

Топологические дефекты в двумерных сферических кристаллах

К.Ю. Петров, И.А. Шевченко

В настоящее время всё более актуальным становится изучение двумерных материалов с необычными свойствами. Такие структуры возникают в самых различных областях исследований: капсиды вирусов [1,2], многоэлектронные пузырьки в жидком гелии [3], расположение коллоидных частиц в коллоидосомах [4] и даже теории кодирования [5,6]. Все эти образования являются замкнутыми двумерными оболочкам, топологически эквивалентными сфере, и в них проявляются новые кристаллографические закономерности, отсутствующие в обычных плоских и объёмных кристаллах. Одной из таких особенностей является обязательное присутствие структурных дефектов. Именно наличие определенных типов дефектов и обуславливает кривизну двумерных структур. Такие кристаллы с успехом могут применяться в нанодизайне, разработке субмикронных устройств и новейших лекарств. Они являются идеальными кандидатами для целого ряда приложений, таких как наноконтейнеры, служащие для хранения и доставки в клетки лекарственных препаратов и терапевтических генов. Кроме того, дефекты, образующиеся на поверхности сферических кристаллов являются своеобразными «строительными лесами» для образования мезомолекул и протекания различных химических реакций.

В наиболее простом представлении под кристаллом понимается устойчивое объединение частиц, удерживаемое внутренними силами и обладающее дальним порядком. Двумерные кристаллы — это упорядоченные структуры, в которых перемещение частиц ограничено поверхностью, которая может быть, как замкнутой, так и нет. Одной из простейших замкнутых поверхностей является сфера. Одним из первых учёных, столкнувшихся с задачей определения расположения частиц на сфере, был Дж. Томсон. В 1904 году Томсон пытался объяснить периодический закон Менделеева, используя классические представления об

атоме (модель «Пудинга с изюмом»), согласно которым отталкивающиеся друг от друга электроны располагаются на поверхности сферы. Задача о нахождении расположения отталкивающихся друг от друга одинаково заряженных частиц на поверхности сферы получила название проблемы Томсона [7], аналитическое решение которой возможно лишь для определённого количества частиц. В настоящее время классический вариант задачи Томсона, имеющий дело с Кулоновским потенциалом, так и её обобщения на случаи с другими потенциалами, до сих пор не решены и являются 7-й проблемой из списка проблем Смейла [8].

С задачей расположения частиц на сфере также столкнулись учёные, изучающие строение вирусов. Активно развивающаяся в середине 20 века электронная микроскопия показала, что многие вирусы имеют сферическую, либо гранёную форму. Теоретическое обоснование эти результаты получили в работе Крика и Уотсона [9], впервые показавших, что вирусная оболочка должна обладать симметрией одного из регулярных многогранников. Впоследствии их исследование было продолжено Каспаром и Клугом [1], в 1962 г. доказавшими, что вследствие ассиметрии белков сферические вирусные оболочки - капсиды имеют точечную группу симметрии вращений икосаэдра. Но такая симметрия накладывает ограничение на возможное количество белков в капсиде. Оно равно порядку группы вращений икосаэдра, то есть 60. Однако, множество вирусов содержат более 60 идентичных белковых молекул в своей оболочке. Тогда ими было предложено почти регулярное отображение плоской гексагональной структуры на поверхность икосаэдра, определяющее геометрическую структуру капсида. Но, несмотря на то, что данное построение расширяет возможное количество структур, в нём всё же существует ограничение на возможное количество белков в оболочке $N = 60T$, где T – число триангуляции, выражение для которого имеет вид: $T = h^2 + k^2 + hk$. Здесь h и k любые целые, неотрицательные числа. Если же описывать капсид с точки зрения симметричных структурных единиц – капсомеров, мы получим

ограничение на количество таких частиц в виде $N = 10T + 2$. Структуры с такой плотно упакованной гексагональной структурой на гранях икосаэдра также возникают при образовании нанокластеров металлов, таких как железо, золото, платина, палладий. Геометрически менее упорядоченные оболочки образуются частицами, находящимися на границе двух фаз. К ним относятся недавно открытые нанопористые капсулы – коллойдосомы [10] и структуры, образуемые эмульсией Пиккеринга на сферической поверхности. Но, несмотря на различную степень упорядоченности, все эти структуры подчиняются одним закономерностям, для объяснения которых необходимо воспользоваться топологической теоремой Эйлера. По теореме Эйлера для любого разбиения поверхности (графа) существует следующее соотношение $V - E + F = \chi$, где V — число вершин, E — число рёбер и F — количество граней, а χ — так называемая Эйлерова характеристика, которая не зависит от способа разбиения поверхности и является топологическим инвариантом. Эйлерова характеристика χ зависит только от топологических свойств поверхности. Например, для выпуклого многогранника $\chi = 2$. При этом все выпуклые многогранники без отверстий топологически подобны друг другу и сфере и, следовательно, их Эйлерова характеристика также равна 2.

Если рассматривать частицы на поверхности в качестве вершин полностью триангулированного графа, можно ввести понятие топологического заряда. Для этого рассмотрим вклад в Эйлерову характеристику $\Delta\chi$ приходящийся на один узел. Когда частицы образуют гексагональный порядок, каждая из них имеет 6 соседей. Если попарно соединить все соседние вершины, то у каждой будет по 6 рёбер. При этом в случае полной триангуляции, вокруг каждой из них образуются 6 треугольников. Таким образом, каждому узлу соответствуют 3 ребра и 2 грани. Отсюда вклад $\Delta\chi = 1 - 3 + 2 = 0$. Такая вершина не влияет на Эйлерову характеристику структуры. Теперь предположим, что число соседей отлично от 6 и равно n . Тогда вокруг узла будет n рёбер и n треугольников. Так как каждое ребро соединяет две вершины, а на каждый треугольник приходится

по 3 вершины, то узлу соответствуют $n/2$ рёбер и $n/3$ треугольников: $\Delta\chi = 1 - n/2 + n/3 = (6 - n)/6$. Отсюда возникает понятие топологического заряда $q = (6 - n)$.

При полной триангуляции сумма топологических зарядов всех узлов должна равняться $\sum q_i = 6\chi$ (1). Например, для сферы полный топологический заряд всех узлов равен: $\sum q_i = 12$. Таким образом, гексагональный локальный порядок с наименьшей энергией не может существовать на всей сферической поверхности по геометрическим причинам. Это явление называется геометрической фрустрацией. Существование дефектов возможно и на плоскости и в трехмерных кристаллах. Отличие сферы состоит лишь в том, что на ней дефекты должны существовать обязательно и причём только в определённых количествах. Равенство топологического заряда полностью триангулированной решетки на сфере двенадцати в простейшем случае приводит к образованию двенадцати дефектов, так называемых дисклинаций. Дисклинация — это вершина, имеющая отличное от 6 число соседей и обладающая топологическим зарядом. Если точка с 5 соседями находится рядом с точкой с 7 соседями — это другой вид дефекта — дислокация. Сферический кристалл может содержать множество дислокаций, так как общий топологический заряд этих двух точек равен $+1 - 1 = 0$. Чем больше дислокаций, тем менее симметричным и совершенным выглядит кристалл. Образование дополнительных дислокаций на сфере не обязательно. Однако, образование подобного типа дефектов подтверждаются экспериментальными исследованиями эмульсии Пикеринга [11,12]. Образовавшаяся в ходе эксперимента геометрия решётки анализировалась с помощью триангуляции по алгоритму Делоне применительно к сферической поверхности. На капле с отношением $R/a = 4.2$, где a - средний размер частиц, были обнаружены 12 изолированных дефектов. Несколько другой результат был получен на поверхности больших капель. На них присутствовали протяженные дефекты, несущие топологический заряд, названные авторами рубцами, и имеющими длину около 30° . Эти рубцы появляются только для капель с соотношением

$R/a \geq 5$. Отсюда следует, что для появления этих рубцов на сфере в основном состоянии соотношение R/a должно превышать критическое значение $(R/a)_c \approx 5$, соответствующее числу частиц $N \approx 360$ [11]. Точное значение $(R/a)_c$ зависит от особенностей микроскопического потенциала. Образование таких протяженных дефектов объясняется снятием механического напряжения с изолированных дисклинаций введением линейных групп дислокаций. Но, в отличие от обычных материалов, где цепочки дислокаций обычно оканчиваются на только границе образца, обрыв дислокации внутри кристалла является отличительной особенностью искривлённой поверхности. Однако, описание дефектов, основанное на полной триангуляции, имеет ряд недостатков, которые будут представлены далее.

Целью данной работы являлось исследование различных типов дефектов, возникающих в состоянии равновесия, то есть состоянии с минимумом свободной энергии для заданного числа частиц на сфере. Для определения подобных состояний и возникающих при этом дефектов была предложена следующая модель. В качестве начального приближения была принята сфера радиусом $R = 1$, на которой случайным образом расположены N частиц. Взаимодействие всех частиц, составляющих оболочку, описывается потенциалом $U = 1/r^{12}$. Этот потенциал представляет собой отталкивающий член в потенциале Леннарда-Джонса и является простой аппроксимацией реального потенциала, которую можно использовать при физическом моделировании замкнутых оболочек. Минимум энергии полученной структуры находится методом градиентного спуска с переменным шагом. Среди полученных оболочек выбирается структура с минимальной энергией, и рассматриваются дефекты, образовавшиеся в процессе минимизации. Следует отметить, что конечной целью не являлось нахождение абсолютного минимума энергии, т.к. с увеличением количества частиц резко возрастает число близких по энергиям квазистабильных состояний, что сильно затрудняет поиск абсолютного минимума полной

энергии. Поэтому изучаемые дефекты, относятся к состояниям с локальным минимумом энергии.

Под дефектами понимались области, структура и энергия которых отлична от гексагональной решётки на сфере. Геометрически эти области легко определить, если посчитать для каждой частицы число соседей, лежащих в области $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq \varepsilon \cdot r_{min}$, где r_{min} – расстояние до ближайшей частицы. Если $\varepsilon \approx 1$, то мы считаем только ближайших соседей. Тогда дефектами считаются области, в которых количество ближайших соседей отлично от 6. Данное представление можно расширить, по аналогии с координационными сферами в трехмерных кристаллах, только в случае двумерных поверхностей координационными фигурами будут окружности.

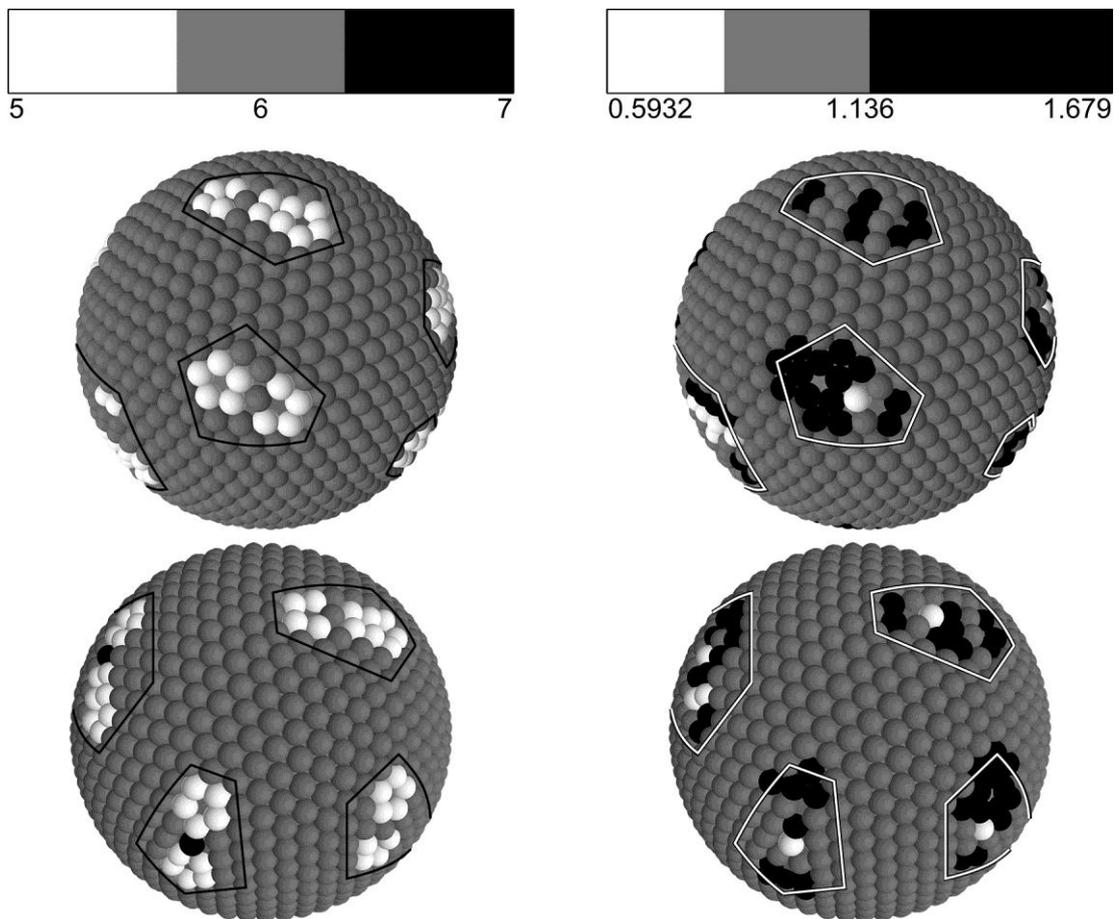


Рис. 1. – Локальный минимум структуры с $N = 1082$ частицы. Слева: количество ближайших соседей в 1 координационной окружности $\varepsilon = 1.23$.

Справа: относительная энергия частиц.

На рис.1 представлена одна из полученных структур, для $N = 1082$. Выбор данного числа частиц обусловлен особенностями построения

Каспара-Клуга для икосаэдрических вирусов ($h = k = 6$). Данное равновесное высокосимметричное состояние является метастабильным, с полной энергией приблизительно на 3% превышающей энергию представленной на рисунке 1 структуры. Этот факт говорит, что для большого числа частиц энергетически выгодно образование низко симметричных дефектных структур. На данном рисунке хорошо видна корреляция расположения дефектных областей с распределением относительной энергией E/E_{full} частиц. Энергии частиц, составляющих дефекты, отличается от средней энергии, как в большую, так и меньшую сторону. Для удобства рассмотрения отдельных типов дефектов была сделана развёртка сферы на плоскость в проекции Меркатора (рис.2).

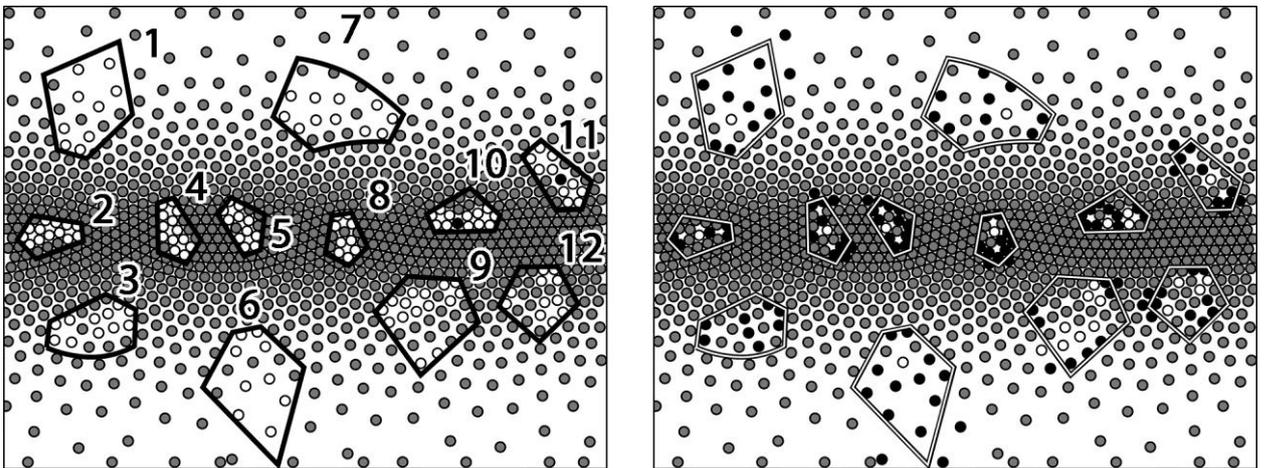


Рис. 2. –Развёртка структуры с $N = 1082$ частицы на плоскость.

На данной развёртке дефекты окружены полигонами, стороны которых параллельны линиям гексагонального порядка, таким образом, чтобы их периметр был минимальным. Как видно из рис.2 все полигоны представляют собой пятиугольники, и их количество равно 12. Заметим, что дефекты №1, 6, 8; №2, 4; №3, 7 являются одинаковыми. Если положить, что топологический заряд дефекта окруженного n -угольником равен $q = 6 - n$ (2), то следствие из теоремы Эйлера для топологического заряда (1) останется верным, при условии, что суммирование теперь будет вестись по всем полигонам. Таким образом, мы получаем способ определения топологического заряда дефекта по количеству сторон окружающего полигона, и не зависящий от его внутренней структуры. Альтернативный

способ определения топологического заряда, предложенный в [11] и использующий в своей основе триангуляцию Делоне, требует знания всей структуры, в отличие от предложенного выше метода. Но это не единственный недостаток метода полной триангуляции. Чтобы показать остальные, рассмотрим наиболее часто встречающийся в данной структуре дефект №1.

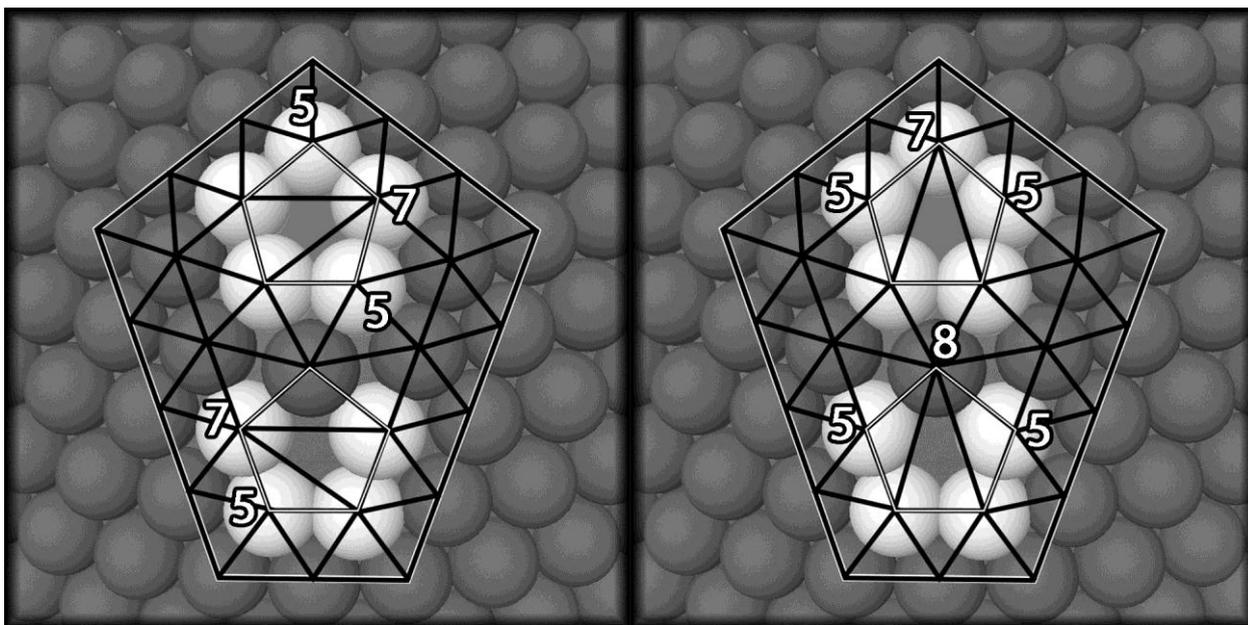


Рис. 3. –Возможные триангуляции дефекта.

В данном случае в составе дефекта видны два пятиугольника, причём вершины каждого из них имеют по пять соседей. Триангуляцию каждого из них можно произвести пятью различными равноправными (если пятиугольник строго симметричен) способами. Это связано с тем, что единственность триангуляции по алгоритму Делоне нарушается, в случае, когда все точки, принадлежащие одному кругу, лежат на его окружности и их количество больше трёх. Таким образом, при триангуляции один и тот же дефект может иметь различную структуру – так представленный на рис. 3 дефект имеет 25 различных триангуляций, две из которых представлены на рис. 3, но его топологический заряд всегда равен 1. При этом только в одном из двадцати пяти случаев при триангуляции сохраняется внутренняя симметрия дефекта (рис. 3 справа), для чего приходится вводить частицу с топологическим зарядом -2. Всё это говорит о том, что этот метод является

не более чем абстрактной математической моделью. Предложенный в данной статье метод лишен этих недостатков. Для каждого дефекта существует единственный пятиугольник обладающий наименьшим периметром. Симметрия дефекта либо совпадает, либо ниже симметрии полигона. Также известно, что дисклинацию можно получить путём вырезания или вклеивания сектора в плоскую гексагональную решетку, при этом тип дисклинации связан с углом сектора. Так для получения дисклинации с топологическим зарядом равным 1, нужно вырезать сектор с углом равным $\pi/3$. Также эта величина определяет угол поворота линий гексагонального порядка при обходе вокруг дисклинации. Из геометрических соображений следует, что при прохождении вокруг одного угла полигона α , направление линий гексагонального порядка изменяется на угол $\Delta\varphi = 2\pi/3 - \alpha$. При полном обходе мы получаем $\varphi = \sum (2\pi/3 - \alpha) = 2\pi n/3 - \pi(n - 2) = 2\pi - n\pi/3$, или, используя связь (2) топологического заряда с числом сторон полигона, $\varphi = q\pi/3$. Таким образом, угол поворота линий гексагонального порядка при обходе вокруг дефекта зависит только от количества сторон окружающего его полигона, а не от их длины. Поэтому длина стороны влияет на скорость изменения направления линий гексагонального порядка. С ростом длины поворот происходит более плавно и постепенно, сохраняя квазигексагональный порядок на большей области. Это приводит к тому, что увеличение периметра дефектов снимает напряжение с дисклинации. Но при этом также энергетически выгодным остается то, чтобы как можно меньше частиц участвовало в образовании дефекта. Из компромисса между большим периметром и малой площадью и следует энергетически выгодная узкая и протяженная форма дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12085 офи_м.

Литература

1. Caspar D. L. D., Klug A. Physical principles in the construction of regular viruses // Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. **27**, 1 (1962)
2. Marzec C.J., Day L.A. Pattern formation in icosahedral virus capsids: the papova viruses and Nudaurelia capensis beta virus // Biophys. Jour. **65**, 2559 (1993)
3. Leiderer, P. Ions at helium interfaces // Z. Phys. B **98**, 303 (1995)
4. Ramsden W. Separation of Solids in the Surface-layers of Solutions and 'Suspensions' // Proc. R. Soc. London **72**, 156 (1903)
5. Sloane N.J.A. The Packing of Spheres // Sci. Am. **250**, 116 (1984)
6. Conway J.H., Sloane N.J.A. Sphere Packings, Lattices and Groups, 3rd ed. (Springer-Verlag, New York 1998)
7. Thomson J.J. On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure // Phil. Mag. **7**, 237 (1904)
8. Smale S. Mathematical Problems for the Next Century. Mathematics: Frontiers and Perspectives // Amer. Math. Soc., Providence, RI, 271 (2000)
9. Crick F. H. C., Watson J. D. Structure of Small Viruses // Nature **177**, 473 (1956)
10. Dinsmore A.D., Hsu M. F., Nikolaides M.G., Marquez M., Bausch A.R., Weitz D.A. Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles // Science **298**, 1006 (2002)
11. Bausch A. R., Bowick M. J., Cacciuto A., Dinsmore A. D., Hsu M. F., Nelson D. R., Nikolaides M. G., Travesset A., and Weitz D. A. Grain Boundary Scars and Spherical Crystallography // Science **299**, 1716 (2003)
12. T. Einert, P. Lipowsky, J. Schilling, M. J. Bowick, and A. Bausch. Grain boundary scars on spherical crystals // Langmuir **21**, 12076 (2005)