

УДК 539.292

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

Поверхнева релаксація та коливальні характеристики кластерів оксиду магнію

¹ Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України,
03143, м.Київ, вул.Метрологічна, 14б; e-mail: nglos@bigfoot.com

² The Weizmann Institute of Science, 76100, Rehovot, Israel,
e-mail: ilyin@wisdom.weizmann.ac.il

³ Max.-Planck-Institute für Chemie (Otto.-Hahn.-Institute), 6500, Mainz, Germany,
e-mail: khh@mpch-mainz.mpg.de

У межах поляризаційної моделі нами вивчалась динаміка ґратки нейтральних кубічних кластерів оксиду магнію, що містять 4, 8, 64, 216 та 512 іонів. Була розроблена та реалізована процедура знаходження рівноважної конфігурації, що досягається в процесі релаксації кластерів. Всі досліджувані кластери релаксують „всередину”, набуваючи дещо заокругленої форми, причому іони магнію зсуваються більше, ніж іони кисню. Енергетичні властивості цих систем розглядалися на основі розрахованих узагальнених частотних спектрів. Була проаналізована залежність коливальних властивостей кластерів від їх розмірів. Отримані значення густини коливального спектра узгоджуються як з експериментальними даними, так і з результатами обчислень, проведених у межах моделі Келлермана. Внаслідок врахування ефекту релаксації максимум коливальної густини станів зсувається в бік більших частот.

Ключові слова: кластер, релаксація, коливальні характеристики.

Коливальні властивості атомів твердого тіла, що виявляються на мікроскопічному рівні, істотно впливають на термодинамічні характеристики речовини. Сучасні експериментальні методи дозволяють отримувати безпосередню інформацію про коливання атомів як в об'ємі, так і на поверхні зразка. Зокрема, дослідження коливальних характеристик оксиду магнію, проведені за допомогою методу непружного нейтронного розсіювання [1,2], показали, що існують коливання, які можуть бути пов'язані лише з рухом поверхневих атомів. Окремий інтерес являють собою результати вивчення послідовності кластерів різних розмірів, що відображають зміни у динамічних характеристиках при переході від малих систем до необмеженої поверхні [3,4]. Інтерпретація експериментальної інформації, безумовно, потребує розробки адекватної моделі взаємодій, що відбуваються на поверхні оксиду магнію.

Нами вивчалась динаміка ґратки кубічних нейтральних кластерів оксиду магнію, що містять 4, 8, 64, 216 та 512 атомів. Для опису взаємодій у цих системах була застосована поляризаційна модель [5,6], розроблена нами раніше. Цей підхід дозволяє

враховувати значну ковалентну складову енергії взаємодії у молекулі та, водночас, той факт, що в об'ємному кристалі оксиду магнію зв'язок практично повністю іонний.

Чен та де Ветте [3] продемонстрували, що релаксація поверхні має суттєвий вплив на коливальні спектри поверхні кластерів оксиду магнію; це стверджується також у роботах [4,7]. Релаксаційні ефекти повинні враховуватись при вивченні динамічних властивостей мікрокристалів, особливо у випадках, коли відношення поверхні до об'єму складає досить велику величину.

У нерелаксованому кластері іони займають положення, характерні для об'ємного кристала, але таке розташування не відповідає статичній рівновазі, оскільки кластер має певний скінченний розмір. Для того щоб отримати релаксовані положення іонів, ми використали той факт, що потенціальна енергія кластера мінімальна в рівноважному положенні, отже, сили, що діють на іони, дорівнюють нулю.

Вираз для потенціальної енергії Φ кристала як функції зсуву частинок подається у наступному вигляді:

Релаксаційний зсув іонів у кластерах оксиду магнію відносно початкової не релаксованої конфігурації.

Число іонів у кластері	Коефіцієнт k релаксаційного зсуву для різних груп іонів ($0 < k \leq 1$)			
	Кутові іони	Іони, що розташовані на ребрах кластера	Іони, що розташовані на гранях кластера	Внутрішні іони
4	0,870	-	-	-
8	0,910	-	-	-
64	0,944	0,977	0,997	$\geq 0,999$
216	0,958	0,979	0,986	$\geq 0,991$
512	0,966	0,985	0,989	$\geq 0,992$

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{i,k,\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i} u_{k,\alpha}^i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k,\alpha \\ j,k',\beta}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i \partial u_{k',\beta}^j} u_{k,\alpha}^i u_{k',\beta}^j + \dots, \quad (1)$$

де Φ_0 - початкове значення потенціальної енергії, $u_{k,\alpha}^i$ - i -та компонента (x,y,z) зсуву іона сорту k , що знаходиться у положенні α . k дорівнює 1 у випадку іона кисню та 2 для іона магнію. Як показують результати досліджень, у більшості випадків обмеження членами другого порядку (гармонічне наближення) у цьому розкладі є цілком виправданим.

Знаходження релаксованої рівноважної конфігурації кластера зводиться до розв'язання задачі мінімізації функції Φ . При виборі відповідного алгоритму ми виходили з критерію точності результату та швидкості збіжності ітераційного процесу, що важливо для оптимізації обчислювальної процедури. Був застосований метод найшвидшого спуску (див. напр., [8]), який є порівняно простим за структурою побудови ітераційного процесу. Щодо ефективності цього методу, то для достатньо гладких та опуклих функцій (як у нашому випадку) він

збігається до мінімуму зі швидкістю геометричної прогресії.

Розглянемо основні етапи реалізації цього методу. Для того щоб наблизитися до точки, де з певною точністю виконуються умови екстремуму функції Φ , потрібно рухатися від деякої початкової точки у напрямку спадання функції, тобто у напрямку спуску. Починаючи з об'ємної конфігурації, де сили, що діють на кожний іон, не дорівнюють нулю, іони зсувались на невелику відстань, пропорційну цим силам:

$$u_{k,\alpha}^i = -v \frac{\partial \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i}, \quad (2)$$

де v - числовий множник, величина якого визначає довжину крока у напрямку спуску. Підставляючи вираз (2) у рівняння (1), отримаємо

$$\Phi - \Phi_0 = -v \sum_{i,k,\alpha} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i} \right)^2 + \frac{1}{2} v^2 \sum_{\substack{i,k,\alpha \\ j,k',\beta}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i \partial u_{k',\beta}^j} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{k',\beta}^j}. \quad (3)$$

Якщо v вибрано достатньо малим, різниця $\Phi - \Phi_0$ буде від'ємною, і нова конфігурація, отримана в результаті зсуву іонів (2), буде наближатись до рівноважного положення. У протилежному випадку здійснюємо дроблення v доки не виконається вищезгадана умова. Діючи таким чином, ми отримаємо ітераційну процедуру, на кожному етапі якої розраховуються нові сили $\frac{\partial \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i}$

і нові силові постійні $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i \partial u_{k',\beta}^j}$. Якщо різниця

$\Phi - \Phi_0$ продовжує залишатися від'ємною, а

$|\Phi - \Phi_0|$ та $\left| \frac{\partial \Phi}{\partial u_{k,\alpha}^i} \right|$ неперервно зменшуються,

це означає наближення до рівноважної конфігурації.

Було виявлено, що усі досліджувані кластери релаксують „всередину”, так що кластер набуває дещо заокругленої форми; цей результат збігається з розрахунками [4]. Найпомітніше зсуваються кутові іони, далі - ті, що розташовані на ребрах та решта поверхневих іонів; зсув внутрішніх іонів дуже незначний. Дані щодо зміни абсолютної величини радіус-векторів іонів у кластерах наведені у табл.1. Коефіцієнт k релаксаційного зсуву дорівнює

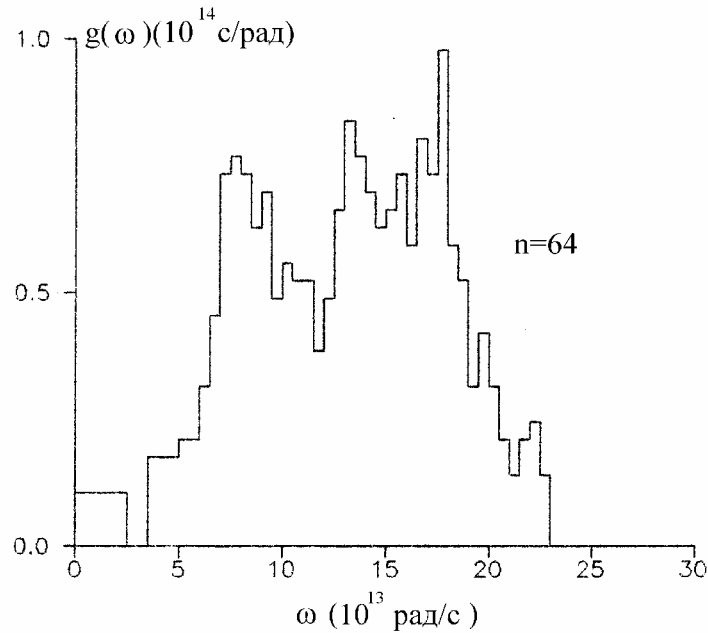


Рис.1. Узагальнений частотний спектр кластера оксиду магнію з 64 атомів.

відношенню модулів радіус-векторів іонів у релаксованій та нерелаксованій конфігураціях.

Ефект релаксації особливо виражений у системах, що складаються з меншого числа іонів, та послідовно зменшується при переході до найбільшого з досліджуваних кластерів, що містить 512 іонів. Треба також відмітити, що в загальному іон з меншою поляризованістю Mg^{2+} релаксує всередину сильніше порівняно з іоном з більшою поляризованістю O^{2-} . Обчислення, виконані у роботі [7] для кристалів NaCl на основі оболонкової моделі, узгоджуються з нашими даними.

Нехай розташування іонів у кластері задається у наступному вигляді:

$$\vec{r}_K^i = \vec{r}_{o,K}^i + \vec{u}_K^i, \quad (4)$$

де $\vec{r}_{o,K}^i$ - рівноважне положення і-того іона сорту K , \vec{u}_K^i - вектор зсуву іона відносно положення рівноваги.

Рівняння руху у гармонічному наближенні, що відповідають енергії системи (1), записуються таким чином:

$$m_K \ddot{u}_{K,\alpha}^i = - \sum_{K',j,\beta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{K,\alpha}^i \partial u_{K',\beta}^j} u_{K',\beta}^j, \quad (5)$$

де m_K - маса іона сорту K .

Використавши наступне зображення для векторів зсуву

$$u_{K,\alpha}^i = \frac{1}{\sqrt{m_K}} e^{-ikt} \epsilon_{K,\alpha}^i, \quad (6)$$

знайдемо, що задача визначення коливальних властивостей системи з енергією (1) зводиться до розв'язку характеристичного рівняння:

$$\sum_{K',j,\beta} D_{\alpha,\beta}^{ik,jk'} \epsilon_{K',\beta}^j = \omega^2 \epsilon_{K,\alpha}^i, \quad (7)$$

де $D_{\alpha,\beta}^{ik,jk'} = \frac{1}{\sqrt{m_K m_{K'}}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{K,\alpha}^i \partial u_{K',\beta}^j}$ - елемент

динамічної матриці.

У нашому випадку динамічна матриця має блочну структуру. Для кластера, що складається з n іонів, її розмірність становить $3n \times 3n$. Контролем правильності побудови цієї матриці є рівність нулеві суми елементів у кожній стрічці блоку [9]. З метою пошуку власних значень рівняння (7) динамічна матриця була діагоналізована методом Якобі [10]. На рис. 1 та 2 зображені результати розрахунку частот власних коливань для кластерів з 64 та 512 атомів. Обчислення густини коливального спектра виконувались нами на основі даного потенціального криві, отримані за допомогою квантово-механічних методів ab initio [5,11]. Ці результати узгоджуються як з експериментальними даними [12], так і з результатами розрахунків у межах моделі Келлермана [3,4]. Внаслідок врахування ефекту релаксації, як впливає з результатів роботи [3], максимум густини спектра зсувається в бік більших частот. Використані нами потенціали взаємодії

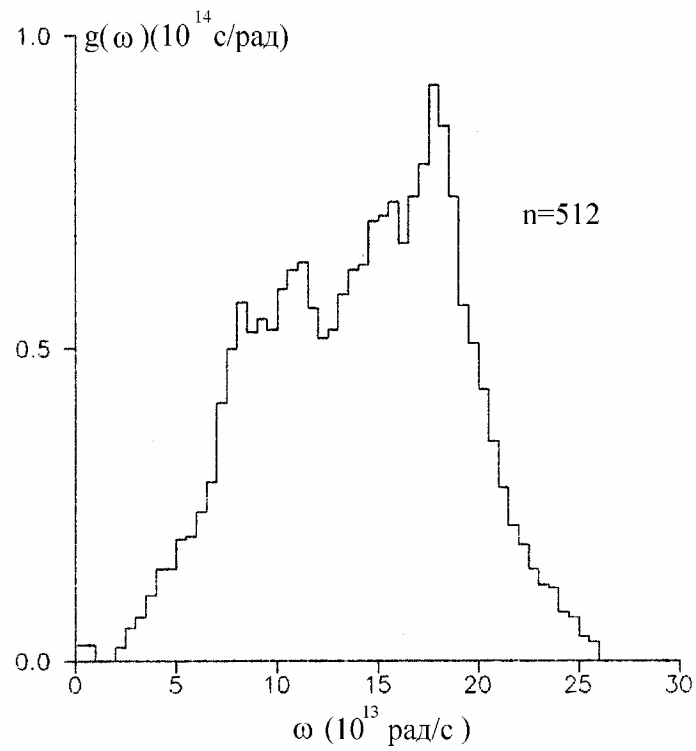


Рис.2. Узагальнений частотний спектр кластера оксиду магнію з 512 атомів.

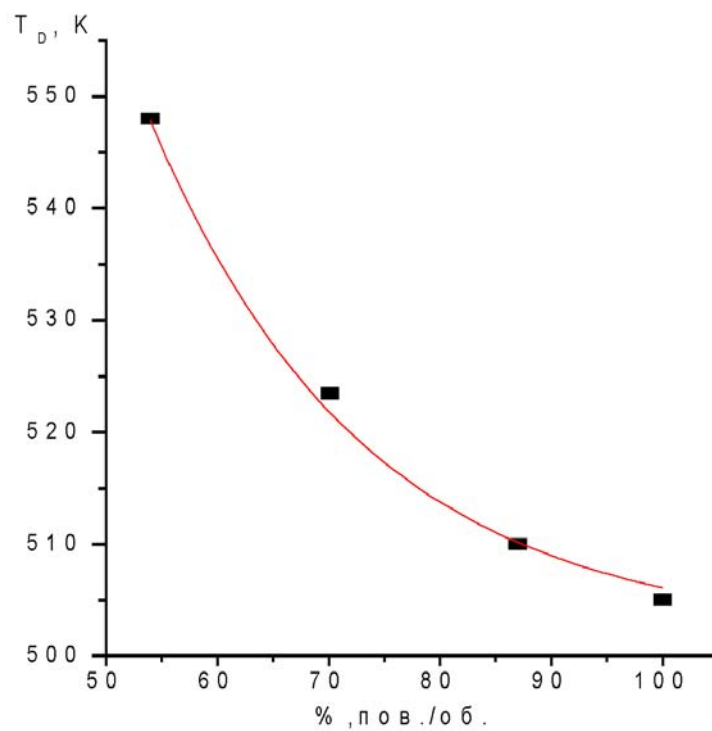


Рис.3. Температура Дебая для систем оксиду магнію з різним вмістом поверхневих атомів.

приводять до подальшого збільшення частоти, при якій спостерігається максимум розподілу. Крім того, при зростанні кількості частинок у кластері у високочастотній області збільшується «хвіст». Відмітимо також, що відносно основної частоти коливання молекули оксиду магнію, що дорівнює 23,5·10³ рад/с, максимум розподілу густин, як і весь частотний спектр, зсунувся вліво, що також свідчить про зміну характеру зв'язку в кластері в порівнянні до ізольованої молекули.

Отримані частотні спектри дозволяють розрахувати термодинамічні характеристики кластерів. Величина теплоємності пов'язана з частотами таким чином:

$$C_v = k_B \sum_i x_i^2 e^{x_i} (e^{x_i} - 1)^{-2}, \quad (8)$$

де k_B - постійна Больцмана, $x_i = \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}$. Для

визначення величини теплоємності широко використовується наближення Дебая [9,13], яке приводить до наступної залежності:

$$\frac{C_v}{6k_B TN} = \frac{4}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad (9)$$

де T_D - температура Дебая, що визначає границю частотного спектра.

Результати розрахунку температури Дебая для кластерів різної величини за допомогою формули (9) зображені на рис. 3. Аналіз отриманих результатів вказує на те, що вони є екстраполяцією експериментальних даних [12] для кластерів більших розмірів.

- [1] L.Genzel, T.P.Martin. Infrared absorption in small ionic crystals // *Phys. Stat. Sol.* B. **51**(1), pp. 91-96 (1972).
- [2] 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).
- [3] T.S.Chen, F.W. de Wette, L.Kleinman, D.G.Dempsey. Lattice dynamics and vibrational specific heat of MgO microcrystals // *Phys.Rev.B*, **17**(2), pp.844-851 (1978).
- [4] B.Wassermann and K.H.Rieder. High frequency surface vibrational modes and relaxation of MgO nanocrystals // *Phys.Rev.Lett*, **88**(4), 045501(1-4) (2002).
- [5] Н.В.Глосковская, В.В.Ильин, А.В.Тулуб, К.Хайнцингер. Поляризация модель кристалла оксида магния // *ДАН Украины*, **8**, с.90-95 (1997).
- [6] Н.В.Глосковська, В.В.Ільїн, К.Хайнцінгер. Енергетичні властивості кластерів оксиду магнію у поляризаційній моделі // *Укр. фіз. журн*, **46**(2), с.239-242 (2001).
- [7] F.W. de Wette. *Surface vibrations of insulators in Dynamical properties of solids*. Eds. G.K.Horton, A.A.Maradudin, pp.133-177, Elsevier Sc.P.(1990).
- [8] Б.Н.Пшеничный, Ю.М.Данилин. *Численные методы в экстремальных задачах*. Наука, М. (1975).
- [9] Г.Лейбфрид. *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*. Физматгиз, М. (1963).
- [10] Дж.Форсайт, М.Малькольм, К.Моулер. *Машинные методы математических вычислений*. Мир, М. (1980).
- [11] Н.В. Глосковська. *Моделирование поверхностных 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] K.H.Rieder, E.M.Hörl. Search for surface modes of lattice vibrations in magnesium oxide // *Phys.Rev.Lett*. **20**(5) pp.209-211 (1968).
- [13] А.Марадуин, Э.Монтролл, Дж.Вейсс. *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*. Мир, М. (1965).

N.V. Gloskovskaya, V.V. Ilyin, K. Heinzinger

Surface Relaxation and Vibrational Properties of Magnesium Oxide Clusters

¹ *M.M. Bogolyubov Institute of Theoretical Physics NAS Ukraine,
14b, Metrologichna Str., 03143, Kyiv; E-mail: nglos@bigfoot.com*

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

e-mail: ilyin@wisdom.weizmann.ac.il

³ *Max.-Planck-Institute für Chemie (Otto.-Hahn.-Institute), 6500, Mainz, Germany,
e-mail: khh@mpch-mainz.mpg.de*

Lattice dynamics of neutral cubic magnesium oxide clusters, containing 4, 8, 64, 216 and 512 ions, are studied in the frames of polarization model. The procedure to find relaxed equilibrium configuration of the clusters has been worked out and realized. All considered clusters relax “inwards” and become slightly rounded; the shifts of magnesium ions are larger than oxygen ones. Energetic characteristics of these systems are studied on the base of calculated generalized frequency spectra. Size dependency of vibrational properties of the clusters is analyzed. Obtained values of vibrational spectrum density are in agreement with both experimental data and the results of calculations within the Kellermann’s model. The peak of vibrational density of states is shifted to the high-frequency region owing to the relaxation effect.