

МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ КЛАСТЕРІВ ІЗ ІОННИМ ЗВ'ЯЗКОМ

Возна В.В., Грищенко О.О.
(Черкаський національний університет)

Стаття представлена д.ф.-м.н. Гусаком А.М.

Анотація. Методом молекулярної динаміки досліджено кластеризацію ансамблю різнойменних іонів. Форма отриманих фігур особливо симетрична у двовимірному випадку і залежить від повного заряду системи.

Abstract. Cluster formation in 2D and 3D ensembles with ion bonding has been modeled by molecular dynamics. Figures of obtained clusters are especially symmetric in 2D case and depend on the total electric charge.

Ключові слова: кластер, іонний зв'язок, модель молекулярної динаміки.

Вступ

Термін «кластер» вперше з'явився у науковій літературі у 1937 році у відомих роботах Дж. Е. Майера з статистичної механіки неідеальних газів. Спочатку він означав групу атомів або молекул, що виділяється в газі за певними формально-математичними ознаками. Проте незабаром, особливо завдяки Я.І. Френкелю, стало ясно, що при описі неідеальних газів, і особливо переходних станів, можна спиратися на уявлення про груп молекул (Я. І. Френкель назвав їх «гетерофазними флуктуаціями»).

Протягом 50-х років назву і поняття «кластер» стало дуже вживаним в теоріях конденсації і взагалі утворення нової фази. На кінець десятиліття припадає і подальше поширення області застосування цього поняття.

Протягом другої половини 60-х років уявлення про кластери робляться все більш популярними в різних галузях. В кінці 60-х - початку 70-х років кластери стають об'єктом теоретичних («комп'ютерних») досліджень.

Можна вважати, що до початку нашого десятиліття становлення загального поняття «кластер» завершилося. [1]

Кластери – це утворення, які складаються з різного числа атомів – від одиниць до десятків і сотень тисяч. Їх фізичні характеристики суттєво залежать від сорту атомів, що в них входять, від їх числа N . На сьогоднішній день найбільш вивчені кластери з металевим ковалентним зв'язком. Металеві кластери, наприклад срібні, давно відомі як центри прихованого зображення у фотоплівках, стійкість таких кластерів забезпечуються колективізованими електронами. Найбільш відомі кластери з ковалентним зв'язком – фулерени і вуглецеві нанотрубки. Про кластери іонних кристалів нам практично нічого не відомо. Теоретично кажучи, їх можна отримувати двома способами – або

подрібненням іонних кристалів, або одночасним напленням позитивних і негативних іонів на підложку. Теоретично ясно, що кожному негативному іону енергетично вигідно утворити диполь із позитивним іоном, тобто сукупність іонів дуже швидко повинна перетворитися на ансамбль диполів. Диполь-дипольна взаємодія значно слабкіша ніж кулонівське притягання між зарядами. Тому на цій стадії процес кластеризації повинен значно сповільнюватися. Тим не менше можна очікувати об'єднання деяких диполів у квадруполі, які взаємодіють ще слабкіше. Далі передбачити процес практично неможливо, тому було застосовано комп'ютерне моделювання. Наперед зазначимо, що найбільш цікаві форми кластерів спостерігалися у двовимірному випадку, коли іони різних знаків осідають і рухаються на поверхні. Технічно простіше виявилось не розкидати іони випадково, а утворювати із них сильно розтягнуту квадратну або кубічну ґратку. Якщо параметри ґратки близькі до рівноважних то ґратка залишається практично незмінною. Якщо ж початкові відстані великі то у іонів з'являється «свобода маневру» і вони об'єднуються в слабо взаємодіючі диполі і квадруполі.

При моделюванні вказаних процесів необхідно було врахувати той факт, що принцип Паулі забороняє перекриття внутрішніх оболонок іонів, тому при розрахунку взаємодії між іонами необхідно врахувати не лише кулонівське притягання або відштовхування, яке залежить від знаку зарядів, але також і універсальне міжатомне відштовхування яке не залежить від зарядів і визначається так же як відштовхувальна частина потенціалу Леонарда-Джонса:

$$U = \pm k \frac{e^2}{r} + \varepsilon \cdot \left(\frac{r_1}{r} \right)^{12},$$

де параметри ε і r_1 - підбирались так, щоб забезпечити рівноважну відстань у 2-3 анстрем.

Основна частина

Модель і результати

Іонний хімічний зв'язок — це тип зв'язку, при якому електрони переходять із одного атома до іншого, й основний вклад в притягання вноситься електростатичною взаємодією. Утворюється між атомами або групами атомів зі значною різницею в електронегативностях.[2] Іонні зв'язки не характеризуються властивістю насичення, а кулонівські сили, які в них відіграють основну роль, діють на далеких віддальх, спадаючи дуже повільно. Тому при розрахунках енергії взаємодії неможливо обмежитися найближчими сусідами атомів. Кулонівські сили, що діють між іонами Na^+ і Cl^- , приводять до того, що кожен іон притягує сусідні іони протилежного знаку і створює з них оточення.

Атом натрію, який має один електрон на зовнішньому шарі, і атом хлору, що має, відповідно, сім зовнішніх електронів. Після утворення зв'язку перетворюються в позитивно і негативно заряджені іони, що мають по вісім електронів на зовнішніх оболонках. Таким чином, ці іони знаходяться в стійкому стані. Кожен іон цієї речовини пов'язаний силами електростатичної взаємодії з деякою кількістю інших іонів. Сила зменшується пропорційно

збільшенню квадрата відстані (за законом Кулона). Тому іонний зв'язок не має так званої «просторової спрямованості» і, отже, речовини, атоми якого сполучені цим зв'язком, не мають молекулярної будови. Вони утворюють іонні кристалічні решітки.

Алгоритм для одновимірної ґратки (метод молекулярної статистики)

0. Ініціалізація генератора випадкових чисел та графічний режим.

1. Встановлюємо параметри.

$L=1e-8$; // розмір

$q_0=1.6e-19$; // заряд

$m=5e-26$; // маса частинки

$k=9e9$; // коефіцієнт пропорційності

$\sigma=1e-21$; // максимальна глибина потенціальної ями

$r_0=2e-10$; // рівноважна відстань

$K_b=1.38e-23$; // стала Больцмана

2. Визначити початкові значення (обнулити): загальний час руху іонів

$t:=0$;

3. За допомогою генератора випадкових чисел здійснити розкид N молекул:

$x[i]:=L*\text{random}$;

$y[i]:=L*\text{random}$;

4. За допомогою генератора випадкових чисел задати складові швидкостей

кожної молекули за законом, який відповідає розподілу Максвелла:

$kor:=\sqrt{2*K_b*T_k/m}$;

$v_x[i]=\sin(2*\pi*\text{random})*kor*\sqrt{-\ln(\text{random})}$;

$v_y[i]=\sin(2*\pi*\text{random})*kor*\sqrt{-\ln(\text{random})}$;

5. Визначаємо радіус і потенціали:

$r:=\sqrt{(\text{sqr}(x[i]-x[j])+\text{sqr}(y[i]-y[j]))}$;

$F_x:=F_x+(k*\text{charge}[i]*\text{charge}[j]/r/r+12*\sigma*\text{power}(r_0,12)/\text{power}(r,14))*(x[i]-x[j])$;

$F_y:=F_y+(k*\text{charge}[i]*\text{charge}[j]/r/r+12*\sigma*\text{power}(r_0,12)/\text{power}(r,14))*(y[i]-y[j])$;

Введення потенціалу взаємодії потрібне для того, щоб однойменні частинки відштовхувалися, а різнойменні притягувалися.

6. Обрахувати нові швидкості та координати:

$$v_x[i] := v_x[i] + F_x/m * dt;$$

$$v_y[i] := v_y[i] + F_y/m * dt;$$

$$x[i] := x[i] + v_x * dt;$$

$$y[i] := y[i] + v_y * dt;$$

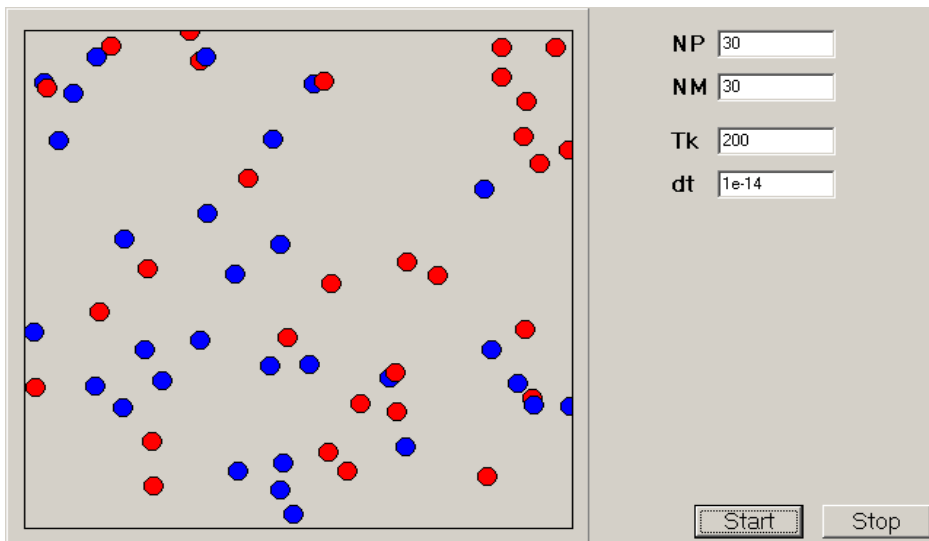
7. Вводимо граничні умови відбивання:

$$\text{if } (x[i] < 0) \text{ then } x[i] := 0; \text{ if } (x[i] > L) \text{ then } x[i] := L;$$

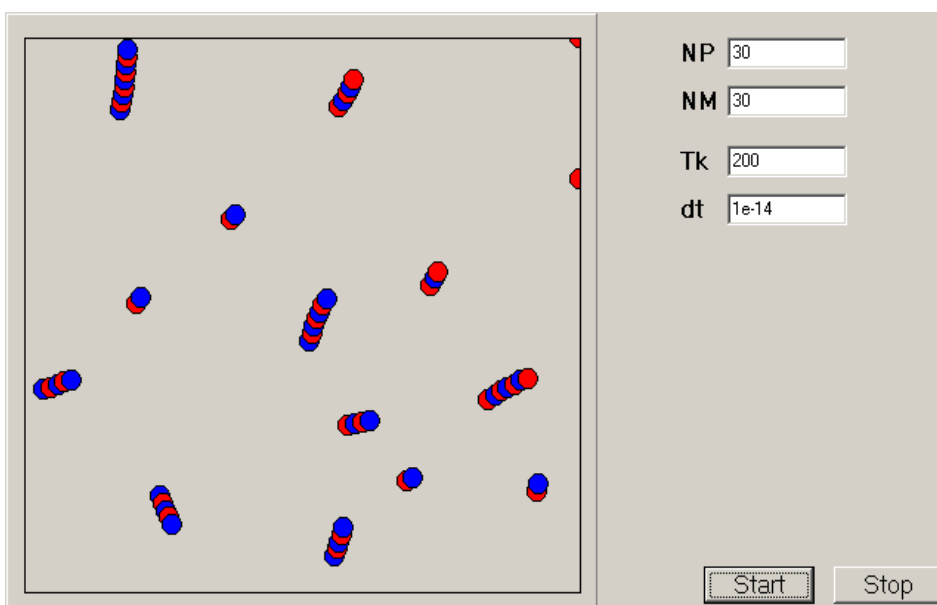
$$\text{if } (y[i] < 0) \text{ then } y[i] := 0; \text{ if } (y[i] > L) \text{ then } y[i] := L;$$

8. Кінець алгоритму.

Отримані результати:



a)



б)

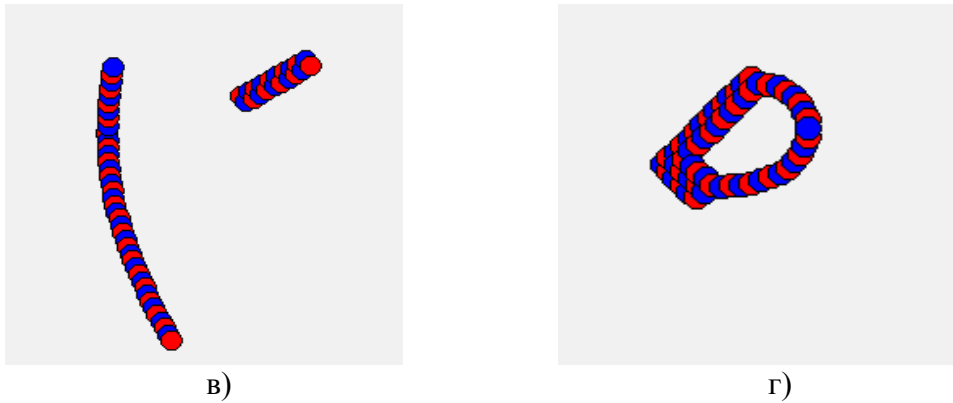


Рис.1 Початкова стадія кластеризації при випадковому розкиді іонів на площині.
 а) початковий розкид, б) утворення перших іонних зв'язків NaCl, в) проміжна стадія,
 г) завершальна стадія (результат роботи програми на протязі 10 годин на комп'ютері
 Xeon(TM)CPU 2.40GHz, 2.41 ГГц, 1.00 ГД ОЗУ)

Алгоритм для двовимірної ґратки

Для моделювання двовимірної ґратки ми використовуємо попередній алгоритм зі зміною деяких параметрів.

1. Встановлюємо параметри.

$L := (N+8) * a;$ // межі стінок

$a = 4e-10;$ //міжатомна відстань

2. Здійснити розкид частинок відповідно до знаку заряду:

if $i \bmod 2 = 0$ then $\text{charge}[i] := q_0$ else $\text{charge}[i] := -q_0$;

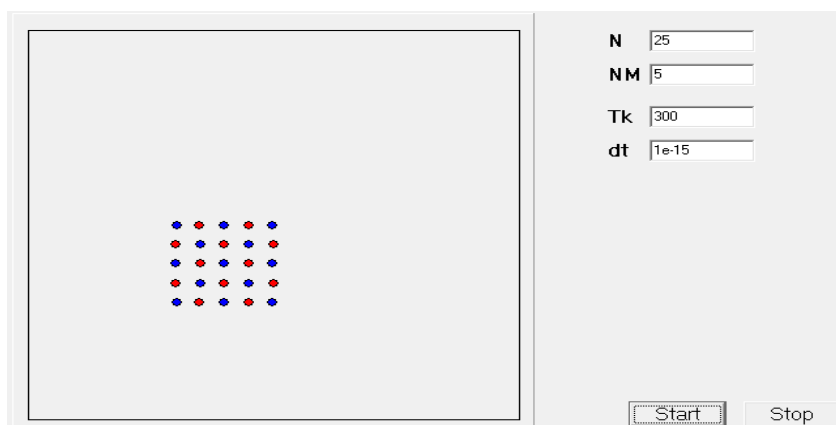
$x[i] := 5 * a + (((i-1) \text{ div } NM) + 1) * a;$

$y[i] := 5 * a + (((i-1) \bmod NM) + 1) * a;$

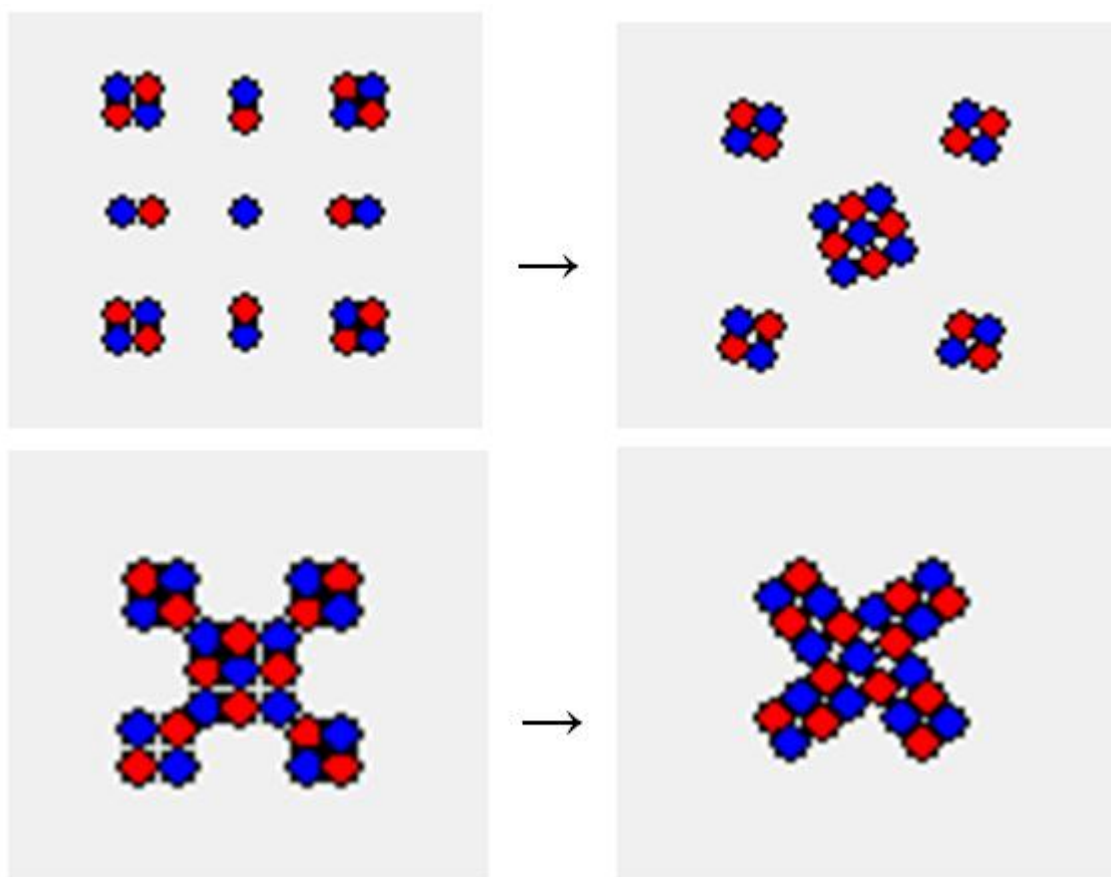
if $\text{charge}[i] > 0$ then $\text{Series1.Addbubble}(x[i]/20/a, y[i]/20/a, 0.01, \text{"clred"})$

else $\text{Series1.Addbubble}(x[i]/20/a, y[i]/20/a, 0.01, \text{"clblue});$

3. Отримані результати для парної і непарної кількості частинок



а)

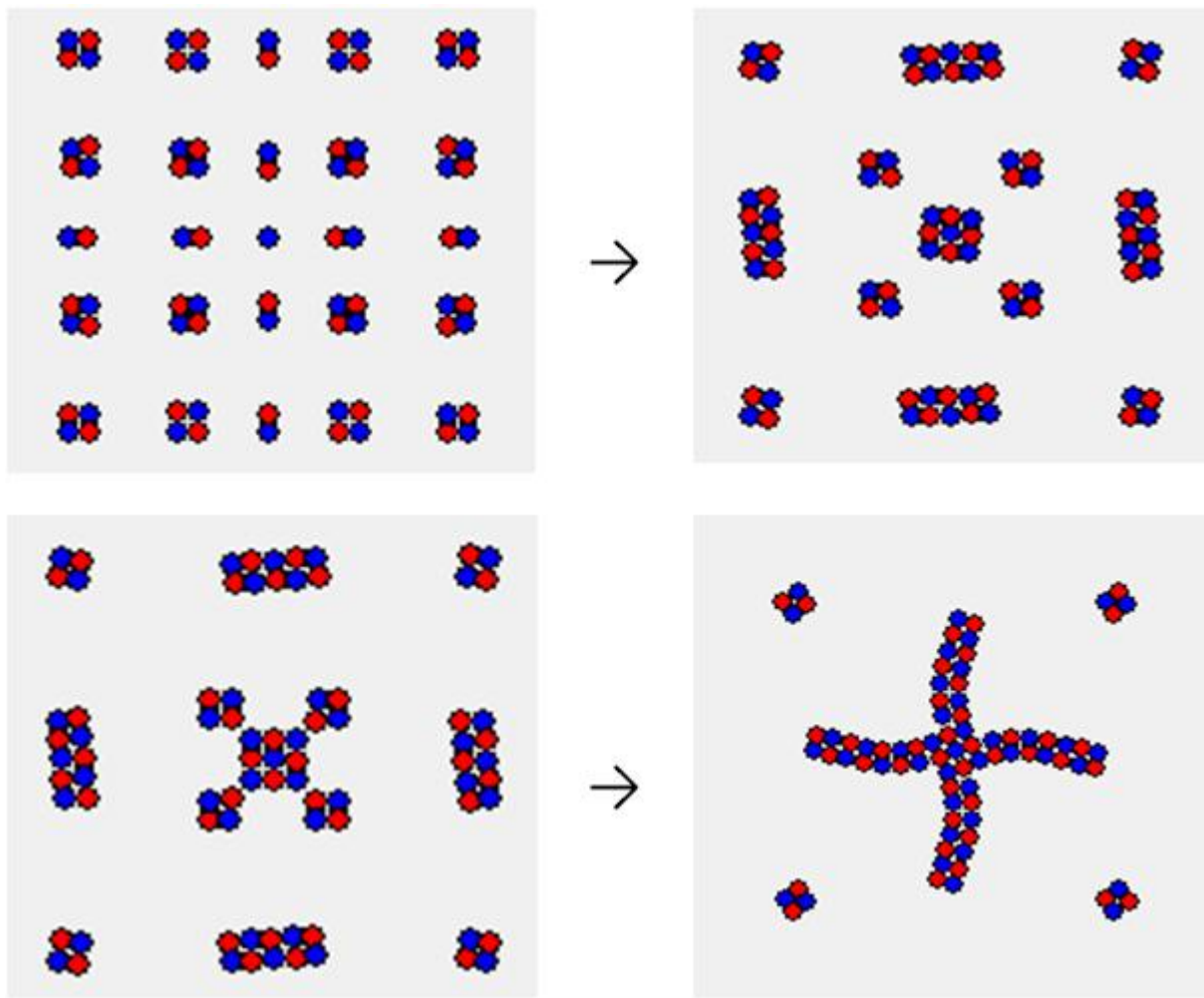


б)

Рис.2. Двовимірна ґратка з 25 іонів.

а) початковий розкид, б) утворення іонних зв'язків

а)



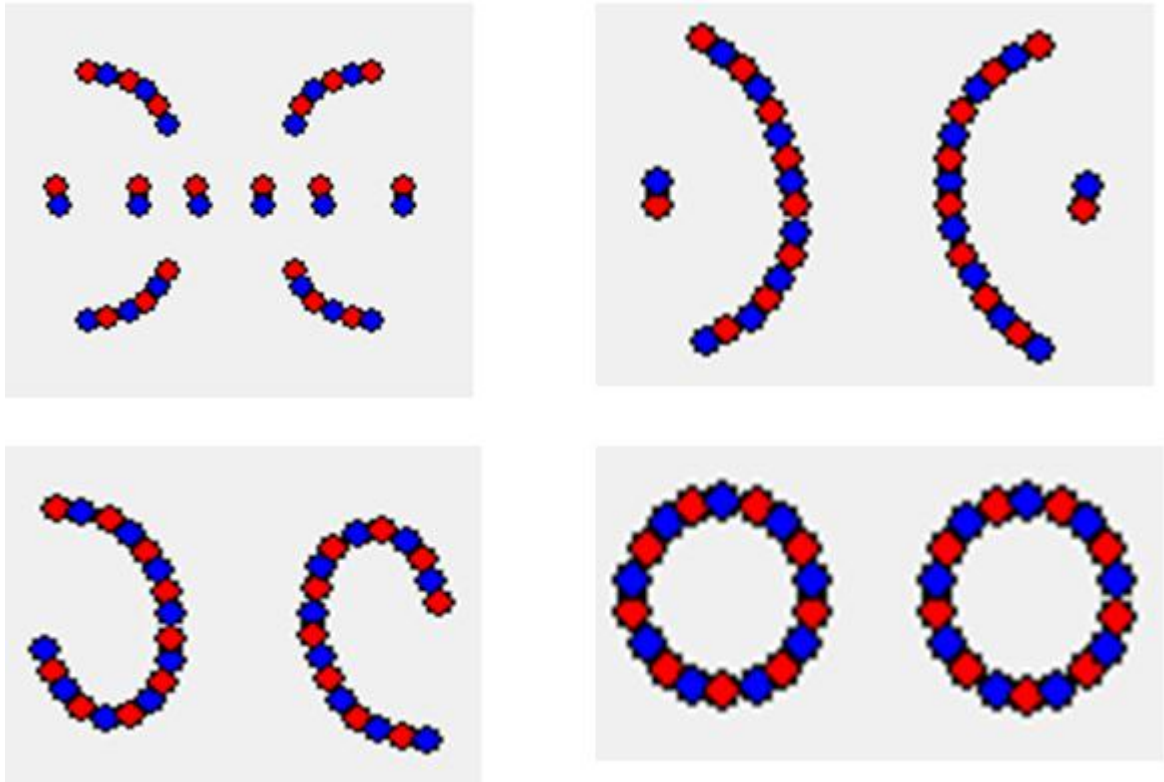
б)

Рис.3. Двовимірна ґратка з 81 іонів.

а) початковий розкид, б) утворення іонних зв'язків

The screenshot shows a software interface for a simulation. On the left side, there is a large gray square containing a 6x6 grid of red and blue dots. On the right side, there is a control panel with four input fields: N (36), NM (6), Tk (300), and dt (1e-15). At the bottom right, there are two buttons: 'Start' and 'Stop'.

а)

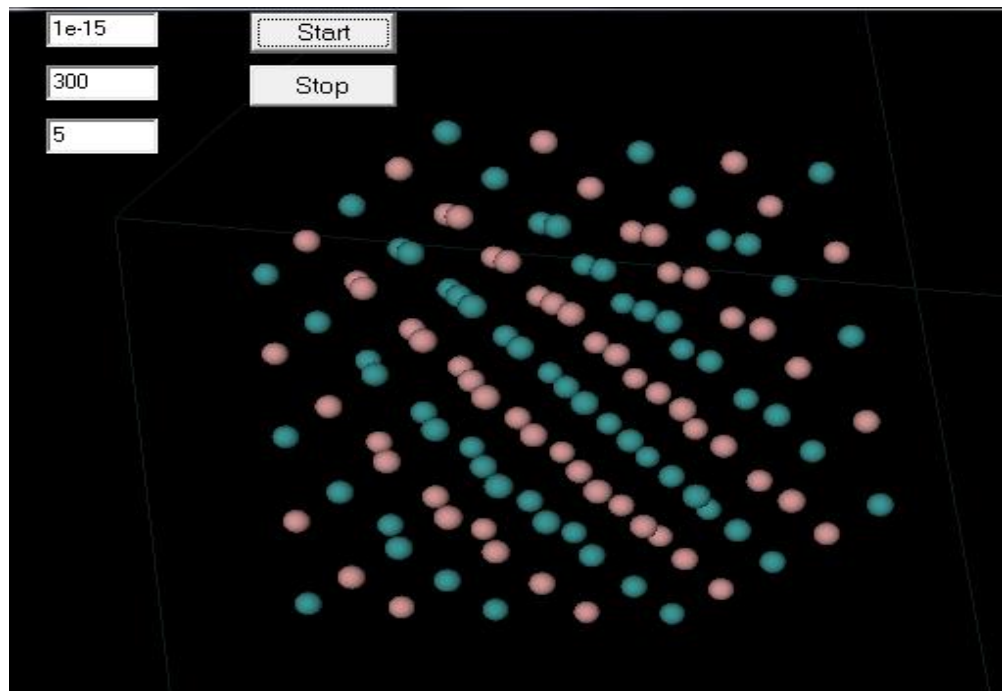


б)

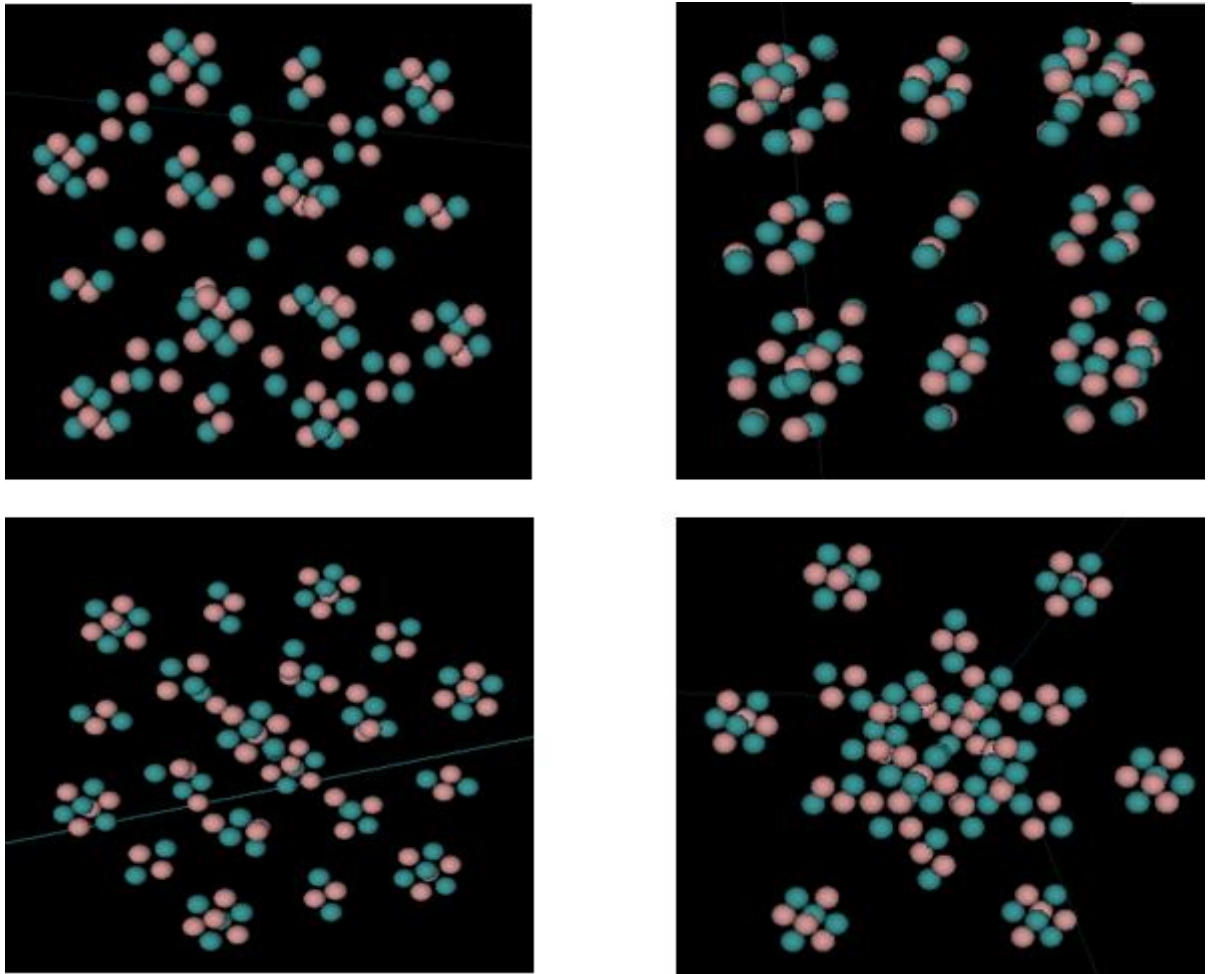
Рис.4. Двовимірна ґратка для парної кількості іонів.
а) початковий розкид, б) утворення іонних зв'язків

Кластеризація у тривимірному просторі

За допомогою OpenGL ми змодельовали ґратку NaCl у тривимірному просторі.

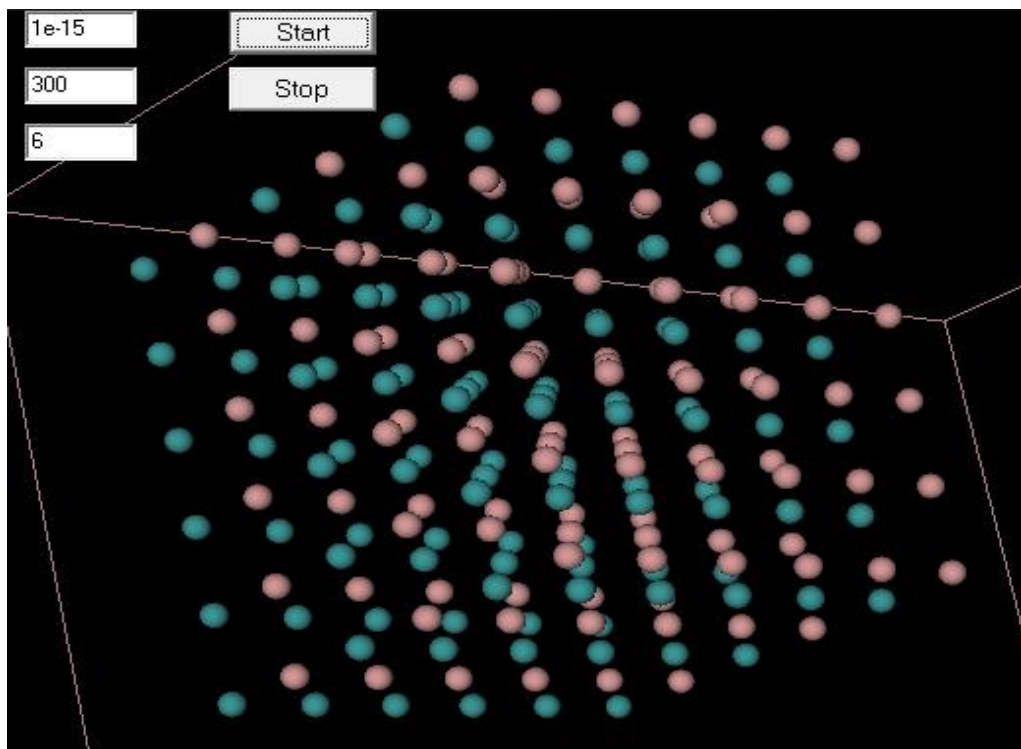


а)

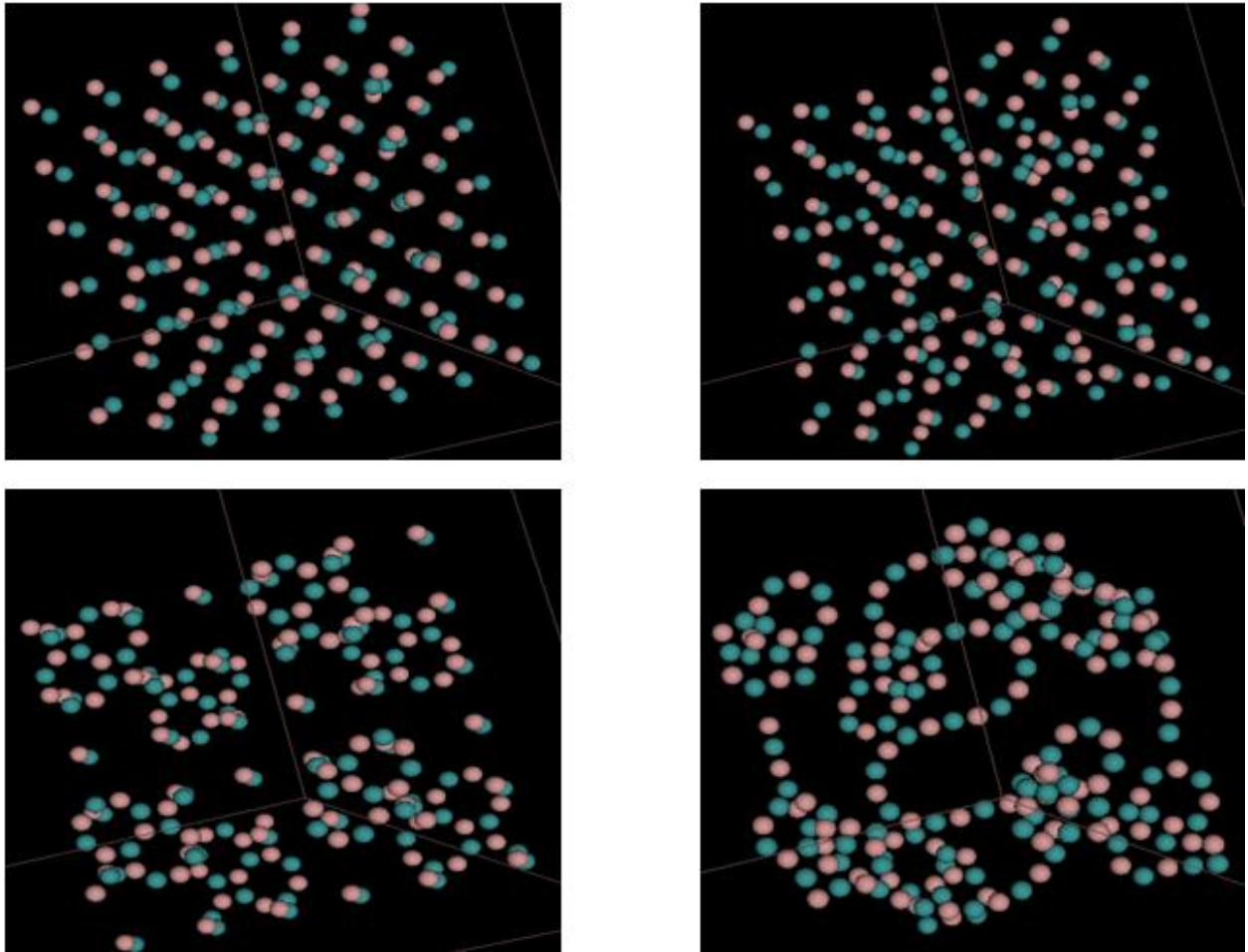


б)

Рис.5. Гратка у тривимірному просторі на 125 частинок.
 а) початковий розкид частинок; б) утворення іонних зв'язків.



а)



б)

Рис.6. Гратка у тривимірному просторі на 216 частинок.
а) початковий розкид частинок; б) утворення іонних зв'язків.

Кластери отримуються, якщо іони не вбудовані з самого початку в решітку з майже рівноважними періодами, тобто якщо у них «є місце, де можна розвернутися»

Висновки:

- 1) Кластеризація іонів на поверхні при випадковому початковому розподілі призводить до утворення замкнутих ланцюжків типу АВАВАВ...
- 2) Кластеризація іонів, які спочатку розташовані у вигляді правильної ґратки з параметром ґратки суттєво більшим за рівноважний, має різний характер для парної і непарної кількості іонів:
 - а) при непарній кількості іонів (коли вся система має некомпенсований заряд) основна частина іонів збирається в хрестоподібний кластер;
 - б) при парній кількості іонів (сумарний заряд нульовий) спостерігається кластеризація в одне або в два кільця.
- 3) В тривимірному випадку кластеризація з часом не призводить до компактного кластеру, але чітких закономірностей для форм у тривимірному кластері не вдалося.

- 4) Цілком можливо, що отримані форми не є зовсім рівноважними, а всього лише довгоживучими метастабільними утвореннями.

Подяки: Автори висловлюють подяку науковому консультанту доктору фіз.-мат. наук, професору А.М.Гусаку за ідею роботи та постановку задачі.

Робота зроблена під час виробничої практики в Лабораторії моделювання процесів у твердому тілі при кафедрі фізики ЧНУ.

Література

1. http://ua-referat.com/Вивчення_кластерів_та_їх_властивостей_в_області_хімії
2. http://uk.wikipedia.org/wiki/Іонний_зв'язок
3. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. – 790 с.
4. Д.В. Хеерман. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. Пер. с англ./ Под ред. С.А. Ахманова. – М.: Наука. Гл. ред. физ-мат лит., 1990. – 176 с.