

УДК 548.1

МОДЕЛИ СБОРКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

© 2009 В.Г. Рау*, А.А. Пугаев, Т.Ф. Рау, А.В. Малеев

*Владимирский государственный гуманитарный университет**Статья поступила 15 октября 2008 г.*

Кратко рассматриваются различные модели роста кристаллических структур, дается описание метрической модели послойно-секториального роста, предложенной в [1], а также ее применение для компьютерного моделирования сборки наноразмерных кристаллических зародышей роста методом кластеризации содержимого элементарной ячейки.

Ключевые слова: модели роста кристаллов, наноразмерные зародыши роста, кластеризация ячейки, координационные сферы и последовательности.

ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрим вначале феноменологический подход к образованию кристаллического зародыша в виде "нанокапли", включающей в себя порядка тысячи атомов (молекул). В этом случае можно применить аналогию с капельной моделью ядра Френкеля—Бора, в которой близкое действие частиц определяется не сильным (ядерным) взаимодействием, а межмолекулярными силами. Этот подход, на наш взгляд, значительно упрощает понимание тех формул, которые представлены в работе [2], хотя, по-видимому, и не дает принципиально нового результата. Расчеты энергии такого взаимодействия в первом приближении можно основывать, например, на методе атом-атомных потенциалов, а величину энергии связи определять стандартной функцией "6-12" или "6-exp". Самсоновым и др. [3], в частности, такие капли-зародыши названы Ленард-Джонсовскими.

В гомогенном приближении величина энергии связи анализируемой термодинамической системы запишется (в капельной модели ядра — это формула Вейцеккера) как сумма "объемной" и "поверхностной" энергии следующим образом:

$$\delta\Phi = -\varepsilon_V V + \varepsilon_S S = -\Delta\mu N + 6\alpha L^2 = -\Delta\mu L^3 / \Omega + 6\alpha L^2 = -aL^3 + bL^2,$$

или через радиус "нанокапли":

$$\delta\Phi = -\alpha R^3 + \beta R^2, \quad (1)$$

где $\delta\Phi$ — изменение термодинамического потенциала при переходе N молекул (атомов, кластеров, ...) из несвязанного состояния (в среде) в связанное (в кристалле), т.е. энергия связи; V — объем капли; ε_V — энергия связи, приходящаяся на единицу объема; S — поверхность капли; ε_S — энергия, приходящаяся на единицу поверхности капли; $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала системы при переходе одной частицы из среды в кристалл; α — поверхностная энергия частиц, количество которых пропорционально величине площади поверхности; Ω — объем, принадлежащий одной частице; $6L^2$, L^3 — площадь поверхности куба и объем куба соответственно. Количество связей (координация) одной частицы равно 6, если кристалл строит-

* E-mail: vgrau@mail.ru

ся из элементарных кубиков, соседствующих (связанных) друг с другом по граням. Это так называемая классическая модель роста Косселя и др. [2].

В формуле (1) по сравнению с формулой Вейцеккера в простейшем варианте не учитывается кулоновское взаимодействие частиц (считаем, что молекулы не имеют заряда) и спиновая составляющая взаимодействия частиц (молекулы не имеют магнитного момента). Отсутствует также квантово-механическая составляющая, связанная с устойчивостью ядра, т.е. с такой функцией, которая определяется так называемыми "магическими числами". Число 6, фигурирующее в формуле (1) и возникшее в первой координационной сфере косселевского подхода, по аналогии с оболочечной моделью ядра, может служить магическим числом заполнения частицами первой оболочки (координационной сферы по [4]). Очевидно также, что рассматриваемая модель имеет "расширение", если включать в нее другие типы взаимодействия, не только электрическое, магнитное, но и специфические взаимодействия молекул, начиная с водородной связи.

Проведем далее краткий анализ основных моделей роста кристаллических зародышей, которые можно считать традиционными.

ТРАДИЦИОННЫЕ МОДЕЛИ РОСТА

Термодинамическая модель. При атомно-молекулярном подходе (по [2]) число ненасыщенных связей поверхностных атомов при полном количестве частиц N в агрегате существенно зависит от формы агрегата. В расчетах скорости образования зародышей (*вероятностей зарождения*) пользуются, как и при макроскопическом подходе, минимальной работой отрыва частиц $\delta\Phi(N)$ при данном N , т.е. равновесной формой, а точнее, равновесной атомной конфигурацией агрегата:

$$\delta\Phi(N) = \mu^0(N) - N\mu_S = -N(\mu_S - \mu_K) + [\mu^0(N) - N\mu_K], \quad (2)$$

где $\mu^0(N)$ — энергия агрегата; $\mu_S (= \mu_{\Gamma})$ — химический потенциал пара; μ_K — химический потенциал атомов в кристалле. Можно заметить [2], что формулы (2) и (1) содержательно идентичны. Рассматривается кристаллизация из газовой фазы.

Теплота кристаллизации ΔQ , измеряемая экспериментально, характеризуется той частью энергии системы, которая не является связанной и может быть выделена (или поглощена) в виде изменения термодинамического потенциала Гиббса. Поэтому, используя капельную модель и формулу (1), можно записать:

$$\Delta Q = \delta\Phi = -\varepsilon_V V + \varepsilon_S S = -\Delta\mu N + 6\alpha L^2 = -\Delta\mu \frac{L^3}{\Omega} + 6\alpha L^2 = -aL^3 + bL^2.$$

Из условия $\delta\Phi' = 0$ имеем $L_C = \frac{2b}{3a} = \frac{4\alpha\Omega}{\Delta\mu}$ и $\delta\Phi_C = \frac{32\Omega^2\alpha^3}{(\Delta\mu)^2}$. Максимум функции при $\delta\Phi' = 0$ оп-

ределяет высоту энергетического барьера (в точке L_C), преодоление которого ведет к уменьшению энергии, а следовательно, к устойчивому росту зародыша кристалла.

Статистическая модель. Рассмотрим теперь элементы статистической модели формообразования, приводящей к представлениям о "шероховатых" гранях кристалла, т.е. о качестве поверхности раздела двух фаз. В работе [2] приводится график функции распределения вероятности атомов c_z в слое, отделяющем среду от кристалла. Результат получен в компьютерном эксперименте без расчета функции распределения. Предложим расчет этой функции, используя классические представления статистической термодинамики.

Пусть мы имеем две фазы в системе: кристалл и среду. При равновесии в этой системе ($I = \text{const}$) распределение частиц (подсистем) по состояниям $H(z)$ определится каноническим

распределением Гиббса: $N_i = N_0 e^{-\frac{\psi_i - H(z)}{\Theta}}$, где N_i — количество частиц в i -м состоянии; N_0 — количество частиц в системе, т.е. $N_0 = N_k + N_c$; ψ_i — параметр подсистемы, $\Theta = kT$. Тогда количество частиц в среде и в кристалле, а также их отношение можно вычислить следующим образом:

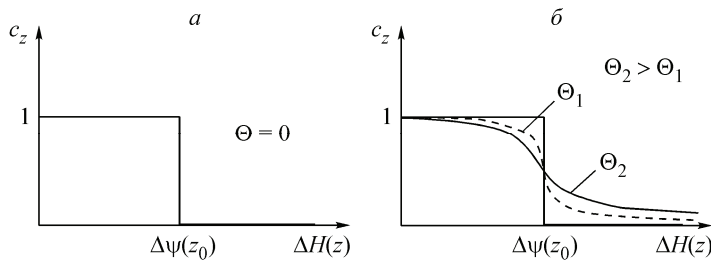


Рис. 1. Гомогенная система при $\Theta = 0$ (а) и $\Theta \neq 0$ (б)

$$N_c = N_0 e^{\frac{\psi_c - H(z)}{\Theta}}, \quad N_k = N_0 e^{\frac{\psi_k - H(z)}{\Theta}}, \quad \Rightarrow \quad \frac{N_c}{N_k} = e^{\frac{\Delta\psi - \Delta H}{\Theta}}.$$

Вероятность нахождения частицы в кристаллической фазе c_z (обозначение по [2]) определяется их долей от общего количества частиц. Тогда можно записать: $c_z = N_k / N_0 = N_k / (N_k + N_c)$. Далее имеем $c_z(N_k + N_c) = N_k$, откуда после простых преобразований получим следующее выражение для вероятности:

$$c_z \left(1 + \frac{N_c}{N_k}\right) = 1, \quad \text{или} \quad c_z = \frac{1}{\frac{N_c}{N_k} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\Delta\psi - \Delta H}{\Theta}} + 1}.$$

В полученной формуле величина $\Delta H(z)$ может иметь смысл энергии активации или энергии перехода из одного состояния частицы в другое в зависимости от положения ее относительно поверхности раздела "среда—кристалл" и от "шероховатости", "размытости" этой поверхности. По ту или другую сторону границы ψ_i — постоянная величина, как фазовый параметр в распределении Гиббса, но $\psi_c \neq \psi_k$. Поэтому разность $\Delta\psi(z_0)$, которая может характеризовать скачок химического потенциала, отлична от нуля только при переходе через границу фаз с координатой z_0 , если такая граница может быть определена хотя бы в среднем. Вначале построим график функции c_z при абсолютном нуле температур, т.е. при $\Theta = 0$ (рис. 1, а), а затем при $\Theta \neq 0$ (б).

Анализ графиков показывает, что при абсолютном нуле должна существовать четкая граница между средой и твердым телом, слева от которой (а) все состояния заняты частицами кристаллической фазы с вероятностью $c_z = 1$, а $N_k = N_0$. При нагревании эта граница начинает "размываться" (б) $N_k \neq N_0$, и поверхность грани становится "шероховатой". При абсолютном нуле температур вероятностный подход приводит к выводу о существовании только одной фазы, энтропия хаотических тепловых колебаний которой равна нулю, как это следует из тепловой теоремы Нернста для термодинамических систем $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 0$, где $-\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = S$, и формулы

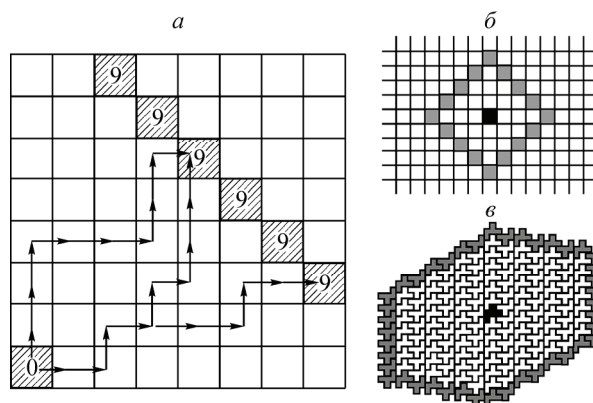
Больцмана для энтропии $S = k \ln W_T = 0$, где термодинамическая вероятность $W_T = 1$ (одно состояние).

Для многофазной гетерогенной системы вид распределения не останется таким же однозначным, как в рассмотренном варианте гомогенной среды, даже при температуре абсолютного нуля. Следует ожидать, что при определенных условиях произойдет "расщепление" системы на несколько различных кристаллических фаз, так как $\Delta\psi_{ij}(z_0)$ имеют разную величину.

КОМПЬЮТЕРНАЯ СБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЗАРОДЫШЕЙ

Метрическая модель послыбно-секториального роста. Представленные выше примеры моделей зарождения нанок капель как термодинамические, статистические, так и структурные, рассматриваемые на атомно-молекулярном уровне, не объясняют зарождения порядка, трансляционной симметрии и последующих процессов роста с сохранением самоподобия, т.е. всего того, что характеризует кристаллическое состояние и его образование. Наиболее полно в науке рассмотрен лишь процесс роста отдельных граней, основанный на дефектах, в то время как закон постоянства углов, т.е. проблема согласования роста граней, пока еще не решена. Кроме

Рис. 2. К определению "эквидистантности" в дискретном периодическом пространстве (а) и два примера координационных окружностей в дискретных пространствах, разбитых на квадраты (б) и на полимино (в)



этого, очевидна ограниченность применения классической модели Косселя для молекулярных кристаллов, так как различные вещества реально приводят к отличающимся друг от друга многогранникам роста, а координационные связи, имеющие в этой модели для всех структур одно и то же координационное число (равное шести), не могут обеспечить разнообразия или, скорее, индивидуальности каждого гомомолекулярного кристалла, а тем более кристаллов гетеромолекулярных соединений.

Фундаментальные категории порядка, симметрии, самоподобия и т.п., которые кристаллографы и химики осваивали в свое время по классическим работам Г.Б. Бокия [5], заставили нас вернуться к геометрическим истокам этих понятий и предложить метрическую модель структурообразования [1, 4] в виде послойно-секториального роста.

Исходную идею геометрического подхода послойно-секториального роста легко понять, если сравнить процессы роста в условиях "термодинамического беспорядка" и в условиях "порядка". При структурном хаосе движения молекул, в котором равноправны все направления (конечно, при изотропности внешних условий), рост может привести к усреднению параметров движения межфазной границы и появлению окончательной формы в виде сферы $R^2 = \text{const}$ (изотропность). С другой стороны, в упорядоченном периодическом пространстве анизотропия заложена в самой сути состояния решетки. Поэтому является вполне естественным вопрос, что представляет собой "сфера" в дискретном периодическом пространстве. Можно сразу предложить и ответ — это сфера координационная, так как именно координация, в общем случае, анизотропна, дискретна и не противоречит кристаллическому состоянию с трансляционной симметрией. Однако эту координацию нужно рассматривать не как некоторое образование в комплексных соединениях, в которых лиганды окружают ядро-комплексообразователь, а как межкомплексную, межмолекулярную, межагрегатную, межкластерную и т.д. координацию, переходя, очевидно, на наноразмерный уровень. Кроме того, так же как сферу можно считать равновесной формой роста (см. [2]), так и координационную сферу логично считать равновесной (идеальной) формой роста в дискретном периодическом пространстве.

Как известно, поверхность обычной сферы в неперiodическом пространстве формально определяется как множество точек, находящихся на эквидистантном расстоянии от одной точки (центра). Поэтому построение координационной сферы также можно начинать с понятия эквидистантности, но в периодическом пространстве. На рис. 2, а представлен конкретный пример поиска части поверхности координационной "сферы" в секторе двумерного дискретного пространства, разбитого на квадраты. Девять шагов по геодезической в этом пространстве [1] выделяют целый набор "точек", отмеченных цифрой "9" от точки, расположенной в начале координат.

Если рассмотреть все четыре сектора роста, то можно увидеть (см. рис. 2, б) образовавшийся на плоскости многоугольник роста в виде квадрата — координационной окружности, проведенной "радиусом", равным четырем. Легко проверить простым построением, что при увеличении радиуса (числа шагов по геодезической) образовавшаяся форма растет самоподобным образом. На следующем рисунке (см. рис. 2, в) в дискретном пространстве, разбитом на полимино по тому же принципу выбора эквидистантности, выделен шестиугольник роста (координационная окружность, проведенная "радиусом", равным семи). Соответствующие теоремы существования многогранника и свойства самоподобия растущей фигуры приведены в работе [1].

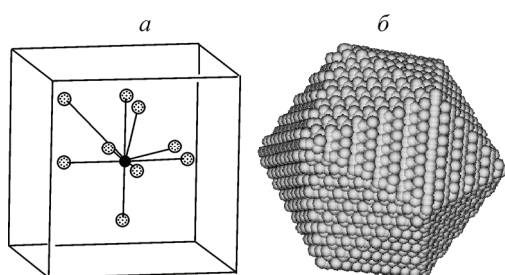


Рис. 3. Модельная структура из 10 "атомов" в ячейке (а); окружность (сфера), построенная в трехмерном дискретном пространстве этой структуры, представлена почти правильным икосаэдром (б). КЧП: 15, 33, 81, 177, 293, 399, 543, 795, 1173, ...

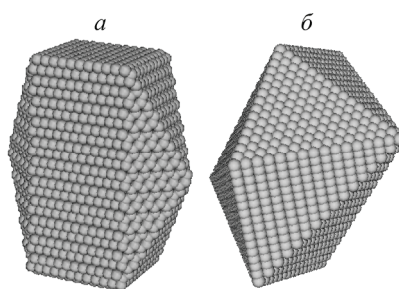


Рис. 4. 21-я сфера из 1766 точек (а) и 15-я сфера из 1352 точек (б), полученные при расчете наноразмерного полиэдра роста в структуре комплексного соединения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6] (КЧП: 6, 10, 38, 34, 102, 74, 198, 130, 326, ...) и $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^{3-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7] (КЧП: 8, 26, 56, 98, 152, 218, ...) соответственно

Разработанный нами компьютерный вариант модели послойно-секториального роста представляет собой радиальный алгоритм последовательной сборки трехмерного полиэдра, производимой слой за слоем из элементов упаковки структуры (атомов, молекул, кластеров и т.д.), входящих в элементарную ячейку. Каждый элемент в программе заменен точкой — вершиной графа соседства кластеров, а выбранные в соответствии с анализом взаимодействия связи являются ребрами этого графа.

Применение трехмерной программы сборки показало, что как для модельных (рис. 3), так и для реальных структур (рис. 4) результаты зависят от того, на какие фрагменты разбивается содержимое ячейки и какова координация каждого фрагмента. Этот, по-видимому, самый важный с точки зрения практического применения метода этап мы назвали *кластеризацией* ячейки. Для исследованных нами ранее структур комплексных соединений с карбамидом [6, 7] процедура разбиения содержимого ячейки на электростатически нейтральные кластеры определила формы наноразмерных зародышей, представленные на рис. 4.

При расчетах конкретного многогранника роста, центр масс каждой кластерной формы заменяется "цветной" точкой таким образом, чтобы координация точек (граф соседства) соответствовала разбиению ячейки на кластеры. Для любого из вариантов кластеризации в программе предусмотрен расчет "магических" чисел заполнения координационных сфер точками, которые для простейших многогранников отражают принцип плотнейшей упаковки и определяют дизайн поверхности каждой грани роста. В настоящее время начат систематический анализ форм роста для структур различных классов соединений вместе с координационными числовыми последовательностями.

В представленных ниже примерах эти координационные числовые последовательности (КЧП) приведены в подписях к рисункам.

В заключение следует отметить (отвечая на многочисленные вопросы по поводу правомерности замены физико-химических моделей роста на метрическую модель), что физико-химические закономерности определяют взаимодействие молекул, взаимодействие определяет координацию, а координация определяет геометрию разбиения (или упаковки) пространства на исходные единицы, имеющие форму. К сожалению, понятие "формы" молекул еще строго не определено, и лишь в работе Бейдера [8] есть реальная попытка это сделать. Поэтому мы действуем следующим образом, зная "ответ в задаче" — многогранник роста, — пытаемся определить ход решения, т.е. ответить на вопрос из каких координирующих связей все это могло быть построено. При полноте перебора, получении "спектра решений", по-видимому, один из вариантов должен быть правильный. Такова логика применения предлагаемой нами метрической модели послойно-секториального роста. Вполне возможно, что при учете всех связей в струк-

туре равновесную форму роста нанозародыша будет характеризовать весь спектр вычисленных многогранников.

Использование компьютерных моделей сборки кристаллических нанозародышей роста различных соединений может оказаться полезным в нанотехнологиях, например, для априорного анализа молекулярного (атомного) строения вершин полиэдров роста, с целью выбора "иглы" атомно-силового микроскопа или для атомно-молекулярного дизайна поверхности кристаллических граней, что также важно в нанoeлектронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ВГГУ (г. Владимир) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00576).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рау В.Г., Журавлев В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В. // Кристаллография. – 2002. – **47**, № 5. – С. 793.
2. Современная кристаллография Т. 3. / Гл. ред. Б.К. Вайнштейн. – М.: Наука, 1980.
3. Барбасов Р.П., Муравьев С.Д., Самсонов В.М. Молекулярно-динамическое моделирование процессов нанокристаллизации / 6-я Междунар. конф. "Рост монокристаллов и тепломассоперенос". Обнинск, 2005. – Т. 3. – С. 627.
4. Рау В.Г., Пугаев А.А., Рау Т.Ф. // Кристаллография. – 2006. – **51**, № 1. – С. 8.
5. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971.
6. Рау Т.Ф., Куркутова Е.Н. // Докл. АН СССР. – 1971. – **200**, № 6. – С. 1340.
7. Рау В.Г., Рау Т.Ф., Лебедев Г.О., Куркутова Е.Н. // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 4. – С. 653.
8. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.