

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ БЮКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ**

На правах рукопису

**Глосковська  
Наталія Вікторівна**

УДК 539.215.4

**Моделювання поверхневих явищ у кластерах  
оксиду магнію**

01.04.24 - фізика колоїдних систем

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ-1997



00751637 (Т)

АВ 38.886

Робота виконана в Інституті теоретичної фізики ім.М.М.Боголюбова НАН України.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник **Ільїн Валерій Володимирович**, Інститут теоретичної фізики ім.М.М.Боголюбова НАН України, м. Київ

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор **Чалий Олександр Васильович**, Національний медичний університет, м.Київ, зав. кафедрою біофізики

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник **Симонова Тетяна Семенівна**, Інститут біоколоїдної хімії НАН України, м. Київ, зам. зав. відділом макрокінетики природних дисперсних систем

**Провідна організація:** Львівський державний університет ім.І.Я.Франка, кафедра загальної фізики

Захист дисертації відбудеться «18» грудня 1997р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.41.02 при Інституті біоколоїдної хімії НАН України за адресою: 252142, м.Київ, бул. Ак. Вернадського, 42. -

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту біоколоїдної хімії НАН України.

Автореферат розіслано «18» листопада 1997р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради, к.т.н.

Прокопенко В.А.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Дослідження явищ, що відбуваються на поверхнях оксидів металів, викликає постійний інтерес як в теоретичному, так і в практичному планах. Це пов'язано зі значною поширеністю оксидів металів у природі; зокрема, вони складають основу багатьох мінералів земної кори. Оксиди утворюються на поверхні більшості металів у природних умовах, тому розуміння механізму процесів, що проходять на границі металів, неможливе без урахування цього факту. Характерною рисою поверхневих явищ у таких системах є вплив молекул води, котрий у більшості випадків визначає специфіку фізико-хімічних перетворень на поверхні оксидів. Тому достатньо повний аналіз властивостей поверхні оксидів металів можливий лише при врахуванні її взаємодії з молекулами води.

Особливий інтерес становить дослідження кластерів оксидів металів, оскільки вони виявляються важливими в численних практичних застосуваннях. З теоретичної точки зору з'ясування властивостей кластерів дозволяє додатково вивчити закономірності зміни властивостей системи при переході від газової до конденсованої фази.

Оксид магнію широко використовується в адсорбційних і каталітичних процесах, для отримання спеціальної кераміки та захисних покриттів з високою термостійкістю. Значний вміст оксиду магнію в земній корі стимулює дослідження його властивостей для вирішення ряду екологічних проблем, у тому числі питань захисту ґрунту. Накопичено численний експериментальний матеріал щодо поверхневих характеристик оксиду магнію. Однак, внаслідок складності поверхневих явищ їх однозначна інтерпретація не завжди можлива. Тому перспективними є розробки теоретичних підходів для комплексного вивчення процесів, що відбуваються на поверхні оксиду магнію.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася у рамках науково-дослідних робіт Інституту теоретичної фізики ім.М.М.Боголюбова по темі №8 «Дослідження впливу приповерхневих шарів рідини на коливальні характеристики твердого тіла за допомогою методів обчислювального експерименту», № держреєстрації 0196И001615 та договору про наукове співробітництво між Україною та Німеччиною по темі «Дослідження властивостей водних систем біля поверхні оксидів металів».

**Мета і задачі дослідження** - розробка загального підходу для моделювання кластерів оксиду магнію з можливістю врахування впливу молекул води та продуктів її дисоціації і дослідження в межах розробленої моделі енергетичних, структурних та коливальних характеристик кластерів оксиду магнію в залежності від їх розмірів.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що в ній вперше

- розроблена загальна поляризаційна модель, яка дозволяє дослідити структурні та енергетичні характеристики молекул води, а також стан іонів оксиду магнію на поверхні та в об'ємній фазі;
- показано істотність внеску колективних ефектів у взаємодії в кластерах оксиду магнію та суттєвий вплив неадитивності взаємодій на стан іонів в залежності від координаційного числа;
- обчислено електростатичний та дипольний потенціали поверхні (001) кристалу оксиду магнію та розраховані дипольні моменти у межах запропонованої поляризаційної моделі;
- досліджено вплив процесу гідроксилювання на зміну енергетичних та структурних властивостей кластерів оксиду магнію;
- вивчено залежність коливальних характеристик кластерів оксиду магнію від їх розмірів у межах запропонованого підходу.

**Наукове і практичне значення результатів роботи.** Запропонований підхід може бути узагальнений для дослідження властивостей більш широкого класу кластерів оксидів металів. Розроблена модель, алгоритми і програми можуть бути використані при вивченні поверхневих процесів у системі кластери оксиду магнію - вода. Отримані результати можуть застосовуватись для інтерпретації експериментальних даних по гідроксилюванню поверхні кластерів оксиду магнію.

**Особистий внесок автора.** Постановка задачі здійснювалась при безпосередній участі автора. Основний об'єм представлених у роботі досліджень виконаний дисертантом особисто. Самостійно були проведені основні розрахунки та формулювання висновків. Більшість результатів (~ 80%), що опубліковані із співавторами, складають особистий доробок здобувача.

**Апробація результатів роботи та публікації.** Основні результати досліджень по темі дисертації висвітлені у доповідях: на міжнародній науковій конференції, присвяченій 150-річчю від дня народження І.Пулюя ( Львів-Тернопіль, 1995 ), V Міжнародній конференції по фізиці і технології тонких плівок ( Івано-Франківськ, 1995 ), на міжнародній конференції «Фундаментальні аспекти науки

про поверхню» ( Велика Британія, Йорк, 1995 ), на конференції « 20 років комп'ютерному моделюванню розчинів електролітів : де ми зараз знаходимось?» ( Німеччина, Майнц, 1995), а також на щорічній науковій сесії Інституту теоретичної фізики ім.М.М.Боголюбова НАН України. За темою дисертації опубліковано 6 робіт та 4 тезів доповідей.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних джерел з 106 найменувань.

Роботу викладено на 143 сторінках друкованого тексту; вона містить 32 рисунка і 11 таблиць.

### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, проаналізовано проблематику, якій вона присвячена, сформульовано мету роботи та окреслено коло завдань, що розглядаються у роботі.

У першому розділі наведений огляд теоретичних досліджень характеристик води та водних систем на сучасному етапі, особлива увага приділяється моделюванню властивостей води на границі розділу фаз.

У системі тверде тіло - вода в якості модельної поверхні розглядається оксид магнію. Адекватність теоретичного опису структурних та енергетичних характеристик таких систем в значній мірі визначається правильністю вибору потенціалів міжмолекулярної взаємодії.

У зв'язку з цим були розглянуті основні принципи побудови таких потенціалів. Якісною характеристикою взаємодії молекул між собою є потенціальна енергія взаємодії  $U(r_1, r_2 \dots r_N)$  для системи  $N$  молекул, де  $r_i$  - радіус-вектор  $i$ -тої молекули. Незважаючи на велике значення міжмолекулярних потенціалів при описі явищ на молекулярному рівні та чималі зусилля, витрачені на їх вивчення, точної інформації про них порівняно мало. Суттєва складність полягає у необхідності враховувати багаточастинкові взаємодії в системах з  $N$  частинок. У більшості випадків використовують ефективні бінарні потенціали, тобто такі, що дозволяють врахувати багаточастинкові внески. Тоді енергія системи набуває вигляду

$$U(R_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N U_2^{eff}(r_i, r_j), \quad (1)$$

де  $R_N = (r_1, r_2 \dots r_N)$ ,

$U_2^{eff}$  - середня енергія, що припадає на пару частинок.

У цьому розділі також аналізуються характеристики та особливості моделювання водних систем, а також існуючі моделі молекул води, що важливо для дослідження поверхневих ефектів. Поряд з цим наводяться основні характеристики кристалу оксиду магнію та обґрунтовується вибір його в якості об'єкта досліджень.

Другий розділ дисертації присвячений розгляду розробленої нами поляризаційної моделі, яка застосовується для опису характеристик молекули води та продуктів її дисоціації, а також особливостей взаємодії у кластерах оксиду магнію при переході від газової до об'ємної фази. 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 ( $\alpha = 1.44 \text{ \AA}^3$ ), яка приводить до появи на них поляризаційних дипольних моментів. Модель дозволяє врахувати внутрішньомолекулярні коливання атомів та дисоціацію молекули на іони. Суттєвим елементом поляризаційної моделі було запровадження так званої «вимикаючої» функції  $S$ , що дозволяє феноменологічно врахувати ковалентність зв'язку в молекулі. При параметризації цієї функції для випадку молекули води та оксиду магнію використовувались різні обчислювальні алгоритми із залученням експериментальних та квантовомеханічних даних.

У межах запропонованого підходу були розраховані структурні та енергетичні властивості молекули води, а також продуктів її дисоціації - іонів гідроксилу та оксонію. Отримані результати свідчать про достатньо адекватний опис властивостей водних систем за допомогою поляризаційної моделі. Слід також відзначити, що застосована нами модель є ефективною з точки зору використання комп'ютерного часу, що завжди важливо при розрахунках із застосуванням методів обчислювального експерименту.

У межах поляризаційної моделі молекула води розглядається як сукупність іонів  $H^+$  і  $O^{2-}$  (див. рис.1). Поле, що діє на іон кисню з боку зарядів на атомах водню, подається у вигляді

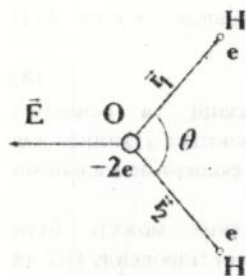


Рис.1. Геометрія ізольованої молекули води в поляризаційній моделі.

молекули води дорівнює

$$\vec{E} = -\frac{eS(r_1)}{r_1^3} \vec{r}_1 - \frac{eS(r_2)}{r_2^3} \vec{r}_2, \quad (2)$$

де  $e$  - заряд електрону.

$S(r)$  - вищезгадана вимикаюча функція, що враховує екранування протонів та ефективно зменшує величину заряду на атомах водню.

Функція  $S(r)$  повинна задовільняти умовам:

$$S(r) \rightarrow 1 \text{ при } r \rightarrow \infty,$$

$$S(r) \sim r^{-3} \text{ при } r \rightarrow 0. \quad (3)$$

У цій моделі повна внутрішня енергія

$$U_{tot} = U_Q + U_{sh} + U_I, \quad (4)$$

де  $U_Q$  - кулонівський внесок,

$U_{sh}$  - внесок короткодієвих сил ( $U_{sh} = \varphi(r_1) + \varphi(r_2)$ ), де  $\varphi(r)$  - короткодієвий потенціал взаємодії між іонами кисню та водню,

$U_I$  - індукційна (поляризаційна) енергія.

$$U_Q = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta}}. \quad (5)$$

$$U_I = -\frac{1}{2} \alpha \vec{E}^2 = -\frac{1}{2} \alpha e^2 \left[ \frac{S^2(r_1)}{r_1^4} + \frac{S^2(r_2)}{r_2^4} + 2 \frac{S(r_1) S(r_2)}{r_1^2 r_2^2} \cos \theta \right], \quad (6)$$

де  $\theta$  - валентний кут.

$\alpha$  - поляризованість іону кисню.

Функція  $S(r)$ , що задовільняє умовам (3), була вибрана у вигляді ланцюгового дробу:

$$S(r) = \frac{r^3}{r^3 + \frac{C_1}{r^3 + \frac{C_2}{r^3 + C_3}}}. \quad (7)$$

Її графік зображений на рис.2,а.

Короткодієний потенціал взаємодії вздовж зв'язку О-Н зображувався потенціалом Борна-Майєра:

$$\varphi(r) = A \exp(-\gamma r). \quad (8)$$

Отримані нами результати параметризації та основних розрахунків характеристик молекул води порівнюються з даними для поляризаційної моделі Стілнджера та Девіда та експериментальними і квантовомеханічними даними (табл.1).

Найпростіші системи, характеристики яких можуть бути вивчені у межах нашої поляризаційної моделі - іони гідроксиду ОН та гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Результати розрахунків характеристик цих іонів у межах поляризаційної моделі добре узгоджуються з відомими даними експериментів та застосувань методів *ab initio*.

Таблиця 1

Результати параметризації і характеристики молекули води та продуктів її дисоціації

Величина	Застосована модель	Модель Стілнджера та Девіда	Експеримент та розрахунок <i>ab initio</i>
$\text{H}_2\text{O}$			
$r_n, \text{Å}$	0,9364	0,9584	0,9572
$C_1, \text{Å}^6$	2,84584	-	-
$C_2, \text{Å}^6$	1,30082	-	-
$C_3, \text{Å}^3$	0,179663	-	-
$\gamma, \text{Å}^{-1}$	4,09	-	-
$A, \text{ккал/моль}$	7485,22	-	-
$\frac{\partial^2 U_{tot}}{\partial \theta^2}$ , ккал/(моль*рад <sup>2</sup> )	100,726	98,75	103,362
$U(104,523^\circ \rightarrow 180^\circ)$ , ккал/моль	21,046	19,820	23,9
$\text{OH}$			
$r_n, \text{Å}$	0,841	0,868	0,95
$U_{OH}(r_e)$ , ккал/моль	-599,913	-643,127	-
$\text{H}_3\text{O}^+$			
$r_n, \text{Å}$	1,051	1,041	-
$\theta_{HOH}^\circ$	101,651	107,9	111,6
$U_{H_3O^+}(r_e)$ , ккал/моль	-1055,54	-1203,551	-

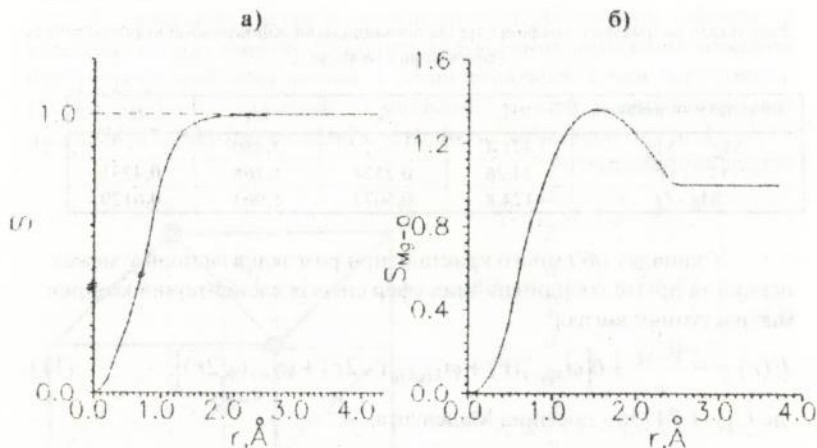


Рис. 2. Вмискаюча функція  $S(r)$  для взаємодій в молекулі а)  $\text{H}_2\text{O}$ , б)  $\text{MgO}$ .

При розгляді поляризаційної моделі оксиду магнію приймається, що іон кисню поляризується в електричному полі іону магнію, при цьому повна енергія молекули  $\text{MgO}$  дорівнює

$$U_{\text{tot}} = \varphi_{\text{MgO}}(r) - \frac{4e^2}{r} - 2\alpha \frac{e^2 S^2(r)}{r^4}. \quad (9)$$

Короткодійна частина  $\varphi_{\text{MgO}}(r)$  записувалась аналогічно (8) і була параметризована з використанням результатів розрахунків *ab initio* потенціальної кривої для цієї молекули ( $A=74,81$  ккал/моль,  $\gamma=1,59 \text{ \AA}^{-1}$ ): Далі визначався вигляд функції  $S(r)$  (рис.2.б), для апроксимації якої застосовувалась сплайн-інтерполяція.

Для апроксимації короткодійних потенціалів використовувалось також експоненціальне наближення ( $x \equiv r_{ij}$ ):

$$\varphi(x) = A_1 \cdot e^{-\alpha_1 x} + A_2 \cdot e^{-\alpha_2 x}. \quad (10)$$

У табл.2 наведені результати розрахунку коефіцієнтів  $A_i, \alpha_i; i = 1, 2$ .

Результати розрахунку коефіцієнтів експоненціальної апроксимації короткодієвних потенціалів взаємодії

Іони, що взаємодіють	$A_1$	$A_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
$Mg^{2+} \dots Mg^{2+}$	471,4	-	3,650	-
$O^{2-} \dots O^{2-}$	34,26	0,2574	1,368	0,4231
$Mg - O$	124,8	0,5672	1,963	0,6129

У випадку об'ємного кристалу при розгляді взаємодії у межах першої та другої координаційних сфер енергія елементарної комірки має наступний вигляд:

$$E(r) = -\frac{4C_M}{r} + 6[\varphi_{MgO}(r) + \varphi_{MgMg}(\sqrt{2}r) + \varphi_{OO}(\sqrt{2}r)], \quad (11)$$

де  $C_M = 1.74756$  - постійна Маделунга,

$r$  - відстань між іонами магнію та кисню.

На рис.3 наведено результати розрахунків з використанням бінарної енергії взаємодії у вигляді

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \varphi_{ij}(r_{ij}), \quad (12)$$

де  $q_i$  - заряди іонів,

$r_{ij}$  - відстань між ними та дані, отримані при врахуванні поляризованості у межах нашого підходу.

Для перевірки коректності короткодієвних потенціалів взаємодії, одержаних у рамках нашої моделі, були обчислені пружні постійні об'ємного кристалу оксиду магнію, для яких

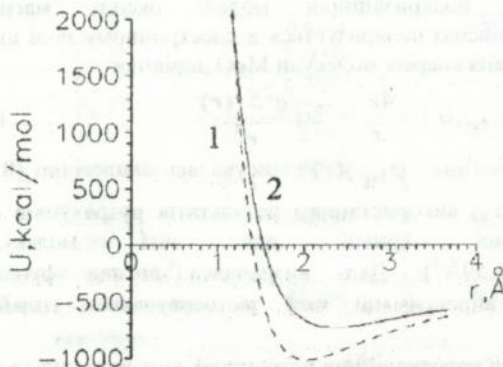


Рис.3. Енергія елементарної комірки об'ємного кристалу оксиду магнію:

- 1 - з використанням атом-атомних потенціалів *ab initio*;
- 2 - дані поляризаційної моделі.

відомі надійні експериментальні дані.

У третьому розділі розглядаються колективні ефекти у кластерах оксиду магнію. Для опису індукованих дипольних моментів був розроблений ефективний з обчислювальної точки зору метод. Поляризаційний точковий дипольний момент апроксимувався дипольним моментом системи 4 зарядів, як зображено на рис. 4.

Розташування зарядів:

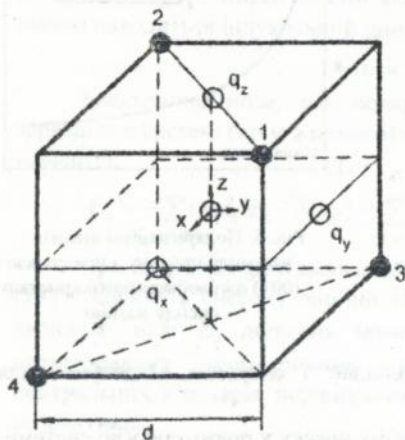


Рис. 4. Розташування зарядів, що визначаються формулою (15).

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \frac{d}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}), \\ \vec{r}_2 &= \frac{d}{2}(-\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}), \\ \vec{r}_3 &= \frac{d}{2}(-\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}), \\ \vec{r}_4 &= \frac{d}{2}(\vec{i} - \vec{j} - \vec{k}), \end{aligned} \quad (13)$$

де  $d$  - довільно вибрана мала величина.

Під впливом зовнішнього електричного поля наводиться дипольний момент  $\vec{\mu}$ :

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^4 q_i \vec{r}_i, \text{ де } \sum_{i=1}^4 q_i = 0. \quad (14)$$

Величина зарядів визначається виразами:

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{\alpha}{2d}(E_x + E_y + E_z), \quad q_2 = \frac{\alpha}{2d}(-E_x - E_y + E_z), \\ q_3 &= \frac{\alpha}{2d}(-E_x + E_y - E_z), \quad q_4 = \frac{\alpha}{2d}(E_x - E_y - E_z). \end{aligned} \quad (15)$$

З використанням запропонованої методики була досліджена залежність повної енергії кластерів оксиду магнію від їх розмірів (див. рис. 5). Ця залежність може бути описана формулою:

$$U = U_\infty + \frac{\Delta}{\sqrt[3]{N}}, \quad (16)$$

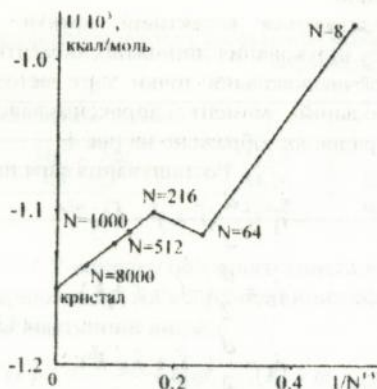


Рис. 5. Залежність повної енергії кластерів MgO від їх розмірів (на пару частинок).

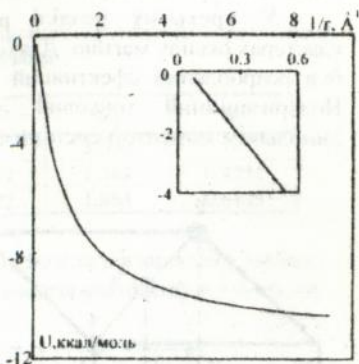


Рис. 6. Поляризаційна енергія взаємодії протону з поверхнею (001) напівобмеженого кристалу оксиду магнію.

де  $U_{\infty} = -1146,7$  ккал/моль (співпадає з енергією Маделунга для об'ємного кристалу),

$\Lambda = 0,45$  відповідає поверхневою внеску у повну енергію системи.

У табл. 3 наведені величини індукованих дипольних моментів та ефективних зарядів іонів на поверхні кластерів оксиду магнію. Виконаний аналіз показує, що поляризаційна модель цілком задовільно зображує залежність зарядового стану поверхневих іонів кластерів MgO від координаційного числа.

Таблиця 3

Величини індукованих дипольних моментів та ефективних зарядів іонів на поверхні кластерів оксиду магнію

$N$	$\mu_{\max}$ , а.о.	$\mu_{\min}$ , а.о.	$q_3^{eff}$	$q_5^{eff}$
8	0,85	-	1,74	-
64	1,12	0,208	1,67	1,95
216	1,06	0,213	1,68	1,94
512	1,06	0,215	1,68	1,94
1000	1,06	0,216	1,68	1,94

У цьому розділі також обговорюються поверхневі характеристики кластерів оксиду магнію. Розглядаються системи, що являють собою нейтральні кластери  $(\text{MgO})_2$  та  $(\text{MgO})_4$ . Вираз для розрахунку неадитивного поляризаційного внеску базується на результатах класичної електростатики поляризованих частинок. При розгляді системи з  $N$  частинок  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{O}^{2-}$  і припущенні, що поляризованими є тільки аніони кисню, вважаємо, що на  $l$ -тому іоні кисню наводиться індукований дипольний момент  $\vec{\mu}_l$ :

$$\vec{\mu}_l = \alpha \vec{E}_l. \quad (17)$$

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

$$\vec{E}_l = -\sum_{i=1} (q_i \vec{r}_{il}) r_{il}^{-3} S(r_{il}) - \sum_{k=1} (\vec{\mu}_k - \frac{3\vec{\mu}_k \vec{r}_{kl} \vec{r}_{kl}}{r_{kl}^2}) \frac{S(r_{kl})}{r_{kl}^3}. \quad (18)$$

При заданому розташуванні частинок співвідношення (17) та (18) утворюють систему лінійно зв'язаних рівнянь, яка однозначно визначає поле  $E_l$  дипольні моменти  $\mu_l$ . Результати розрахунків оптимізованих геометричних параметрів та повної енергії нейтральних кластерів порівнюються з даними квантовомеханічних розрахунків.

У межах запропонованої моделі були досліджені структурні та енергетичні характеристики гідроксильованих малих кластерів  $\text{MgO}$ . Вивчалися два типи гідроксильних груп: - протони та гідроксилі, що взаємодіють з кутовими атомами кисню та магнію, відповідно (при цьому зберігалась симетрія системи). Результати розрахунків наведені у табл.4.

Таблиця 4

Характеристики гідроксильованих кластерів оксиду магнію (1 тип - взаємодія протонів  $\text{H}^+$  з атомами кисню; 2 тип - взаємодія гідроксилів  $\text{OH}^-$  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	-	0,66	-
8	-228,61	-172,96	0,80	2,65

Нами були обчислені кулонівський та дипольний потенціал поверхні напівобмеженого кристалу оксиду магнію у межах

запропонованої поляризаційної моделі. Для визначення потенціалу грані (001) кристалу MgO розв'язувалось рівняння Пуассона:

$$\Delta \psi(x, y, z) = -4\pi \rho(x, y, z), \quad (19)$$

де  $\psi(x, y, z)$  - електростатичний потенціал системи зарядів,

$\rho(x, y, z)$  - густина заряду.

Кулонівський та дипольний потенціали визначались сумуванням по всіх зарядових та дипольних центрах напівобмеженого кристалу і мали наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \psi_c(x, y, z) &= \frac{q}{a} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \sum_{k, n=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^k][1 - (-1)^n]}{\sqrt{k^2 + n^2}} e^{2\pi \frac{kx + ny}{a}} \times \\ &\quad \times e^{-2\pi \sqrt{k^2 + n^2} \left| \frac{z}{a} + \frac{m}{2} \right|} \\ \psi_d(x, y, z) &= \frac{2\pi}{a} \sum_{m=0}^{\infty} \mu_m \operatorname{sign}\left(\frac{z}{a} + \frac{m}{2}\right) \sum_{k, n=1}^{\infty} (-1)^m [1 + (-1)^{k+n}] e^{2\pi \frac{kx + ny}{a}} \times \\ &\quad \times e^{-2\pi \sqrt{k^2 + n^2} \left| \frac{z}{a} + \frac{m}{2} \right|}, \end{aligned} \quad (20)$$

де  $a$  - постійна ґратки.

Дипольні моменти  $\mu_m$  розраховувались по шарах у межах нашої моделі та для перних трьох шарів дорівнювали 0,2310 а.о., 0,2080 а.о., 0,0202 а.о., відповідно.

Була розрахована енергія взаємодії напівобмеженого кристалу оксиду магнію з одиничним зарядом. Результати обчислення неадитивної частини енергії цієї взаємодії зображені на рис.6. Був досліджений також взаємний вплив двох протонів на енергію гідроксилування у кристалі MgO; була визначена залежність неадитивного внеску в енергію від відстані між протонами.

У четвертому розділі вивчались деякі аспекти динаміки ґратки кластерів MgO, що містять 4, 8, 64, 216 та 512 атомів. Зокрема, була реалізована процедура знаходження рівноважної конфігурації, що досягається в процесі релаксації для послідовності нейтральних кластерів оксиду магнію. Процес релаксації моделювався наступним чином: починаючи з об'ємної конфігурації, де сили, що діють на кожний іон не дорівнюють нулю, іони зсувались на невелику відстань  $v$ , пропорційну цим силам. Якщо  $v$  вибрано достатньо малим, потенціальна енергія системи буде зменшуватись, а, отже, нова

конфігурація, отримана в результаті зсуву іонів, буде наближатись до рівноважної. В результаті було виявлено, що всі досліджувані кластери релаксують «всередину», так що кластер набуває дещо заокругленої форми. Показано, що ефект релаксації найбільш виражений у систем з малою кількістю атомів і послідовно зменшується при переході до найбільшого з кластерів, що розглядаються (512 атомів).

У цьому розділі наведені також результати досліджень коливальних характеристик кластерів оксиду магнію та їх залежність від розмірів кластерів. Для знаходження частот коливального спектру  $\omega$  ми виходили з рівняння руху для іону сорту  $\kappa$ , що знаходиться у положенні  $\alpha$  (у гармонічному наближенні). Характеристичне рівняння має вигляд:

$$\sum_{\kappa', j, \beta} \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\kappa, \alpha}^i \partial u_{\kappa', \beta}^j} \varepsilon_{\kappa', \beta}^j = \omega^2 \varepsilon_{\kappa, \alpha}^i, \quad (22)$$

де  $m_{\kappa}$  - маса іону сорту  $\kappa$ ,

$\Phi$  - потенціальна енергія системи,

$u_{\kappa, \alpha}^i$  -  $i$ -та компонента (x, y, z) зсуву іону виду  $\kappa$ , що знаходиться у положенні  $\alpha$ .

Частоти коливань були розраховані для всіх досліджуваних кластерів. Коливальний спектр для кластеру з 512 атомів наведено на рис.7.

На основі результатів розрахунку коливального спектру кластерів MgO була обчислена їх теплоємність:

$$C_v = k_B \sum_i x_i^2 e^{x_i} (e^{x_i} - 1)^{-2}, \quad (23)$$

де  $x_i = \frac{\hbar \omega_i}{k_B T}$ , а на основі наступної залежності знайдена температура

Дебая  $\theta_D$ :

$$\frac{C_v}{6k_B TN} = \frac{4}{5} \pi^4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (24)$$

де  $N$  - кількість частинок у кластері. Результати наведені на рис.8.

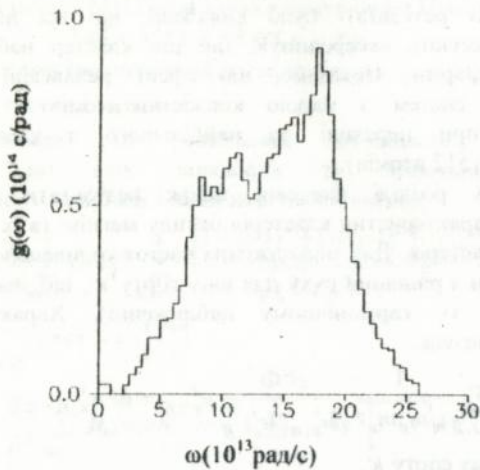


Рис. 7. Узагальнений частотний спектр кластеру MgO з 512 атомів.

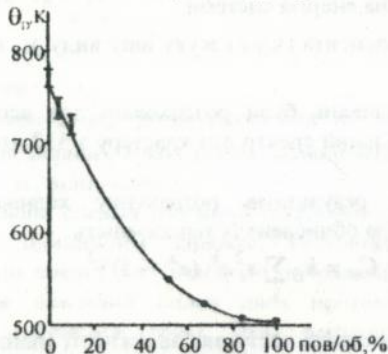


Рис. 8. Температура Дебая для систем MgO з різним вмістом поверхневих атомів ( I - діапазон значень  $\theta_D$ , отриманих з експериментальних результатів;

• - дані поляризаційної моделі).

## ВИСНОВКИ

1. Закономірності внутрішньо- та міжмолекулярної взаємодії у системі молекул води можуть бути передані із застосуванням

розглянутої поляризаційної моделі води, що дозволяє ефективно враховувати ковалентний внесок у взаємодії.

2. Поляризаційна модель дає можливість описати основні закономірності зміни зарядового стану іонів у кластерах оксиду магнію при переході від газової до об'ємної фази.
3. Врахування колективних ефектів приводить до істотного змінення конформаційних характеристик малих кластерів оксиду магнію.
4. Вплив процесу гідроксилування полягає у зміні енергетичних і структурних властивостей кластерів оксиду магнію (при взаємодії з протонами відбувається стискання системи, а у випадку ОН<sup>-</sup>-груп спостерігається протилежний ефект). Цей вплив зменшується із зростанням кількості атомів у кластерах.
5. Результати обчислення температури Дебая малих кластерів, отримані на основі розрахунку узагальненого частотного спектру, є екстраполяцією наявних дослідних даних.

#### Основні положення дисертації викладено у таких роботах:

1. Антонченко В.Я., Глосковська Н.В., Ільїн В.В., Хайнцінгер К. Розрахунок властивостей молекули води та продуктів її дисоціації у рамках поляризаційної моделі // Укр. фіз. журн.- 1996.- Т.41, №2.- С.198-204.
2. Глосковская Н.В., Ильин В.В., Тулуб А.В., Хайнцингер К. Поляризационная модель кристалла оксида магния // ДАН Украины.- 1997, №8.- С.90-95.
3. Глосковська Н.В., Новосад С.С. Дослідження впливу домішки нікелю на спектрально-кінетичні властивості кристалів бромистого кадмію // Укр. фіз. журн.- 1997.- Т.42, №5.- С.564-567.
4. Antonchenko V.Ya., Gloskovskaya N.V., Heinzinger K., Ilyin V.V. Modified polarization model of water molecule.- Kyiv, 1994.- 20p.- (Preprint /NAS of the Ukraine. Institute for Theoretical Physics; №42E).
5. Gloskovskaya N.V., Ilyin V.V., Tulub A.V., Heinzinger K. Cooperative effects simulation in bulk MgO crystal . -Kyiv, 1996.- 12p.- (Preprint /NAS of the Ukraine. Institute for Theoretical Physics; №24E).
6. Антонченко В.Я., Глосковская Н.В., Полеся С.А. Физико-химические исследования системы полиэтилен-вода . - Киев, 1996.- 24с.- (Препр./ ИАН Украины. Ин-т теорет. физики; №10P).

7. Антонченко В.Я., Глосковська Н.В., Ільїн В.В. Коливні характеристики кластерів оксиду магнію в поляризаційній моделі // Тези доповідей міжнародної наукової конференції, присвяченої 150-річчю від дня народження І.Пудюя, Львів-Тернопіль.- 1995.- С.79-80.
8. Антонченко В.Я., Глосковська Н.В., Ільїн В.В. Вплив гідроксилювання на коливання атомів поверхні оксиду магнію в поляризаційній моделі // Матеріали V міжнародної конференції по фізиці і технології тонких плівок, Івано-Франківськ.-1995.- С.322.
9. Antonchenko V., Gloskovskaya N., Heinzinger K., Ilyin V. Properties of magnesium oxide hydroxided clusters in polarization model // Abstracts of the conference «Fundamental Aspects of Surface Science», York, Great Britain.- 1995. -P.29.
10. Antonchenko V., Gloskovskaya N., Heinzinger K., Ilyin V. Properties of water near magnesium oxide surface // Proceedings of the conference «20 Years Computer Simulation of Electrolyte Solutions: Where Do We Stand?», Mainz, Germany.- 1995. -P.9.

**Глосковська Н.В. Моделювання поверхневих явищ у кластерах оксиду магнію.-** Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 - фізика колоїдних систем.- Інститут біоколоїдної хімії НАН України, Київ, 1997.

Дисертацію присвячено питанням вивчення явищ, що відбуваються на поверхні оксиду магнію. У дисертаційній роботі розроблено загальний підхід для моделювання кластерів оксиду магнію з можливістю врахування впливу молекул води та продуктів її дисоціації. У межах запропонованої поляризаційної моделі вивчені поверхневі властивості цих систем та їх зміни під дією процесу гідроксилювання. Показано, що колективні ефекти суттєво впливають на стан іонів у кластерах. Досліджена залежність коливальних та енергетичних характеристик систем оксиду магнію від розмірів кластерів.

**Ключові слова:** поляризаційна модель, кластери, колективні ефекти, гідроксилювання, коливальні характеристики

**Глосковская Н.В. Моделирование поверхностных явлений в кластерах оксида магния. - Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.24 - физика коллоидных систем.- Институт биокolloидной химии НАН Украины, Киев, 1997.

Диссертация посвящена вопросам изучения явлений, происходящих на поверхности оксида магния. В диссертационной работе разработан единый подход для моделирования кластеров оксида магния с возможностью учета влияния молекул воды и продуктов их диссоциации. В рамках предложенной поляризационной модели изучены поверхностные свойства этих систем и их изменение под действием процесса гидроксирования. Показано, что коллективные эффекты существенно влияют на состояние ионов в кластерах. Исследована зависимость колебательных и энергетических характеристик систем оксида магния от их размеров.

Ключевые слова: поляризационная модель, кластеры, коллективные эффекты, гидроксирование, колебательные характеристики

**Gloskovskaya N.V. Surface phenomena simulation in magnesium oxide clusters. - Manuscript.**

Seek for scientific candidate degree in physics and mathematics on speciality 01.04.24 - physics of colloidal systems.- Institute of Biocolloidal Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 1997.

Thesis is devoted to the questions of studying of surface phenomena on magnesium oxide. General approach for magnesium oxide clusters simulation was worked out, giving an opportunity to take into account water molecules and their dissociation products influence. In the frames of proposed polarization model surface properties of these systems and their change under hydroxylation process were studied. It was shown that collective effects have a significant influence on the ion state in the clusters. Dependency of vibrational and energetic characteristics of magnesium oxide systems on their size were investigated.

Key words: polarization model, clusters, collective effects, hydroxylation, vibrational characteristics

Ав 38.886

---

Зам. 48 . Формат 60x84/16. Обл.-вид. арк. 1,0  
Підписано до друку 30.10.97. Тираж 100.

---

Поліграфічна дільниця ІТМ ім.М.М.Гоголясова НАН України