z = 0$, |
| 2) $x^2 - y^2 + z^2 + x \cdot y + x \cdot z + y \cdot z = 0$, | 8) $x^2 + y^2 - z^2 - x \cdot y + x \cdot z - y \cdot z = 0$, |
| 3) $x^2 + y^2 - z^2 + x \cdot y + x \cdot z + y \cdot z = 0$, | 9) $x^2 - y^2 + z^2 + x \cdot y - x \cdot z - y \cdot z = 0$, |
| 4) $x^2 - y^2 - z^2 + x \cdot y - x \cdot z + y \cdot z = 0$, | 10) $x^2 + y^2 - z^2 + x \cdot y - x \cdot z - y \cdot z = 0$, |
| 5) $x^2 - y^2 - z^2 - x \cdot y + x \cdot z + y \cdot z = 0$, | 11) $x^2 - y^2 + z^2 - x \cdot y - x \cdot z + y \cdot z = 0$, |
| 6) $x^2 - y^2 - z^2 + x \cdot y + x \cdot z - y \cdot z = 0$, | 12) $x^2 + y^2 - z^2 - x \cdot y - x \cdot z + y \cdot z = 0$. |

На рис. 7 приведено взаимное расположение 12 эллиптических конусов в ориентации вдоль полярной тройной оси симметрии группы $T-23$ с вершинами, проходящими через начало координат. Эти конусы являются границами областей симметрии группы $T-23$ для осей 2-го и 3-го порядка.

Оценим отклонение точек окружности, на которой лежит найденная приближенная кривая (дуга окружности), от границ областей симметрии точечной группы $T-23$. Выберем в качестве критерия оценки близости точки к поверхности конуса число, которое получается после подстановки координат точки в уравнение поверхности конуса. Чем ближе найденное число к нулю, тем ближе соответствующая точка окружности лежит к поверхности одного из эллиптических конусов. Подставим координаты точек окружности, которой принадлежит найденная приближенная кривая, во все уравнения эллиптических конусов. Наиболее близко к найденной кривой лежат поверхности эллиптических конусов № 7 и 12 (рис. 8).

Для оценки структурных изменений, которые происходят в 21-атомном кластере при кооперативном движении атомов, рассмотрим динамику внутренних координат, длин связей, валентных и торсионных углов в кластере. Структура такого кластера состоит из атомов с тетраэдрической координацией, и в начальной конфигурации кластера длины связей практически одинаковы. Торсионный угол, ребро которого совпадает с полярной осью симметрии 3-го порядка, используем в качестве независимого аргумента. Поскольку внутренние координаты изменяются в узком диапазоне при кооперативном движении атомов кластера, то рассчитаем средние значения длины связи и валентного угла на разных стадиях перехода, которым соответствуют

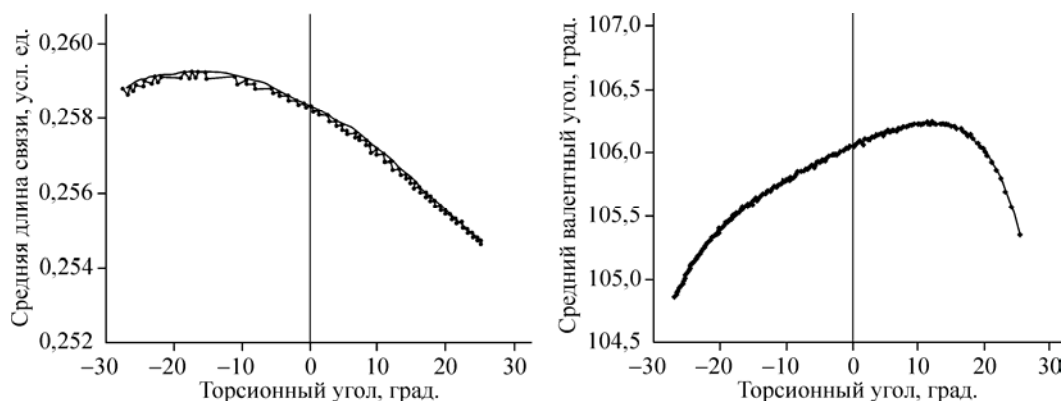
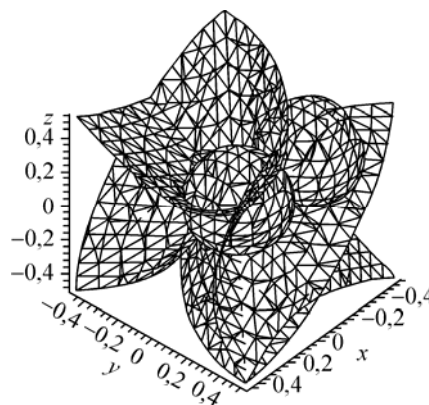


Рис. 9. Сравнительный анализ изменения внутренних координат 21-атомного кластера — средняя длина связи и средний валентный угол от изменения торсионного угла при кооперативном переходе между крайними конфигурациями (см. рис. 6). Ребро торсионного угла лежит на полярной оси симметрии 3-го порядка

последовательные изменения торсионного угла. Построим зависимость изменения средней длины связи и среднего значения валентного угла от торсионного угла при переходе кластера из начальной конфигурации в конечную. Торсионный угол при кооперативном переходе меняется примерно на 54° . При этом изменение средней длины связи составляет примерно 3 %, а среднего валентного угла примерно 1 % (рис. 9). Графики средней длины связи и валентного угла носят асимметричный характер, что указывает на приближенный характер найденного решения (дуга окружности).

Как мы отмечали выше, идеальная кривая (траектория) должна принадлежать поверхностям эллиптических конусов (границам областей симметрии), потому что, согласно определению, точки поверхности размножаются элементами симметрии группы с сохранением расстояния между точками орбиты. Идеальная кривая, точки которой используются для построения многообразия (геометрическая модель кооперативного перехода), может принадлежать поверхностям двух конусов с номерами уравнений из вышеприведенного списка либо 7, либо 12. Поиск аналитического вида этой траектории и последующая параметризация более сложны для компьютерной реализации по сравнению с найденным приближением в виде дуги окружности. Именно поэтому основные геометрические закономерности кооперативного движения атомов кластера были рассмотрены для приближенной кривой (дуга окружности). На рис. 10 изображены две сферические поверхности, на общей окружности которых лежит приближенная траектория кооперативного перехода и два эллиптических конуса, определяющих границы областей симметрии. Взаимное расположение этих поверхностей показывает близость дуги окружности к поверхностям эллиптических конусов, которым принадлежат идеальные траектории кооперативного движения атомов 21-атомного кластера.

Рис. 10. Взаимное расположение поверхностей, на которых лежат идеальная (поверхности конусов) и приближенная (дуга окружности пересечения сферических поверхностей) траектории кооперативного перехода 21-атомного кластера



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предложенная геометрическая модель кооперативного движения атомов позволяет проводить анализ области параметров, в которой кристаллическая система сохраняет связность по выбранному критерию. Это, возможно, позволит применить метод для различных подструктур, например, в виде структурных сеток [12, 13], когда используются различные критерии, учитывающие кристаллохимические особенности отдельных атомов и атомных группировок [12, 14]. Законы Л. Полинга и представление структур в полиэдрах до сих пор играют большую роль в понимании строения вещества [15]. По-видимому, использование геометрического подхода, предложенного П. Ниггли, имеет определенную перспективу в компьютерном моделировании разного рода структурных превращений. В свое время с помощью представлений групп построен метод исследования структурных превращений с сохранением числа атомов в элементарной ячейке, который используется для моделирования переходов 1-го рода (со слабым искажением структуры кристалла) [16]. В [17—19] была предложена кристаллогеометрическая теория для описания структурных превращений в группе 32. На основе анализа фундаментальной области точечной группы симметрии 32 перечисляются все возможные для данной группы типы структурных состояний и непрерывные переходы от одних состояний к другим.

Развитие компьютерных методов вычислительной геометрии привело к появлению модульного дизайна сложных физико-химических систем [20, 21]. В работах, посвященных компьютерному дизайну структур, как правило, используются различные атомные или молекулярные модули (группы атомов) в качестве блоков для построения сложных иерархических структур [22—24]. Появление подобных методов требует расширения средств анализа и синтеза структур, в том числе изучения возможных кооперативных движений атомов как на локальном уровне атомного (молекулярного) блока, так и на следующем уровне взаимного движения блоков. Проведенный анализ кооперативной подвижности атомов в 21-атомном кластере показал, что хотя были использованы сильные упрощения, но конечный результат позволяет надеяться, что направление исследований выбрано правильно. Введение в рассмотрение областей симметрии сужает область поиска возможных траекторий границами областей симметрии, имеющих простой аналитический способ выражения. Применение группового преобразования к последовательным точкам найденной траектории позволяет найти многообразие правильных систем точек, которое можно интерпретировать как движение точек орбиты в трехмерном пространстве. Такой подход предполагает общую постановку задач по исследованию взаимного движения точек разных орбит с ограничениями на длину связи, размер атома. На начальном этапе моделирования возможных кооперативных движений атомов в симметричной системе можно не столь жестко, как при обычном кристаллохимическом рассмотрении, определять связи в структуре. Это дает возможность рассмотреть различные траектории кооперативного движения атомов, в том числе такие, когда может происходить изменение размера атома или иона и координационного числа.

В заключение автор выражает благодарность Н.А. Бульенкову, Н.П. Долбилину и В.И. Кузьмину за интерес к работе и критическое обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schneider G., Baringhaus K.-H.* Molecular Design. Concepts and Applications. – Weinheim: Wiley—VCH Verlag, 2008.
2. Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2001. – 50, № 1. – С. 1.
3. *Niggli P.* Krystallographische Und Strukturtheretische Grundbegriffe. – Leipzig, 1928.
4. *Ниггли П.* Стереохимия. – М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
5. Тытик Д.Л. Тез. докл. в 5 томах. Том. 1. – XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Достижения и перспективы химической науки. – М., 2007. – С. 476.
6. *International tables for X-ray crystallography.* Vol. 1. – Birmingham, 1952.
7. *Bulienkov N.A.* Three possible branches of determinate modular generalization of crystallography in Quasicrystals and Descrete Geometry. The Fields Inst. Monogr. / Ed. J. Patera // Amer. Mathem. Soc., Providence (RI). – 1998. – 10. – P. 67.

8. *Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H.* // *Phys. Rev. B.* – 1985. – **32**, N 6. – P. 3974.
9. *Coxeter H.S.M.* *Introduction to Geometry.* – N. Y.: Wiley, 1969.
10. *Vinter J.G., Davis A., Saunders M.R.* // *J. Computer-Aided Molec. Design.* – 1987. – N 1. – P. 31.
11. *Делоне Б.Н., Райков Д.А.* *Аналитическая геометрия, Т. II.* – М.—Л.: ГИТТЛ, 1949.
12. *Wells A.F.* *Three-Dimensional Nets and Polyhedra.* – N. Y.: Interscience, 1977.
13. *Wells A.F.* // *Amer. Crystallogr. Assoc. Monograph.* – 1979. – N 8. – P. 232.
14. *Structure and Bonding in Crystals / Eds. M. O'Keeffe, A. Navrotsky.* – N. Y.: Academic Press, 1981. – P. 320.
15. *Pauling L.* *The Nature of the Chemical Bond.* – Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1960. – P. 440.
16. *Инденбом В.Л.* // *Кристаллогр.* – 1960. – **5**, № 1. – С. 115.
17. *Пащенко Н.В., Таланов В.М.* // Там же. – 1995. – **40**, № 6. – С. 973.
18. *Пащенко Н.В., Таланов В.М.* // Там же. – С. 982.
19. *Пащенко Н.В., Таланов В.М.* // Там же. – 1997. – **42**, № 3. – С. 389.
20. *Бульенков Н.А.* // *Биофизика.* – 2005. – **50**, вып. 5. – С. 934.
21. *Бульенков Н.А., Желиговская Е.А.* // *Журн. физ. химии.* – 2006. – **80**, № 10. – С. 1784.
22. *O'Keeffe M.* // *Nature.* – 1999. – **400**. – P. 617.
23. *Friedrichs O.D., Dress A.W.M., Huson D.H. et al.* // *Ibid.* – P. 644.
24. *Ferey G.* // *J. Solid Chem.* – 2000. – **152**. – P. 37.