## Задача 9.

## Математика кластеров (11 баллов)

**1. (1 балл)** Икосаэдрическую симметрию также имеют капсиды некоторых вирусов, фуллерен $C_{60}$, квазикрисcаллы (Нобелевская премия по химии, 2011 г), а также молекулы ряда высших боранов.

**2. (6 баллов)** Вывод формулы:

1) Исходя из рисунка, запишем значение первых пяти членов искомой последовательности:

**n** = 1, **N** = 1 + 12 = **13**

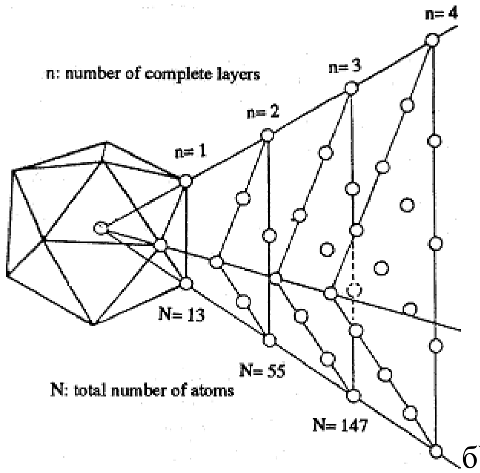
**n** = 2, **N** = (1 + 12) + 12(*по одному на каждую вершину*) + 30(*по одному на каждое ребро*) = **55**

**n** = 3, **N** = (1 + 12) + (12 + 30) + 12(*по одному на каждую вершину*) + 2*30(*по два на каждое ребро*) + 20(*по одному на каждую грань*) = **147**

**n** = 4, **N** = (1 + 12) + (12 + 30) + (12 + 2*30 + 20) + 12(*по одному на каждую вершину*) + 3*30(*по три на каждое ребро*) + 3*20(*по три на каждую грань*) = **309**

**n** = 5, **N** = (1 + 12) + (12 + 30) + (12 + 2*30 + 20) + (12 + 3*30 + 3*20) + 12(*по одному на каждую вершину*) + 4*30(*по четыре на каждое ребро*) + 6*20(*по шесть на каждую грань*) = **561**

Таким образом, получаем ряд **13, 55, 147, 309, 561**…




а) б)

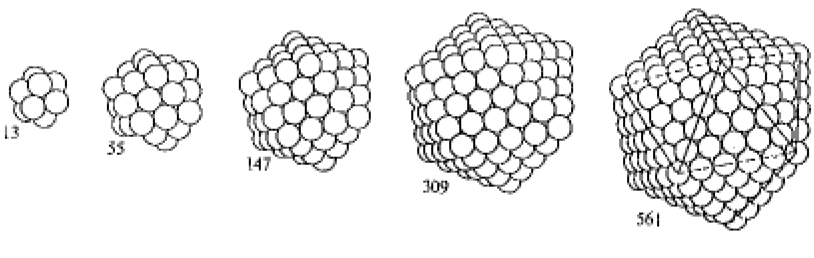



Рис. 2. Принцип послойного формирования простейших икосаэдрических кластеров: а) зависимость вида грани икосаэдра от порядкового номера оболочки **n**. б) внешний вид кластеров с **n** = 1 – 5: **13, 55, 147, 309, 561**

2) При внимательном рассмотрении оказывается, что $\mathbf{N_n}$ (**n**-ный член рассматриваемой последовательности) можно представить как **n**-ную частичную сумму членов еще одной последовательности $N_n = \sum_{m=0}^{n} M_m$, которая, в свою очередь, может быть записана как:

1, 12, (12 + 30), (12 + 2*30 + 20), (12 + 3*30 + 3*20), (12 + 4*30 + 6*20) …

или **1, 12, 42, 92, 162, 252** … – где каждый член – это число атомов в **n**-ном слое икосаэдрического кластера, начиная с нулевого – центрального атома.

3) Выведем формулу общего члена данного ряда $\mathbf{M_m}$ – зависимости числа атомов в икосаэдрическом слое от номера слоя.

I Способ: Для этого надо записать разности $M_{m+1} - M_m$ для $m > 0$ ($M_0 = 1$):

$$M_2 - M_1 = 42 - 12 = 30 = 10 + 20$$
$$M_3 - M_2 = 92 - 42 = 50 = 10 + 2 \cdot 20$$
$$M_4 - M_3 = 162 - 92 = 70 = 10 + 3 \cdot 20$$
$$M_5 - M_4 = 252 - 162 = 90 = 10 + 4 \cdot 20$$

или

$$M_2 = M_1 + 10 + 20$$
$$M_3 = M_2 + 10 + 2 \cdot 20 = M_1 + 10 + 20 + 10 + 2 \cdot 20$$
$$M_4 = M_3 + 10 + 3 \cdot 20 = M_2 + 10 + 3 \cdot 20 = M_1 + 10 + 20 + 10 + 2 \cdot 20 + 10 + 3 \cdot 20$$
$$M_5 = M_4 + 10 + 4 \cdot 20 = M_3 + 10 + 3 \cdot 20 + 10 + 4 \cdot 20 = M_1 + 10 + 20 + 10 + 2 \cdot 20 + 10 + 3 \cdot 20 + 10 + 4 \cdot 20$$

Анализируя последнюю группу выражений, можно вывести следующую формулу:

$M_m = M_{m-1} + 10 + 20(m-1)$ для $m > 1$ или $M_{m+1} = M_m + 10 + 20m$ для $m > 0$.

Преобразуем:

$$M_{m+1} = M_1 + \sum_{k=1}^{m} (20k + 10) = M_1 + 10m + 20\sum_{k=1}^{m} k = 12 + 10m + \frac{20m(m+1)}{2} = 12 + 10m + 10m^2 + 10m$$
$$M_{m+1} = 10m^2 + 20m + 12$$
$$M_m = M_{m+1} - (10 + 20m) = 10m^2 + 20m + 12 - (10 + 20m) = 10m^2 + 2$$

Таким образом, общий член данного ряда: $M_0 = 1$, $M_m = 10m^2 + 2$, $m > 0$.

(Вывод $\sum_{k=1}^{m} k = \frac{m(m+1)}{2}$ см. далее)

II Способ:

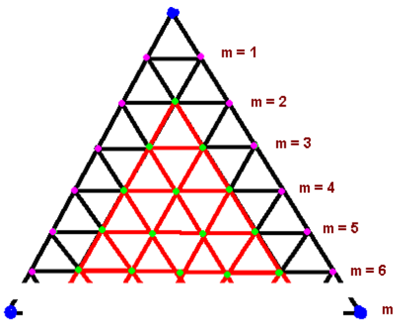



Рис. 3. Зависимость размера грани икосаэдра от порядкового номера оболочки **m**. Здесь: синим цветом отмечены атомы, лежащие в вершинах икосаэдра, пурпурным – на его рёбрах, салатовым – на гранях.

Как можно видеть из Рис. 1а и 3, в слое при любом **m** в каждой вершине треугольника будет по атому, на каждом ребре будет (**m** - 1) атома, и (при **m** > 2) по $\sum_{k=3}^{m}(k-2)$ атома на каждой грани. Поскольку у икосаэдра 12 вершин, 30 рёбер и 20 граней, то общее количество атомов в **m**-ном икосаэдрическом составит (при **m** > 2):

$$M_m = 12 + 30(m-1) + 20\sum_{k=3}^{m}(k-2) \text{ – вершины + рёбра + грани}$$

Заметим, что $\sum_{k=2}^{m}(k-2) = \sum_{k=3}^{m}(k-2) + 0$ для **m** > 1.

Преобразуем:

$$M_m = 12 + 30(m-1) + 20\sum_{k=2}^{m}(k-2) = 12 + 30(m-1) + 20\sum_{k=2}^{m}k - 20\sum_{k=2}^{m}2$$

$$M_m = 12 + 30(m-1) + 20\left(\sum_{k=1}^{m}k - 1\right) - 20\cdot 2(m-1) = 12 - 10(m-1) - 20\sum_{k=1}^{m}k - 20$$

$$M_m = 2 - 10m + 20\sum_{k=1}^{m}k = 2 - 10m + 20\frac{m(m+1)}{2} = 2 - 10m + 10m^2 + 10m = 10m^2 + 2$$

4) Подставляя в формулу для $\mathbf{N_n}$ полученную формулу общего члена ряда $\mathbf{M_m}$ и проводя ряд преобразований, получаем

$$N_n = 1 + \sum_{m=1}^{n}(10m^2 + 2) = 1 + 10\sum_{m=1}^{n}m^2 + \sum_{m=1}^{n}2 = 1 + 10\sum_{m=1}^{n}m^2 + 2n.$$

5) Выведем замкнутые выражения для частных сумм $\sum_{k=1}^{m}k$ и $\sum_{m=1}^{n}m^2$. Для этого воспользуемся методом приведения.

$$\sum_{m=1}^{n}(m+1)^2=\sum_{m=1}^{n}\left(m^2+2m+1\right)=\sum_{m=1}^{n}m^2+2\sum_{m=1}^{n}m+\sum_{m=1}^{n}1=\sum_{m=1}^{n}m^2+(n+1)^2-1$$

$$2\sum_{m=1}^{n}m+\sum_{m=1}^{n}1=(n+1)^2-1$$

$$\sum_{m=1}^{n}m=\frac{1}{2}\left((n+1)^2-1-n\right)=\frac{n^2+2n+1-1-n}{2}=\frac{n^2+n}{2}=\frac{n(n+1)}{2}$$

$$\sum_{m=1}^{n}(m+1)^3=\sum_{m=1}^{n}\left(m^3+3m^2+3m+1\right)=\sum_{m=1}^{n}m^3+3\sum_{m=1}^{n}m^2+3\sum_{m=1}^{n}m+\sum_{m=1}^{n}1=\sum_{m=1}^{n}m^3+(n+1)^3-1$$

$$3\sum_{m=1}^{n}m^2+3\sum_{m=1}^{n}m+\sum_{m=1}^{n}1=(n+1)^3-1$$

$$\sum_{m=1}^{n}m^2=\frac{1}{3}\left((n+1)^3-1-3\frac{n(n+1)}{2}-n\right)=\frac{2\left(n^3+3n^2+3n+1\right)-2-3n(n+1)-2n}{3\cdot 2}=\frac{3n^3+3n^2+n}{6}$$

$$\sum_{m=1}^{n}m^2=\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$$

Вывод выражений $\sum_{k=1}^{m}k=\frac{m(m+1)}{2}$ и $\sum_{m=1}^{n}m^2=\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$ может быть сделан и другими способами, подробнее см. *Грехэм Р., Кнут Д., Паташник О.. Конкретная математика. Основание информатики: Пер. с англ. – М.: Мир, 1998. – 703 с.*

6) Тогда

$$N_n=1+10\sum_{m=1}^{n}m^2+2n=1+2n+10\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}=1+2n+5\frac{2n^3+3n^2+n}{3}=\frac{1}{3}\left(10n^3+15n^2+11n+3\right)$$

**3. (1 балл)** Число атомов **N** в икосаэдрическом кластере определяется числом слоев вокруг центрального атома **n** по формуле $N_n=\frac{1}{3}\left(10n^3+15n^2+11n+3\right)$.

Таким образом, кластеры: $Au_{13}$, $Au_{55}$, $Fe_{55}$, $Fe_{147}$, $Pt_{309}(phen^*)_{36}O_{30}$, $Pd_{561}(phen)_{60}(OAc)_{180}$

**4. (2 балла)** Примерный размер кластера – это диаметр описанной вокруг икосаэдра окружности, то есть, удвоенная длина отрезка, исходящего из центра икосаэдра вдоль оси пятого порядка: $D=2R$. В свою очередь, $R=2nr+r$, где **r** – радиус атома металла.

Тогда оценочные размеры кластеров:

| Кластер | $Au_{13}$ | $Au_{55}$ | $Fe_{55}$ | $Fe_{147}$ | $Pt_{309}$ | $Pd_{561}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **n** | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| r, нм | 0,144 | 0,144 | 0,124 | 0,124 | 0,139 | 0,138 |
| D, нм | 0,864 | 1,44 | 1,24 | 1,736 | 2,502 | 3,036 |

**5. (1 балл)** Доля поверхностных атомов в кластере с числом оболочек **n**:

$$\frac{N_n - N_{n-1}}{N_n} \cdot 100\%$$

| Кластер | $Au_{13}$ | $Au_{55}$ | $Fe_{55}$ | $Fe_{147}$ | $Pt_{309}$ | $Pd_{561}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % атомов на поверхности | 92,3 | 76,4 | 76,4 | 62,6 | 52,4 | 44,9 |