

В.В. Соловйов, Л.О. Черненко

Моделювання поверхні твердого тіла в рамках кластерного наближення

*Полтавський національний університет імені Юрія Кондратюка, кафедра фізики,
пр. Першотравневий, 24, м. Полтава, 36011, Україна, тел.: (8-0532) 56-99-19, rector@pntu.poltava.ua*

Запропоновано новий підхід до моделювання поверхні твердого тіла в рамках кластерного наближення, який, наряду з загальноприйнятими методами [1,2,4], оснований на усуненні крайових ефектів, що виникають при “вирізання” кластера і полягає у насиченні обірваних зв'язків кластера молекулами O_2 , що дає можливість не тільки продовжувати, а й зберігати властивості трансляційної симетрії поверхні твердого тіла.

Ключові слова: кластерна форма моделі поверхні, крайовий ефект, скловуглецевий електрод, електрохімічно активні частки.

Стаття поступила до редакції 07.06.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

На даний час при вирішенні практичних задач квантової теорії, пов'язаних з хемосорбцією і реакціями на поверхні електроду, широке поширення отримали кластерні підходи до моделювання об'ємної структури твердого тіла. Зокрема досить популярні молекулярні моделі, в яких тверде тіло моделюється порівняно невеликим незарядженим фрагментом (кластером) з тим чи іншим способом усунення крайових ефектів, які виникають при “вирізання” кластера з кристалічної решітки [1,2]. Цей метод майже позбавлений недоліків, характерних для інших методів таких як, наприклад, метод зонної теорії, метод функцій Гріна, модель кристалічного шару чи решітки та ін., а також здатний переважно відтворювати основні характеристики зонної структури твердого тіла, дозволяє дослідити точкові дефекти в кристалі, функціональні групи і хемосорбовані молекули на його поверхні.

Вибір молекулярного кластера в ролі моделі твердого тіла неоднозначний і визначається постановкою конкретної задачі. Дуже важливо, щоб у моделі враховувалися особливості структури об'єкта, який моделюється, а також певні граничні умови при обриванні решітки. Обрив кристалічної решітки при виділенні фрагмента з нескінченного (напівнескінченного) кристалу породжує проблему крайових ефектів, викликає появу неоднорідності розподілу електронної густини на просторово еквівалентних атомах модельного кластера [2].

В [3] було здійснено квантовохімічне моделювання фрагменту поверхні електрода, яка являла собою ароматичну систему з 12 атомів вуглецю і застосовувалась у подальшому в якості

одного з найголовніших факторів впливу на процеси електросинтезу сполук з наперед заданими властивостями з іонних розплавів зі вмістом нітратів, карбонатів і частково фторидів бору і титану. Нажаль розширення ряду іонних розплавів, до складу яких входять складні багатокomпонентні сполуки, зокрема вольфрамат, вимагає значного розширення кластеру. У випадку достатньо великих кластерів вплив обриву решітки на локальні властивості виділеного центра, що знаходиться далеко від границі фрагменту, незначний, однак збіжність результатів кластерних розрахунків металів і ковалентних твердих тіл, в залежності від кількості атомів, дуже мала [1]. Збільшення розмірів кластерів, збільшуючи труднощі розрахунків, не знімають проблеми крайових ефектів і необхідності врахування кристалохімічного оточення.

В [1,2] запропонована досить ефективна методика компенсації крайових ефектів шляхом введення на зовнішній границі кластера атомів водню. Це було розвинуто, наприклад, при моделюванні поверхні кремнезему [4]. Існують дані, за якими вище названа методика є цілком застосовною і при моделюванні структури вуглецевих сполук [1].

При квантовохімічному моделюванні процесів електровідновлення в розплавах зі вмістом нітратів, карбонатів та частково фторидів бору і титану [5-7] була створена мікроскопічна теорія взаємодії структурних часток іонних розплавів та процесів електровідновлення у рамках моделі катіон-аніонних взаємодій із залученням визначаючих факторів впливу: кислотно-основних властивостей середовища, адсорбційних властивостей поверхні

електроду та електричного поля.

Оскільки, за даними електрохімічних вимірювань та їх квантовохімічного обґрунтування [6], процеси відновлення ряду електрохімічно активних часток (ЕАЧ) в іонних розплавах відбуваються на межі електрод-розплав (здебільшого брався скловуглецевий електрод), важливу роль у таких процесах відіграє поверхня електроду (як один з головних факторів впливу). Тому доцільно в рамках неемпіричних методів розрахунку впливу поверхні електроду на процеси взаємодії структурних часток, наприклад, вольфраматовмісних розплавів та на електрохімічну поведінку ЕАЧ цих розплавів, дослідити властивості скловуглецевої поверхні, використовуючи різноманітні кластерні форми моделей поверхні (КФМП) відповідних розмірів з різними граничними умовами, і, провівши порівняльний аналіз зарядових і енергетичних характеристик кластерів, вибрати найбільш придатну як для інтерпретації результатів експериментальних досліджень, так і для прогнозування ряду фізико-хімічних властивостей та електрохімічної поведінки ЕАЧ.

Для вирішення поставленої вище задачі використовували неемпіричний метод розв'язання стаціонарного рівняння Шредінгера в наближенні Хартрі-Фока з частковим урахуванням енергії кореляції (MP-2) в псевдоорбітальному базисі SBK, застосовуючи можливості програмного пакету GAMESS.

Так як структура скловуглецю відповідає графітовій структурі [8,9] (відстань між сусідніми атомами вуглецю: $R(C_{0,1}-C_{0,2}) = 14,20 \cdot 10^{-9}$ м, відстань між шарами: $R(C_{1,1}-C_{1,2}) = 36,00 \cdot 10^{-9}$ м), у ролі альтернативних моделей поверхні електроду використовували кластери двох типів: 1) n одношарових шестикутних комірок і 2) n двошарових шестикутних комірок ($n = 4^{1/4}$), для яких не проводилась оптимізація їх геометричних і енергетичних параметрів. Розглядалися наступні

варіанти продовження властивостей трансляційної симетрії на границях кластерів: а) атоми водню і б) молекули O_2 – на обірваних зв'язках (мал. 1,а-г).

Проведений неемпіричний розрахунок зарядових характеристик і порядків міжатомних зв'язків кластера, який складався з 36 атомів вуглецю (мал. 1,а) показав (таблиця), що зміна величин зарядів (ΔQ) при переході від атомів $C_{1...6}$ до $C_{13...24}$, становить 94 %. Величини порядків зв'язків (B_{ij}) змінюються з переходом від атомів $C_{1...6}$ до $C_{13...24}$ – на 53 % (таблиця). Як показали розрахунки величин зарядів і порядків зв'язків на атомах КФМП, при “навішуванні” атомами Н обірваних зв'язків С-С (мал. 1,б) величини зарядів на центральних атомах вуглецю на 95% відрізняються від зарядів на атомах С, які знаходяться на границі фрагменту, а величини B_{ij} на атомах $C_{1...6}$ з переходом до атомів $C_{13...24}$ змінюються на 83% (табл.). Разом з тим у випадку об'ємної структури (мал. 1,в), як показують результати розрахунків (табл.), зміна зарядів при переході від атомів $C_{1...6}$ до атомів $C_{13...24}$, коливається в межах 94%, а порядків зв'язків – в межах 46%. Введення на границі кластеру атомів кисню (мал. 1,г) цілком забезпечує стабільність зарядового перерозподілу (ΔQ не перевищує 4%), а зміна порядків зв'язків з переходом від центральних атомів С до атомів С, які знаходяться на границі фрагменту, становить 25% (табл.), що вказує на задовільну застосовність в ролі кластерної моделі поверхні скловуглецевого кластеру з використанням для компенсації крайових ефектів – атомів кисню.

Для визначення оптимального варіанту КФМП, що відповідає максимуму енергії взаємодії поверхні електроду з досліджуваними об'єктами, була проведена оптимізація енергії взаємодії аніона WO_4^{2-} з вибраними моделями кластерів шляхом обертання аніона відносно поверхні при зміні відстані аніон – поверхня, довжини зв'язків між атомами вибраних КФМП не змінювалися. На мал. 2(а-г) представлено взаємне розміщення вибраних кластерів і аніона

Таблиця

Величини зарядів, Q та порядків зв'язків, B_{ij} атомів КФМП та аніона WO_4^{2-}

система*	Q					B_{ij}			
	C_{1-6}	C_{13-24}	W	$O_{1,2}$	$O_{3,4}$	C_{1-6}	C_{13-24}	W- O_B	W- O_D
а	-0,009	-0,144	-	-	-	1,037	0,483	-	-
б	-0,008	-0,151	-	-	-	0,842	0,147	-	-
в	-0,004	-0,104	-	-	-	1,934	1,029	-	-
г	0,028	0,029	-	-	-	2,639	1,177	-	-
WO_4^{2-}	-	-	0,419	-0,607	-0,607	-	-	1,526	1,526
а... WO_4^{2-}	-0,017	-0,109	0,136	-0,570	-0,397	1,186	0,155	1,263	1,757
б... WO_4^{2-}	-0,015	-0,105	0,138	-0,575	-0,398	1,188	0,153	1,264	1,755
в... WO_4^{2-}	-0,023	-0,107	0,140	-0,561	-0,397	1,180	0,149	1,213	1,781
г... WO_4^{2-}	-0,098	-0,099	0,062	-0,526	-0,394	1,072	0,090	1,111	1,850

* Системи (а-г) відповідають структурам, представленим на мал. 1,а-г, а взаємодії структур (а-г) з вольфрамат-іоном – структурам, представленим на мал. 2,а-г.

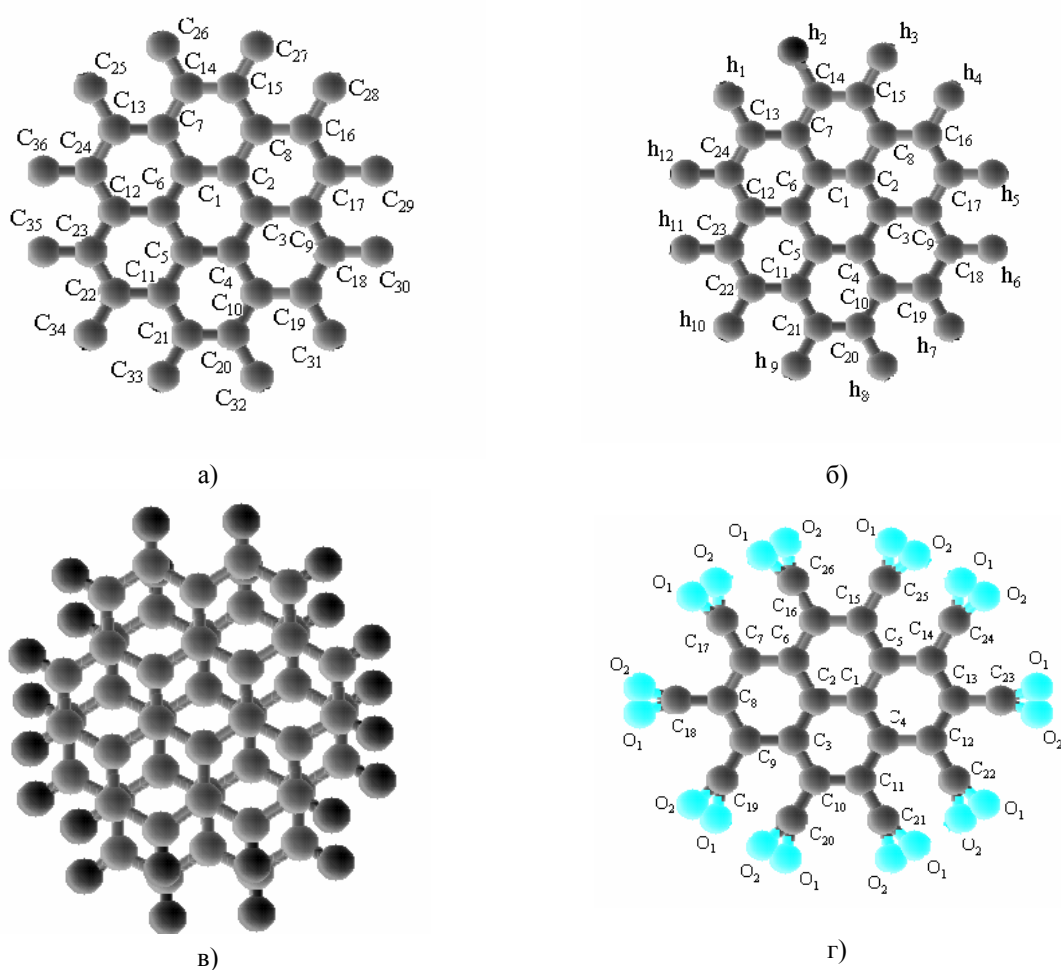


Рис. 1. Кластери, моделюючи поверхню твердого тіла.

Відстань між сусідніми атомами вуглецю рівна $14,20 \cdot 10^{-9}$ м (структура (а-г); відстань між шарами у структурі (в) становить $36,00 \cdot 10^{-9}$ м. Геометричні параметри структур (а-г) відповідають структурі графіту [8,9]. Оскільки геометричні характеристики структури (в) відповідають геометричним параметрам у структурі (б), на малюнку 1,в не вказані порядкові номери атомів. В структурах (б,в) відстань $R(C-H) = 10,83 \cdot 10^{-9}$ м, а в структурі (г) – $R(C-O) = 11,70 \cdot 10^{-9}$ м [9]. Геометричні параметри усіх КФМП не змінювалися в процесі розрахунків.

WO_4^{2-} , що відповідає абсолютним мінімумам повної енергії взаємодії для всіх розглянутих випадків, а в таблиці приведена динаміка зміни величин порядків зв'язків W-O та зарядів на атомах в аніоні для максимуму взаємодії з різними КФМП.

Проведені розрахунки дозволяють констатувати суттєвий вплив поверхні електрода на величини порядків зв'язків в вольфрамат-іоні та на перерозподіл внутрішньоаніонних зарядів (табл.). Порівняльний аналіз величин V_{ij} в “ізолюваному” аніоні та такому, що знаходиться біля поверхні електрода (табл.) указує на зменшення $V_{ij}(O_{1,2})$ і збільшення $V_{ij}(O_{3,4})$ на фоні достатньо сильної взаємодії вольфрамат-іона з атомами поверхні. Це викликано переносом зарядів під впливом поверхні з аніонних атомів кисню ($O_{1,2}$) на атоми поверхні та з атомів ($O_{3,4}$) – на атом вольфраму (таблиця). Виявлений ефект найбільш виражено проявляється у

випадку взаємодії аніона з кластером, представленим на мал. 2,г, тому отримані результати дозволяють вибрати у ролі оптимального варіанту КФМП систему з атомів вуглецю з “усуненням” крайових ефектів молекулами кисню O_2 , що вказує на те, що такою КФМП можна з достатньою точністю відображати передачу донорно-акцепторних властивостей електрода.

Таким чином, до методики загальноприйнятого насичення обірваних зв'язків КФМП атомами Н, для продовження властивостей трансляційної симетрії [1,2,4], можна додати запропонований у цій роботі підхід “навішування” інших частинок, наприклад, молекул O_2 , які суттєво відрізняються своєю електро-негативністю від атомів Н, що, на наш погляд, дає можливість не тільки продовжувати, але й зберігати властивості трансляційної симетрії поверхні твердого тіла при моделюванні поверхні кластером.

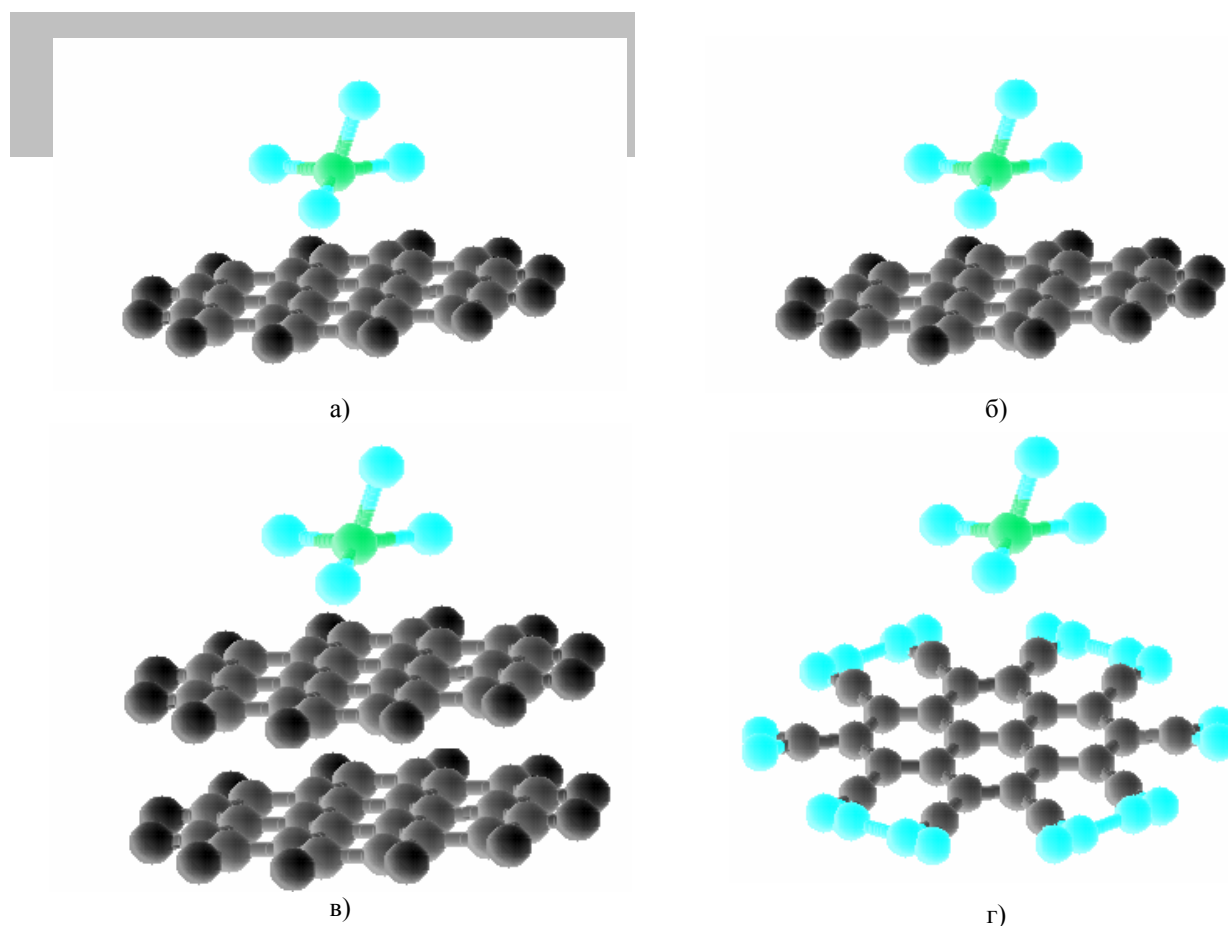


Рис. 2. Взаємне розміщення аніона WO_4^{2-} і КФМП, що відповідає абсолютному мінімуму повної енергії;
 (а): $E = -552,228 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $R(\text{WO}_4^{2-} - \text{КФМП}) = 20,04 \cdot 10^{-9}$ м,
 (б): $E = -551,437 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $R(\text{WO}_4^{2-} - \text{КФМП}) = 21,10 \cdot 10^{-9}$ м,
 (в): $E = -547,682 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $R(\text{WO}_4^{2-} - \text{КФМП}) = 19,47 \cdot 10^{-9}$ м,
 (г): $E = -855,125 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль; $R(\text{WO}_4^{2-} - \text{КФМП}) = 18,91 \cdot 10^{-9}$ м.

Геометричні параметри вольфрамат-іона ($R(\text{W}-\text{O}) = 17,89 \cdot 10^{-9}$ м, $\angle \text{O}-\text{W}-\text{O} = 109,479^\circ$) взяті з [10], і не змінювалися в процесі розрахунків, також не змінювалися геометричні параметри досліджуваних КФМП.

Соловійов В.В. – доктор хімічних наук, професор,
 завідувач кафедри фізики;

Черненко Л.О. – аспірант кафедри фізики.

- [1] Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абронин. *Прикладная квантовая химия*. Химия, М. 295 с. (1979).
- [2] Г.М. Жидомиров, И.Д. Михайкин. *Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур*. Винити, (Итоги науки и техники. Структура молекул и химическая связь) **9**, М. 161 с. (1984).
- [3] В.В. Соловьев, Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал. Теоретическое изучение влияния незаряженной поверхности электрода на взаимодействие аниона NO_3^- с катионами Li^+ , и Be^{2+} в расплавах. // *Укр.хим.журн.*, **59**(8), с. 828-833. (1993).
- [4] Ю.И. Горлов, В.А. Заец, А.А. Чуйко. Исследование электронного строения и свойств кластерных моделей кремнезема методом МПДП. // *Теорет. и эксперим. химия*, **22**(5), с. 533-545. (1986).
- [5] В.В. Соловьев. *Теоретические принципы многоэлектронных процессов восстановления и формирования ЭАЧ в ионных расплавах*: Дис. доктора хим. наук: 02.00.04. К. 356 с. (1998).
- [6] В.И. Шаповал, В.В. Соловьев, В.В. Малышев. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах // *Успехи химии*, **70**(2), сс. 182-199 (2001).

- [7] В.И. Шаповал, В.В. Соловьев. Квантовохимический расчет влияния трех основных факторов на процесс электровосстановления анионов // *Укр. хим. журн.*, **61**(8), с. 100-106 (1995).
- [8] Г.И. Епифанов. Физика твердого тела. Высшая школа, М. 288 с. (1977).
- [9] *Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник* / под ред. К.С. Краснова. Химия, Л. 446 с. (1979).
- [10] В.В. Соловйов, Л.О. Черненко. Квантово-хімічний аналіз взаємодій $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ у розплавах зі вмістом вольфраматів // *Укр. хим. журн.*, у друці.

V.V. Solovyov, L.O. Chernenko

Solid State Surface Modeling on the Cluster Approximation

Yury Kondratyuk Poltava National University, Physics Department,
24, Pershotravneviy Av., Poltava, 36011, Ukraine, tel.: (8-0532) 56-99-19, rector@pntu.poltava.ua

The new approach to simulation of the solid surface is offered within the framework of the cluster approximation. It, as well methods [1,2,4], grounded on elimination of the edge effects, which arise in a case "excising" of the cluster and is grounded in saturation of the torn off order of the cluster by molecules O_2 , that saves properties of the transmitting symmetry of the solid surface.