

УДК 621.315.592

Н.В. Глосковська¹ В.В.Ільїн² К.Хайнцінгер³

Малі кластери оксиду магнію у поляризаційній моделі

¹Інститут теоретичної фізики ім.М.М.Боголюбова НАН України, 03143,
м.Київ, вул.Метрологічна, 14^б; т.266-91-17; e-mail: glos@bigfoot.com

²The Weizmann Institute of Science, 76100, Rehovot, Israel

³Max.-Planck-Institute fuer Chemie (Otto.-Hahn.-Institute), 6500, Mainz, Germany

У межах поляризаційної моделі вивчались структурні та енергетичні характеристики малих кластерів оксиду магнію. Оптимізовані геометричні параметри розглянутих систем добре узгоджуються з відомими даними квантовомеханічних розрахунків. Досліджено зміну властивостей оксиду магнію під дією процесу гідроксилювання: при взаємодії з протонами відбувається стискання системи, а у випадку OH^- – груп спостерігається протилежний ефект. Вплив цього процесу зменшується із зростанням кількості атомів у кластерах.

Ключові слова: поляризаційна модель, кластери, гідроксилювання.

Стаття поступила до редакції 03.11.2000; прийнята до друку 20.11.2000

З'ясування фізичних властивостей кластерів в залежності від їх розмірів дає можливість зрозуміти, як перетворюються характеристики системи при переході від газової до конденсованої фази. Ця актуальна проблема вимагає розробки адекватної моделі атом-атомних потенціалів для різних систем із збереженням прийнятної простоти розрахунків.

В останні роки з'явилося багато теоретичних досліджень, присвячених кількісному опису взаємодій у кластерах оксиду магнію [1-5]. Зокрема, у роботі [2] ця сполука була розглянута у межах моделі жорсткого іону. Виконавши розрахунки із різними зарядами на атомах, автори дійшли до висновку, що ця модель не може застосовуватись для вивчення властивостей мономеру та об'ємного кристалу MgO з достатньою точністю. Відомо, що заряди іонів в об'ємному кристалі наближаються до величин, характерних для чисто іонних сполук ($\pm 2e$). Енергія та довжина зв'язку,

стисливість кристалу, а також набори параметрів, розраховані за допомогою моделі жорсткого іону із такими зарядами в середньому відхиляються від експериментальних даних не більше, ніж на 10%. Однак, результати обчислення характеристик мономеру, проведені з використанням цих зарядів і параметрів, знаходяться у слабкому узгодженні з даними експерименту. Наприклад, дипольний момент більше, ніж удвічі перевищує експериментально виміряну величину (6.26D). При використанні зарядів $\pm 1e$ та наборі параметрів, що відповідають довжині зв'язку $1,75\text{\AA}$, характерній для мономеру [6], розрахований дипольний момент приблизно на 25% більший, а енергія зв'язку між атомами становить лише 50% від експериментальної величини (59 ккал/моль). Характеристики об'ємного кристалу у цьому випадку стають ще менш точними, ніж для мономеру.

Шлях до покращення моделі жорсткого

іону та більш вдалого опису властивостей систем оксиду магнію - це врахування поляризаційних внесків у потенціал взаємодії. Ця ідея, зокрема, була реалізована у межах так званої оболонкової моделі [7,8]. У цій моделі валентні електрони іонів зображуються оболонками з нульовою масою, які взаємодіють по гармонічному закону з власними ядрами та з оболонками сусідніх іонів, що відповідає поляризованості іонів та взаємодіям завдяки перекриванню електронних оболонок, відповідно. При застосуванні такого підходу отримуються різні ефективні заряди іонів для мономеру та об'ємного кристалу, оскільки у цих граничних випадках всього діапазону кластерів MgO поляризаційні ефекти суттєво різняться. У кристалі оксиду магнію внаслідок симетрії системи поляризаційні внески відсутні, та іони можуть розглядатися як жорсткі. Тому розрахунки у рамках оболонкової моделі для об'ємного кристалу оксиду магнію практично збігаються з результатами, отриманими для моделі жорсткого іону (це невірно для випадків, коли розглядаються дефекти або напруження, які порушують симетрію кристалу). Іони в мономері і більшість іонів у кластерах розподілені таким чином, що виникають значні зсуви у електронних оболонках сильно поляризованих іонів O^{2-} у напрямку до майже жорстких іонів Mg^{2+} , що зменшує величини ефективних зарядів іонів.

Однак, на думку авторів [2], розгляд поляризаційних ефектів у межах іонної оболонкової моделі не вносить значного покращення у відповідність між розрахованими та експериментальними величинами. Ймовірно, це відбувається тому, що іонна модель не враховує ковалентних внесків у зв'язок, які не тільки присутні, але й змінюються як функція від розмірів кластеру. Зміна ковалентності чітко прослідковується у зв'язку з великою різницею між зарядами іонів, що утворюють мономер ($\pm 0,92e$ [6]) та кристал (близько $\pm 2e$).

Залежність заряду від координаційного числа можна зобразити формулою:

$$q = 2 - 2z \frac{\beta^2}{(E_A - E_C)^2}, \quad (1)$$

де E_A і E_C - орбітальні енергії аніона і катіона [1]. Згідно з (1) при збільшенні координаційного числа заряд повинен зменшуватись, у випадку оксиду магнію спостерігається зворотня залежність. Це пояснюється тим, що значення заряду в іоноквалентних системах залежить від співвідношення між ефектом ковалентності та дією поля Маделунга: при збільшенні координаційного числа кількість усупільнених електронів зростає, але в той же час посилюються взаємодії Маделунга, які сприяють більшому розділенню між катіонними та аніонними орбіталями, результатом чого є збільшення зарядів на іонах. У системах MgO переважає останній ефект.

Як показав аналіз [1], структурні характеристики малих кластерів оксиду магнію більш чутливі до значення координаційного числа Z , ніж до значення константи Маделунга α_M : при певному значенні Z міжатомна відстань залишається майже постійною навіть при змінненні значення α_M . У чисто іонних системах така залежність не спостерігається. Врахування цих ефектів являє собою певну складність, і, незважаючи на значні зусилля по створенню моделі для опису властивостей кластерів оксиду магнію, це питання дотепер залишається відкритим.

У роботі [9] нами запропоновано загальний підхід для моделювання взаємодій у системах оксиду магнію з можливістю врахування впливу молекул води та продуктів її дисоціації. Вираз для потенціальної енергії у побудованій поляризаційній моделі містить дві складові – адитивну, що відповідає бінарним взаємодіям, та поляризаційну, що враховує вплив кооперативних ефектів. Поляризаційний внесок у моделі пов'язаний з постульованою скалярною поляризованістю іонів кисню ($\alpha=1,44\text{\AA}^3$ [10]), що приводить до появи на них поляризаційних дипольних моментів. Суттєвим елементом цієї моделі є запровадження так званої вимикаючої функції S , що дозволяє феноменологічно

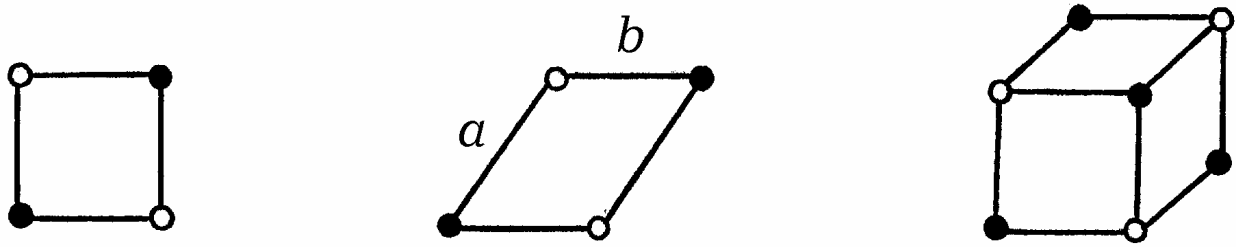


Рис.1. Структура кластерів $(\text{MgO})_2$ та $(\text{MgO})_4$. (Порожніми та чорними кружками позначаються іони кисню та магнію, відповідно).

враховувати ковалентність зв'язку у молекулі [11]. У прийнятому нами наближенні повна енергія молекули MgO дорівнює

$$U_{tot} = \varphi_{\text{MgO}}(r) - \frac{4e^2}{r} - 2\alpha \frac{e^2 S^2(r)}{r^4}. \quad (2)$$

Її короткодійна складова зображувалась потенціалом Борна-Майєра

$$\varphi_{\text{MgO}}(r) = Ae^{-\gamma r} \quad (3)$$

та була параметризована із залученням співвідношень, що характеризують рівноважну конфігурацію молекули MgO ($A=74,81$ ккал/моль, $\gamma=1,59 \text{ \AA}^{-1}$). Вигляд функції S визначався з рівності (2), де величина повної енергії молекули відома з результатів розрахунків *ab initio* [9].

У рамках поляризаційної моделі з потенціалом (2) нами розглядалися нейтральні кластери $(\text{MgO})_2$ та $(\text{MgO})_4$ (рис.1). Вираз для розрахунку неадитивного поляризаційного внеску базується на результатах класичної електростатики частинок, що поляризуються [12]. При розгляді системи з N частинок магнію та кисню і припущенні, що поляризованими є тільки аніони кисню, вважаємо, що на l -тому аніоні кисню наводиться індукований дипольний момент

$$\vec{\mu}_l = \alpha \vec{E}_l. \quad (4)$$

Електричне поле, що поляризує аніони, генерується всіма зарядами системи (крім власного) та рештою індукованих дипольних моментів:

$$\vec{E}_l = -\sum_{i \neq l} (q_i \vec{r}_{il}) r_{il}^{-3} S(r_{il}) - \sum_{k \neq l} \left(\vec{\mu}_k - \frac{3\vec{\mu}_k \vec{r}_{kl} \vec{r}_{kl}}{r_{kl}^2} \right) \frac{S(r_{kl})}{r_{kl}^3}, \quad (5)$$

Таблиця 1.

Результати розрахунків напівемпіричним і неемпіричним (*ab initio*) методами та дані поляризаційної моделі для довжини зв'язку та мінімальної енергії кластерів оксиду магнію.

Системи	Довжина зв'язку, \AA		Мінімальна енергія ккал/моль системи,		
	Поляризаційна модель	Дані розрахунків <i>ab initio</i> [4]	Поляризаційна модель	Дані розрахунків напівемп. мет. [1]	Дані розрахунків <i>ab initio</i> [4]
MgO					
Молекула	1,74	1,739	720,45	910,21	755,60
Кластер 1	1,82	1,836	26,35	9,41	-54,58
Кластер 2 (a≠b)	1,59 4,77	-	-11,29	-5,02	-
Кластер 3	2,20	1,932	-127,97	1,07	-100,37
Об'ємний кристал	2,34	2,23	-	-	-

де r_{il} - відстань між іонами. Поляризаційна енергія U_{pol} системи записується наступним чином:

$$U_{pol} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,l \\ i \neq l}} q_i (\bar{\mu}_i \bar{r}_{il}) r_{il}^{-3} S(r_{il}). \quad (6)$$

При заданому розташуванні частинок співвідношення (4) та (5) утворюють систему лінійно зв'язаних рівнянь, яка однозначно визначає поле E_i та дипольні моменти μ_i . Результати розрахунків оптимізованих геометричних параметрів та повної енергії нейтральних кластерів у порівнянні з даними квантовомеханічних розрахунків наводяться у табл.1. Як видно, із зростанням розмірів кластерів відбувається збільшення міжіонної відстані в системі. Поляризаційна модель приводить до чисельних значень, що достатньо добре узгоджуються з результатами неемпіричних розрахунків. Енергія зв'язку для кластерів обчислювалась за формулою

$$\Delta U = \frac{U_k}{k} - U_1, \quad (7)$$

де k - кількість пар Mg-O у кластері.

З даних, наведених у табл.1 випливає, що загалом залежність енергії зв'язку від розмірів кластеру знаходиться у відповідності з результатами обчислень методами *ab initio*. Поряд з тим, у роботі [4] вказується, що величина енергії, знайдена за допомогою неемпіричних квантовомеханічних методів, досить чутлива до розміру використаного базису, а також до врахування ефекту кореляції між електронами. При малих величинах енергії стабілізації спостерігається розбіжність результатів, отриманих неемпіричними та напівемпіричними методами. Отже, питання про кількісну енергетичну величину, яка характеризує стабільність кластеру, потребує подальшого вивчення. У зв'язку з цим видається корисним проаналізувати енергетичні і структурні характеристики малих кластерів у рамках модельного підходу.

Для кластеру **2** ($a=b$) на рис.2 наведена залежність енергії системи від кута Mg-O-Mg при відстані між іонами з табл.1. Як видно, найбільш стійкою є квадратна конфігурація. Разом з тим, порівняння з енергією мономеру показує, що і вона має тенденцію до розпаду на дві молекули MgO. Цей результат узгоджується з даними, отриманими в роботі [1], а неемпіричний розрахунок [4] вказує на стабільність кластеру **2**. Враховуючи малі значення енергії стабілізації, у межах квантовомеханічних підходів питання щодо стійкості квадратної конформації може бути вирішене лише при дослідженні залежності спостережуваного ефекту від кількості базисних функцій.

Аналіз показує, що у ромбічних кластерах при зменшенні кута Mg-O-Mg абсолютне значення поляризаційного внеску зменшується, що, природно, впливає на значення повної енергії системи: будь-яка конфігурація у вигляді ромба має мінімум повної енергії вище, ніж у квадратному кластері. Цей результат також узгоджується з даними розрахунків *ab initio*.

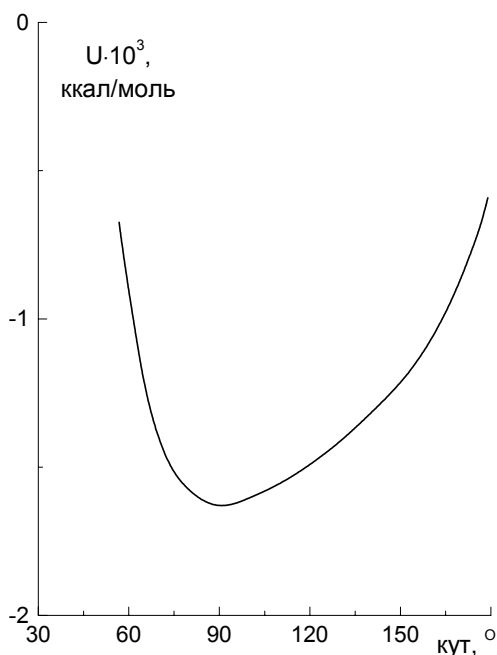


Рис.2. Залежність повної енергії кластеру **2** ($a=b$) від величини кута Mg-O-Mg.

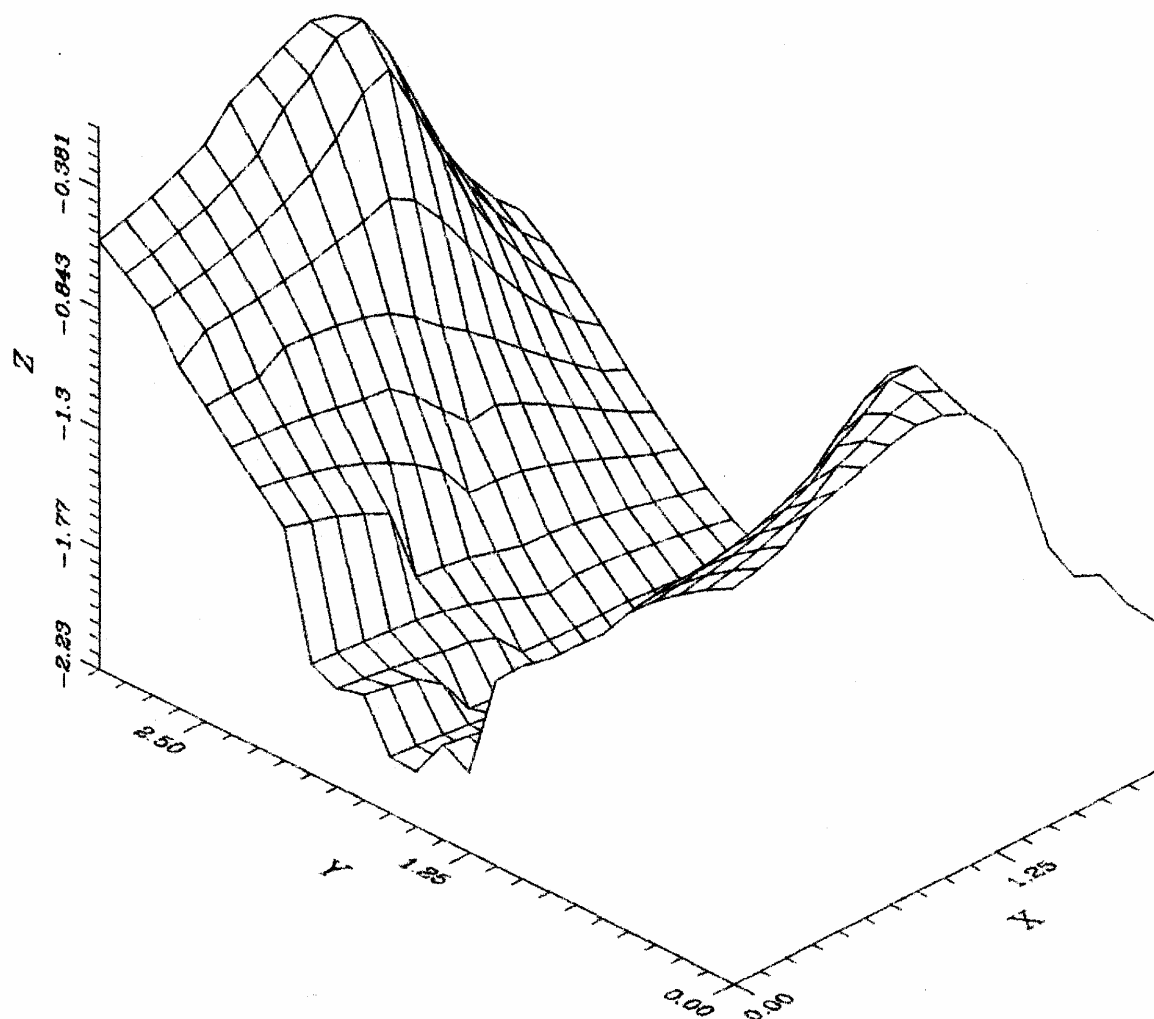


Рис.3. Залежність енергії кластеру 2 від довжини зв'язку та величини валентного кута (по вісі X – a/b ; по Y – величина валентного кута θ , рад; по Z – повна енергія кластеру, а.о.).

На рис.3 зображена енергетична поверхня кластеру 2 ($a \neq b$). Отримано, що енергетично найбільш вигідним є кластер з параметрами $a/b=3$, $\Theta=81^\circ$; при цьому енергія стабілізації (у порівнянні з величиною для кластеру 1) складає 75,3 ккал/моль. Отже, кластери типу $(MgO)_2$ не можна розглядати, як власне кластерні системи, оскільки вони являють собою дві молекули MgO , з'єднані міжмолекулярним зв'язком. Цей результат знаходиться у відповідності з даними, наведеними в роботі [1]. Зауважимо, що при врахуванні тільки кулонівських та короткодієвих адитивних внесків найбільш оптимальною є квадратна конфігурація.

Результати, отримані в межах поляризаційної моделі вказують на той

факт, що куб (кластер 3) є досить стабільною конфігурацією. Це підтверджує також додатковий аналіз стійкості цієї конформації за допомогою релаксаційних методів. Енергія стабілізації цієї системи узгоджується з даними розрахунку *ab initio*.

Проведені нами обчислення свідчать про важливість врахування поляризаційного внеску, який дозволяє ефективно відобразити ковалентність зв'язку. Відмітимо, що величина поляризаційного внеску у повну енергію малих кластерів, як правило, відносно невелика. Зокрема, якщо для молекули MgO вона складає 43%, то для квадратного кластеру – 8,5%. Стабілізація конфігурації паралелограму супроводжується зростанням величини поляризаційної складової до 38%, що також

є підтвердженням того, що ця система являє собою дві молекули, поєднані міжмолекулярним зв'язком. Найменшим з малих кластерів, який можна вважати цілісною системою, є кластер **3**.

При контакті з атмосферою поверхня систем оксиду магнію взаємодіє з молекулами води та продуктами її дисоціації. Результати експериментальних досліджень [13,14] показують, що поверхня

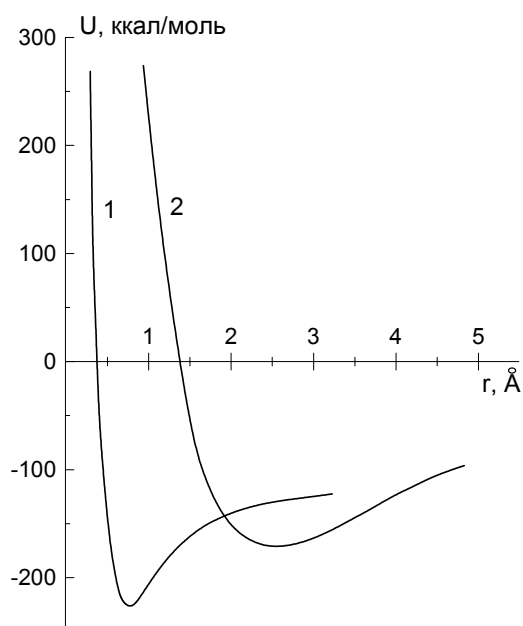


Рис.4. Адсорбційний потенціал протонів (крива 1) та аніонів гідроксилу (крива 2) на поверхні кластеру **3**.

MgO гідрокслюється. З метою встановлення характеру утворення гідроксильних груп нами були розглянуті характеристики взаємодії протонів H^+ та

аніонів OH^- (гідроксильні групи першого та другого типів, відповідно) з малими кластерами MgO [15]. Протони розташовувались з боку іонів кисню кластеру, а групи OH^- - з боку іонів магнію; при цьому в обох випадках зберігалась симетрія системи. Результати розрахунків наведені у табл.2. Енергія гідрокслювання обчислювалась як різниця між повною енергією системи та сумою ізольованих (кластер та іони, що з ним взаємодіють) підсистем, віднесена до одного активного центру.

При взаємодії протонів з системою $(MgO)_2$ в оптимальній конфігурації паралелограму відбувається вкорочення довжини зв'язку Mg-O, а відстань O - H^+ також стає меншою, ніж у вільному аніоні OH^- . Сторона a дорівнює $5,02\text{Å}$, кут Mg-O-Mg паралелограму зменшується до 70° . Отримані дані свідчать про те, що система, яка розглядається, стабільна і являє собою димер, утворений двома іон-молекулярними комплексами $H^+ \dots O-Mg$.

У випадку взаємодії чотирьох протонів з кластером **3** спостерігається деяке зменшення довжини зв'язку O-H в порівнянні з вільною групою. Внаслідок гідрокслювання відбувається також стискання системи MgO. Залежність енергії взаємодії протонів з кластером зображена на рис.4 (крива 1). При взаємодії груп OH^- з цим кластером проходить збільшення розмірів кластеру, при цьому відстань від аніонів OH^- до іонів магнію значно перевищує характерну відстань для такої системи (див.рис.4, крива 2). Таким чином, можна зробити висновок, що групи OH^- адсорбуються на поверхні кластеру MgO, не утворюючи хімічного зв'язку, на відміну від випадку гідрокслювання поверхні

Таблиця 2.

Характеристики гідроксильованих кластерів оксиду магнію (1 тип - взаємодія протонів H^+ з атомами кисню; 2 тип - взаємодія гідроксилів OH^- з атомами магнію).

Кількість атомів у кластері	Енергія взаємодії, ккал/моль		Довжина зв'язку, Å	
	1 тип	2 тип	1 тип	2 тип
4	-252,02	-190,10	0,66	1,96
8	-228,61	-172,96	0,80	2,65

протонами. Цей висновок підтверджується порівнянням даних на рис.4. З отриманих результатів також випливає, що найбільша енергія зв'язку спостерігається у протонів, тому поверхня MgO повинна розглядатися з гідроксильними групами цього типу.

- [1] S.Moukouri, C.Noguera. Theoretical study of small MgO clusters // *Z.Phys.D.* **24**, pp.71-79 (1992).
- [2] P.J.Ziemann, A.W., Jr.Castlema. Stabilities and structures of gas phase MgO clusters // *J.Chem.Phys.* **94(1)**, pp.718-728 (1991).
- [3] A.L.Shluger, J.D.Gale, C.R.A.Catlow. Molecular properties of the MgO surface // *J.Phys.Chem.* **96(25)**, pp.10389-(10397 1992).
- [4] J.M.Recio, R.Pandey, A.Ayuela, A.B.Kunz. Molecular orbital calculations on $(\text{MgO})_n$ and $(\text{MgO})_n^+$ clusters ($n=1-13$) // *J.Chem.Phys.* **98(1)**, pp.4783-4792 (1993).
- [5] S.Veliah, R.Pandey, Y.S.Li, J.M.Newsam, B.Vessal. Density functional study of structural and electronic properties of cube-like MgO clusters // *Chem.Phys.Lett.* **235(1/2)**, pp.530-571 (1995).
- [6] K.P.Huber, G.Herzberg. *Constants of diatomic molecules. Chap.4 in Molecular spectra and molecular structure, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).*
- [7] F.W. de Wette. *Surface vibrations of insulators in Dynamical properties of solids, Eds. G.K.Horton, A.A.Maradudin, Elsevier Sc.P., pp.133-177 (1990).*
- [8] M.J.L.Sangster, G.Peckham, D.H.Saunderson. Lattice dynamics of magnesium oxide // *J.Phys.C: Solid St. Phys.* **3**, pp.1026-1036 (1970).
- [9] Н.В.Глосковская, В.В.Ильин, А.В.Тулуб, К.Хайнцингер. Поляризационная модель кристалла оксида магния // *ДАН Украины* **8**, с.90-95 (1997).
- [10] В.Я.Антонченко, А.С.Давыдов, В.В.Ильин. *Основы физики воды*. Киев: Наук. думка (1991).
- [11] Н.В. Глосковська. Моделювання поверхневих явищ у кластерах оксиду магнію: *Автореф. дис. на здоб. наук. ступ. канд. фіз.-мат. наук*, ІТФ ім.М.М.Боголюбова НАН України, Київ (1997).
- [12] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Теория поля*. М.: Наука (1967).
- [13] А.А.Цыганенко, В.Н.Филимонов. Влияние кристаллической структуры окислов на ИК-спектры поверхности ОН-групп // *Успехи фотоники* **4**, с.51-74 (1974).
- [14] А.А.Давыдов. *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов* // Новосибирск (1984).
- [15] В.Я.Антонченко, Н.В.Глосковська, В.В.Ильин. Вплив гідроксилювання на коливання атомів поверхні оксиду магнію в поляризаційній моделі // *Матеріали V міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок*, Івано-Франківськ, с.322 (1995).

N.V.Gloskovskaya¹ V.V.Ilyin², K.Heinzinger³

Magnesium oxide small clusters in polarization model

¹*M.M.Bogolyubov Institute of Theoretical Physics NAS Ukraine, 03143 Kyiv, Metrologichna str., 14^b; tel. 266-91-17; e-mail: glos@bigfoot.com*

²*The Weizmann Institute of Science, 76100, Rehovot, Israel*

³*Max.-Planck-Institute fuer Chemie (Otto.-Hahn.-Institute), 6500, Mainz, Germany*

Structural and energetic characteristics of magnesium oxide small clusters have been studied in the frames of polarization model. Optimized geometrical parameters of considered systems are in good agreement with reported results of quantum-mechanical calculations. Change in magnesium oxide properties under hydroxylation process influence has been examined: interaction with protons results in compression of the system and the opposite effect is observed in the case of OH⁻-groups. Influence of this process becomes weaker with the increase of cluster size.