

УДК 620.3-022.532

А.В. Сабуть, С.С. Секержицкий, В.А. Лиопо

РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АТОМНО-КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ

Для гранецентрированных кубических (ГЦК), объемноцентрированных кубических (ОЦК) структур и гексагональных плотнейших упаковок (ГПУ) разработана методика расчета радиусов координационных сфер и соответствующих им координационных чисел. Предложена формула расчета квадратов радиусов координационных сфер. Координационное число определяется путем расчета комбинаций uvw , соответствующих определенному R^2 .

Введение

Уже в первой половине прошлого века экспериментально было установлено, что размер объекта влияет на теплоемкость C_V . С уменьшением размера образца численное значение этого параметра также уменьшается [1]. Объяснение указанного экспериментального факта не было сформулировано, хотя, по мнению многих исследователей, это обусловлено различиями протекания физических процессов. В объектах малых размеров влиянием поверхности на свойства вещественной частицы пренебрегать нельзя [2]. Для каждого вещества существует размерная граница L_0 , которая разделяет два состояния. Если размер частицы $r > L_0$, то влияние размера на численные значения параметров их физических свойств (S) отсутствует. Объект находится в макроскопическом состоянии и $S = S_V$ соответствует табличным значениям [3]. При $r < L_0$ численное значение $S = S(r)$. В общем случае эта зависимость имеет вид:

$$S(r) = S_V \left| \exp \left[-\alpha \left(\frac{1-x}{x} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right|, \quad (1)$$

где $x = \frac{r}{L_0}$, α – коэффициент, зависящий от изучаемого свойства. Значение L_0 рассчитывается по формуле:

$$L_0 = \frac{\sqrt{1,5} \cdot h}{\sqrt{km}} \Theta_D^{-\frac{1}{2}} = 230 \cdot \Theta_D^{-\frac{1}{2}} (\text{нм}), \quad (2)$$

где h, k – постоянные Планка и Больцмана соответственно, m – масса электрона, Θ_D – температура Дебая [4]. Из формул (1), (2) следует, что при $r < L_0$ $S(r)$ монотонно уменьшается и при $r \rightarrow 0$ $S(r) \rightarrow 0$. При $r > L_0$ $S(r) = S_V$. Кроме зависимости $S(r)$ наночастица должна обладать поверхностью. Однако при размерах r , близких к атомным, понятие поверхности, как и понятие физического свойства, теряет смысл. Следовательно, наряду с размерной границей между макро- и наносостояниями должна существовать размерная граница между нано- и атомно-кластерным состоянием (B). Формула ее расчета, как показано в работе [5], имеет вид:

$$V = 3,2\sigma, \quad (3)$$

где σ – амплитуда колебаний атомов внешней координационной сферы, то есть атомов внешнего слоя кластера. Форма и геометрические параметры таких атомных кластеров зависят от состава и структуры их объемных аналогов.

Моноэлементные атомные кластеры

Наноразмерные объекты создаются либо диспергированием крупных полуфабрикатов, либо путем выращивания их из расплава, раствора или газовой фазы. Так как размерная граница между нано- и макросостояниями в большинстве случаев не превышает 20 нм , то при описании их структур и особенностей строения поверхностных слоев можно говорить о расположении в них отдельных атомов.

Наиболее простой моделью для такого анализа могут служить нанобъекты металлов. Подавляющее большинство этих веществ в макрофазах кристаллизуется в одной из трех систем: гранецентрированной кубической (ГЦК), объемноцентрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотнейшей упаковке [6].

Координаты атомов в указанных системах известны, то есть при заданных атомных радиусах можно рассчитать размеры атомных кластеров. При этом, естественно, предполагается, что взаимоконфигурация атомов в кластере соответствует структуре объемного аналога. Но такой подход затрудняет расчет координационных чисел на различных координационных сферах.

Нами предлагается следующая методика. На первом этапе необходимо перейти от F - и I -ячейки (ГЦК и ОЦК соответственно) к ячейке P -типа, базис которой зависит от параметров исходных кубических ячеек. В ГПУ-системе исходная ячейка уже имеет P -тип. Кубические ячейки и P -ячейки для ГЦК- и ОЦК-решеток приведены на рисунке 1, на котором изображена и P -ячейка ГПУ-системы.

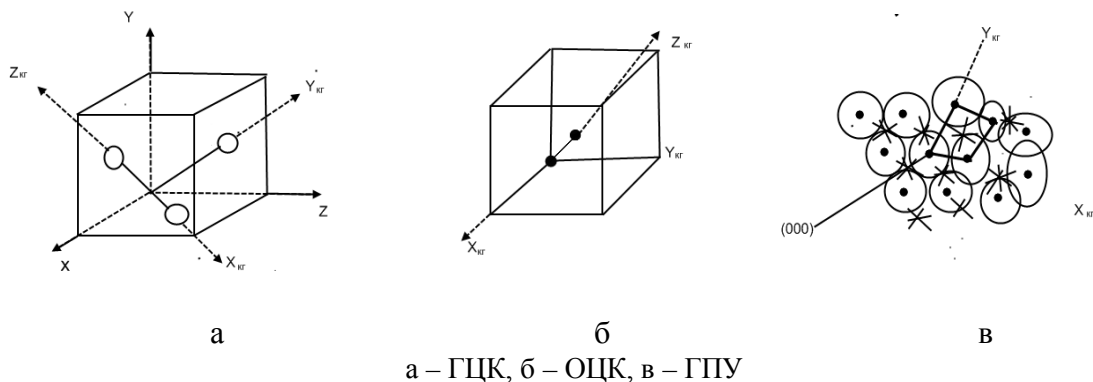


Рисунок 1 – Кристаллографические базисы ячеек P -типа

Координатные оси традиционных установок базиса обозначены (xyz) без индексов. Оси P -ячейки (xyz) с индексом $(КГ)$. Для расчета межатомных расстояний и, следовательно, радиусов координационных сфер необходимо от кристаллографических систем переходить к кристаллофизической $(КФ)$. Эта система ортогональная, и расстояния измеряются в СИ.

Переход от кристаллографических координат $(x_j)_{КГ}$ ($j = 1,2,3$) к кристаллофизическим и обратно осуществляется по формуле:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{K\Phi} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{K\Gamma}, \quad (4)$$

где a, b, c – параметры ячейки в $K\Gamma$ -системе [7]. Формулу (4) представим в виде:

$$\begin{aligned} |x_j|_{K\Phi} &= |M| |x_i|_{K\Gamma} \\ |x_i|_{K\Gamma} &= |M|^{-1} |x_j|_{K\Phi}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $|M| = |a_j^i|$, $|M|^{-1}$ – прямой и обратный метрический тензоры соответственно. Тензоры $|M|$ и $|M|^{-1}$ рассматриваемых $K\Gamma$ -систем с P -ячейкой приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Прямые $|M|$ и обратные $|M|^{-1}$ метрические тензоры для рассматриваемых $K\Gamma$ -систем, d – диаметр атома.

Решетки	$ M $	$ M ^{-1}$
ГЦК	$\begin{vmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2}d & \frac{\sqrt{2}}{2}d & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d & \frac{\sqrt{2}}{2}d \\ \frac{\sqrt{2}}{2}d & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2d} & -\frac{\sqrt{2}}{2d} & \frac{\sqrt{2}}{2d} \\ \frac{\sqrt{2}}{2d} & \frac{\sqrt{2}}{2d} & -\frac{\sqrt{2}}{2d} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2d} & \frac{\sqrt{2}}{2d} & \frac{\sqrt{2}}{2d} \end{vmatrix}$
ОЦК	$\begin{vmatrix} \frac{\sqrt{3}}{3}d & 0 & \frac{\sqrt{3}}{3}d \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{3}d & \frac{\sqrt{3}}{3}d \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{3}d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2d} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2d} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2d} & -\frac{\sqrt{3}}{2d} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} \end{vmatrix}$
ГПУ	$\begin{vmatrix} d & \frac{d}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}d & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\sqrt{6}}{3}d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{d} & -\frac{\sqrt{3}}{3d} & 0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{3}}{3d} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{6}}{4d} \end{vmatrix}$

В выбранных P -ячейках атомы ГЦК и ОЦК решеток имеют целочисленные координаты (uvw) . В ГПУ целочисленные координаты имеют атомы слоя A . Атомы слоя B имеют $KГ$ -координаты $\left(\frac{1}{3} + \lambda, \frac{1}{3} + \mu, \frac{1}{3} + \nu\right)$, где λ, μ, ν – целые числа.

От кристаллографических координат переход к кристаллофизическим (декартовым) осуществляется по формуле (5) с учетом записей метрических тензоров, приведенных в таблице 1. Эти кристаллофизические координаты для рассматриваемых решеток имеют вид:

$$\text{ГЦК} - \left(\frac{\sqrt{2}}{2} d(u+v), \frac{\sqrt{2}}{2} d(v+w), \frac{\sqrt{2}}{2} d(u+w) \right),$$

$$\text{ОЦК} - \left(\frac{\sqrt{3}}{3} d(u+w), \frac{\sqrt{3}}{3} d(v+w), \frac{\sqrt{3}}{3} dw \right),$$

ГПУ

$$\text{для атомов слоя } A - \left(d\left(u + \frac{v}{2}\right), d \frac{\sqrt{3}}{2}, d \frac{\sqrt{6}}{3} \right),$$

$$\text{для атомов слоя } B - \left(d\left(\frac{1}{2} + \lambda + \frac{\mu}{2}\right), \frac{d\sqrt{3}}{2}\left(\frac{1}{3} + \mu\right), \frac{2\sqrt{6}}{3} d\left(\frac{1}{2} + \nu\right) \right).$$

В кристаллофизических координатах значение d – диаметр сферического атома.

Зная кристаллофизические координаты точек с целочисленными индексами в P -ячейках $KГ$ -системы, можно определить квадраты расстояний от этих точек до начала координат. Для ГЦК-решетки:

$$R_{uvw}^2 = (x^2 + y^2 + z^2) = d^2(u^2 + v^2 + w^2 + uv + uw + vw) \quad (6)$$

Так как u, v, w – целые числа, то

$$R_n = d\sqrt{n}, \quad (7)$$

где n – номер координационной сферы. Число шаров, находящихся на n -й сфере, определяется условием:

$$u^2 + v^2 + w^2 + uv + uw + vw = n. \quad (8)$$

Для ОЦК-решетки:

$$R^2 = \frac{d^2}{3} \{4[u^2 + v^2 + w(u+v)] + 3w^2\}, \quad (9)$$

Так как u, v, w – целые числа, то условие (9) можно записать в виде

$$R^2 = \frac{d^2}{3} n, \quad (10)$$

где n – номер координационной сферы.

Для ГПУ-системы атомы слоев A характеризуются квадратом расстояния до начала координат:

$$R_{(A)}^2 = d^2 \left(u^2 + v^2 + uv + \frac{2}{3} w \right), \quad (11)$$

Атомы слоев B :

$$\begin{aligned} R_{(B)}^2 &= d^2 \left[\left(\frac{1}{2} + \lambda + \frac{\mu}{2} \right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{1}{3} + \mu \right)^2 + \frac{8}{3} \left(\frac{1}{2} + \nu \right)^2 \right] = \\ &= d^2 \left(1 + \lambda^2 + \mu^2 + \frac{8}{3} \nu^2 + \lambda\mu + \lambda + \mu + \frac{8}{3} \nu \right) \end{aligned} \quad (12)$$

В формулах (6), (9), (11), задав значения (uvw) , а в формуле (12) – λ, μ, ν , легко рассчитать значения R для упаковок шаров с диаметром d . Используя методы комбинаторики и рассматривая число сочетаний из u, v, w или λ, μ, ν , можно определить координационное число для соответствующей координационной сферы.

Точечная симметрия атомно-молекулярных кластеров

Модель плотнейшей шаровой упаковки для одноэлементных веществ с изодесмическими межатомными связями применима лишь к наночастицам, когда силы поверхностного натяжения соизмеримы с силами межатомного взаимодействия. При дальнейшем увеличении объема частицы она будет приобретать полиэдрический габитус с точечной симметрией макроскопического аналога. Однако и в наночастице число атомов достаточно велико. Действительно, наноразмерная граница L_0 для металлов лежит в интервале от 10,0 до 20,0 нм [4]. Диаметры атомов металлов лежат в интервале $2,5 \div 5,2 \text{ \AA}$ [3]. Для оценки порядка числа атомов в наночастице примем ее радиус $R \approx \frac{\overline{L_0}}{2} = 8 \text{ нм}$, а радиус атома металла $\overline{r} = 1,5 \text{ \AA}$. Следовательно, если в наночастице N атомов, а коэффициент упаковки равен k , то

$$N = \left(\frac{R}{r} \right)^3 k. \quad (13)$$

Коэффициент $k = 0,74$ для плотнейшей упаковки и $0,68$ для ОЦК-решеток. Так как величина k не влияет на порядок числа N , примем $k = 0,7$. Следовательно, число атомов в наночастице $N \sim 10^6$.

На примере ГЦК-упаковки устанавливается число координационных сфер в наночастице $n \approx 700$ [7]. Можно предположить, что в этом достаточно большом по атомным масштабам объекте точечная симметрия такая же, как и для макроскопического аналога.

Кубические кристаллы характеризуются голоэдрической точечной группой $(m\bar{3}m)$, матрицы-генераторы которой имеют вид:

$$\left(\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right). \quad (14)$$

Голоэдрическая группа гексагональных кристаллов $\left(\frac{6}{mmm} \right)$ характеризуется матрицей-генератором, также состоящей из трех матриц:

$$\left(\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \right). \quad (15)$$

Порядки групп равны: 48 у $m3m$ и 24 у $\frac{6}{mmm}$ [7, 8].

Матрицы-генераторы кубических и гексагональных кристаллических систем в формуле (14) соответствуют кристаллофизическому базису. Для построения всей точечной группы в этом базисе ($C_{K\Phi}$) необходимо использовать стандартные методы построения групп в матричном представлении. Выбрав соответствующую исходную точку в $K\Gamma$ -системе с ячейкой Браве P -типа (uvw), необходимо перейти к кристаллофизической системе [4, 5], а затем подействовать на точку (xyz) всеми элементами группы. В этом случае получим точки, находящиеся на одной координационной сфере. При этом необходимо учитывать, что одинаковое значение R может соответствовать различным наборам (uvw) в $K\Gamma$ -системе [9]. Например, первая координационная сфера в $K\Phi$ -системе соответствует точкам координатной формы $\left\{ \frac{d}{2}, \frac{d}{2}, 0 \right\}$, а в $K\Gamma$ -системе – двум координатным формам $\{1,0,0\}$, $\{1,1,\bar{1}\}$. Если в координатной правильной форме $K\Phi$ -системы $\{d,d,0\}$ построить все перестановки с изменениями знаков, то получим 12 различных точек с одинаковыми расстояниями до начала координат. Все эти точки находятся на первой координационной сфере, так как m равно единице [6, 7].

Заклучение

Рассмотрена методика расчета радиусов координационных сфер и соответствующих им координационных чисел. Эта методика разработана для ГЦК-, ОЦК- и ГПУ-решеток. В то же время показано, что она может быть использована для кристаллов сложных составов. Сферическая или эллиптическая форма частиц определяет наноразмерные объекты. В противном случае поверхность приобретает полиэдрический габитус. Сферическая или эллиптическая форма частиц соответствует их размерам (r), отвечающим условию $B < r < L_0$, где B, L_0 соответственно размерные границы между атомно-кластерным состоянием и наносостоянием, а также между нано- и макросостоянием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Гос. изд-во. физ.-мат. лит., – 1962. – 696 с.
2. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мерлин – М. : Мир, 1979. – Т. 2. – 422 с.
3. Бацанов, С.С. Экспериментальные основы структурной химии : справочник / С.С. Бацанов. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 239 с.
4. Лиопо, В.А. Размеры и габитус нанокристаллов / В.А. Лиопо // Актуальные проблемы физики твердого тела. Т. 2. – Минск. : Изд. НАН, 2005. – С. 275–277.
5. Лиопо, В.А. Размерная граница между наночастицей и атомно-кластерным состоянием вещества / В.А. Лиопо // Вестн. ГрГУ. Сер. 2. – 2012. – № 1(126). – С. 100–104.
6. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М. : Наука, 1974. – 388 с.
7. Лиопо, В.А. Матричная кристаллография / В.А. Лиопо. – Гродно : Изд-во ГрГУ, 1998. – 78 с.
8. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн. – М. : Наука, 1979. – Т. 1. – 383 с.
9. Нарай-Сабо, И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нарай-Сабо. – Будапешт : Изд-во Акад. наук Венгрии, 1969. – 504 с.

A.V. Sabutz, S.S. Sekerzhitsky, V.A. Liopo. Calculation of Geometric Characteristics of Atomic Cluster Systems

For face-centered cubic (fcc), body-centered cubic (bcc) structure and hexagonal close packing (hcp) the method of calculation of the radii coordination sphere and the corresponding coordination numbers were developed. The formula calculating the squares of the radii of the coordination spheres was proposed. Coordination number is determined by calculating combinations uvw , corresponding to a certain R^2 .

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 17.01.2013