

Я.П. Салій, І.М. Фреїк

## Комп'ютерне моделювання іонних кластерів і дефектів у них

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, кафедра фізики твердого тіла,  
буль. Галицька 201, Івано-Франківськ, 76008, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Статичним методом молекулярної динаміки моделювались малі сокупності взаємодіючих іонів. Для сокупностей, що мають один іон із зарядом протилежним до заряду всіх інших іонів, виявлено стабільні конфігурації з цим іоном у центрі. Встановлено вплив величини заряду центрального іона на координаційний багатогранник, утворений іонами іншого знаку. Досліджено залежність стабільності таких конфігурацій від типу і розміру відштовхувальної сердцевини сферично симетричного центрального потенціалу іонної взаємодії.

Також моделювались сокупності, які мають приблизно однакові кількості аніонів і катіонів. Встановлено, що кластери бінарної сполуки з однозарядними аніонами набувають структури типу NaCl у випадку однозарядних катіонів, і BaF<sub>2</sub> — у випадку двозарядних. При цьому виявилось, що утворення великого монокристаліта із стабільною конфігурацією залежить від початкової концентрації іонів.

**Ключові слова:** структура типу NaCl, кластери, одно- і двозарядні катіони, BaF<sub>2</sub>.

*Стаття поступила до редакції 11.05.2005; прийнята до друку 30.05.2005.*

### Вступ

Первинні пошкодження кристалічної структури, що виникають у кристалах і плівках при вирощуванні, пов'язані з перевищенням швидкості надходження атомів матеріального базису над швидкістю релаксації вже наявного твердотілого субстрату [1]. Атоми, осідаючи на поверхні, не встигають зайняти вільні регулярні місця, утворюють неупорядкованості, які потім, переміщуючись в глибину твердого тіла, призводять, зокрема, до вакансійних і міжвузловинних дефектів.

Досліджувати конденсацію газу і подальшу кристалізацію конденсату взаємодіючих атомів чи іонів при зменшенні температури, моделюючи ріст реального дефектного кристалу, зручно за допомогою прозорого для розуміння комп'ютерного методу молекулярної динаміки (МД) [2].

Більшість розв'язаних методом МД задач фізики твердого тіла ставилась для періодичних або інших наперед визначених наявних граничних умов, чим нав'язувалась структура із заданною сталою ґратки. Хоча було зрозуміло, що структура спричинена динамічними процесами, викликаними міжатомною взаємодією, яка і визначає той чи інший її тип. Так відомо, що електронейтральні атоми, взаємодія яких описується потенціалом Ленарда - Джонса, утворюють на площині щільну гексагональну сітку. Однак тип тривимірної структури для цього потенціалу нам не відомий, хоча такі дослідження легко провести.

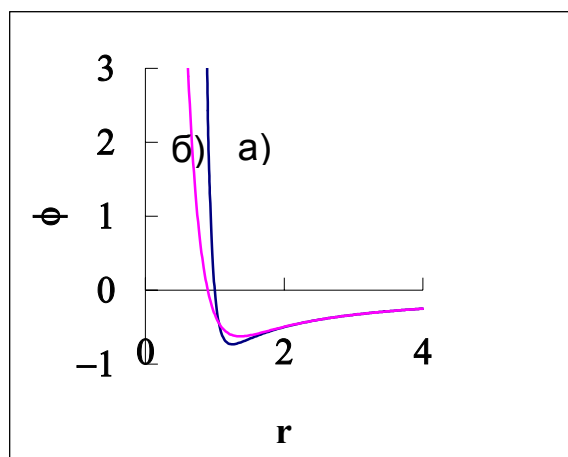
Визначним є зв'язок координаційного числа катіона в кристалі з відношенням розмірів катіона і аніона, які визначаються радіусами відштовхувальних сердевин, однак рідко наголошують на зв'язок координації із зарядовим станом іонів.

Метою роботи було дослідити як утворення стабільних конфігурацій іонних кластерів в залежності від параметрів задачі, так і типи структур, що виникають на основі таких кластерів.

### I. Рівноважні ізомеричні кластери з одним центральним іоном

Статичним релаксаційним методом [3] встановлено існування кількох малих стабільних кластерів. Моделювання здійснювалось за допомогою програми KULLON для двох типів центральних потенціалів, що відрізнялись відштовхувальною серцевиною, одна у вигляді степеневі функції з показником степеня -12 (відштовхувальна серцевина потенціалу Ленарда - Джонса), друга — експоненти (потенціал Борна - Маєра). Перший потенціал (рис. 1) для малих значень  $r$  йде стрімкіше і має глибший мінімум  $U_{\min} = -0,7313$  для  $r_{\min} = 1,253$ .

Суть методу полягає в тому, що у деякому тривимірному об'ємі створюється з певної кількості  $n$  іонів обох знаків довільна конфігурація, яка надалі релаксує до стану з мінімальною потенціальною



**Рис. 1.** Потенціали іон-іонної взаємодії: а)  $U(r) = q_1 q_2/r + 1/r^{12}$ ; б)  $U(r) = q_1 q_2/r + \lambda \exp(-r/\rho)$ ,  $q_1 = -1$ ,  $q_2 = 1$ ,  $\lambda = 100$ ,  $\rho = 0,2$

енергією  $U_{\min}$ .

Вихідні параметри і результати моделювання, виконаного для потенціалу з відштовхувальною сердцевиною Борна - Масера, представлені у табл. 1. Зазначимо, що зміна знаку іонів на протилежний не впливає на координаційний багатогранник центрального іона. У табл. 1 представлені кластери, що знаходяться на межі стійкості, завідомо стійкі кластери у табл. 1 не внесені. Так очевидно, що пара протилежно заряджених іонів завжди утворює стабільну конфігурацію, що відповідає парному потенціалу притягування.

Розглянемо гантельні конфігурації, утворені одним центральним іоном і двома іонами біля нього, розташованими симетрично відносно центру системи. З табл. 1 видно, що збільшення зарядів взаємодіючих іонів призводить до збільшення енергії

зв'язку кластера і зменшення відстані між іонами. При збільшенні розміру відштовхувальної сердцевини стабільність кластерів зменшується. Конфігурації у яких мала енергія зв'язку є нестійкими, вони не можуть утворитися з довільного початкового розташування. Однак зазначимо, що гантельна конфігурація  $q_1 = -1$  і  $q_2 = 3$ , не зважаючи на достатню енергію зв'язку, є нестійкою, вона може утворитися тільки при симетричному початковому розташуванні іонів.

Також виконано моделювання взаємодії трьох іонів одиничного заряду і одного іона з таким же за величиною протилежним зарядом. Встановлено, що при високій концентрації утворюється стабільна конфігурація у вигляді рівностороннього трикутника, у вершинах якого знаходяться іони одного заряду, а у центрі іон іншого. При початкових малій концентрації і не симетричному трикутному розташуванні найчастіше утворюється стабільний диполь і два окремі іони. Тобто, в залежності від початкових концентрації і взаємного розташування система іонів може релаксувати до різних стабільних конфігурацій.

З табл. 1 видно, що енергія кластеру, утвореного чотирма однозарядними іонами і центральним іоном протилежного знаку, при збільшенні його заряду зростає. При цьому зазначимо, що тетраedr є стабільнішим, ніж квадрат.

Якщо один двозарядний іон утворює з чотирма однозарядними іонами іншого знаку при початковій високій концентрації стабільний тетраedr або менш стабільний квадрат, то тризарядний іон утримує вже шість протилежно заряджених іонів у октаедричній конфігурації. Отже, зі збільшенням заряду центрального іона і ростом глибини потенціалу зростає координація цього іона.

Виявилось, що коли  $q_1 = -2$ , то можна утворити стабільний кластер з 5 іонів зарядом  $q_2 = 1$  у вигляді

**Таблиця 1**

Деякі малі кластери, що складаються з одного центрального іона зарядом  $q_1$  і k периферійних іонів зарядом  $q_2$

$q_1$	k	$q_2$	багатогранник	$\rho = 0,1$		$\rho = 0,2$	
				$-U_{\min}$	$r_{\min}$	$-U_{\min}$	$r_{\min}$
	2	1	гантель	2,0136	0,6261	0,8924	1,449
	2	2	гантель	2,8418	0,58	1,2479	1,369
-1	2	3	гантель*	2,0136	0,6261	0,8924	1,449
	3	1	трикутник	1,5370	0,70	0,6915	1,60
	4	1	тетраedr	0,3135	0,92	0,1448	2,02
	4	1	квадрат	0,1531	1,00	0,0712	2,18
	2	1	гантель	5,649	0,4948	2,4205	1,207
	4	1	тетраedr	6,2010	0,58	2,7263	1,36
-2	4	1	квадрат	5,8773	0,60	2,5964	1,38
	5	1	біпіраміда	*	*	2,0596	1,45
	6	1	октаedr	2,3248	0,76	1,0560	1,68
	4	1	тетраedr	13,817	0,48	5,9207	1,18
-3	4	1	квадрат	13,230	0,50	5,7343	1,20
	6	1	октаedr	11,673	0,5745	5,1505	1,333
	8	1	куб	5,0263	0,74	2,2831	1,66

\* — нестабільні конфігурації.

трикутної піраміди. Ця конфігурація є стабільнішою ніж октаедр.

Цікавим є факт, що центральний іон зарядом  $-3$  утримує кубічний кластер з однозарядних іонів. Однак утворення такої конфігурації є малоімовірне. Вона виникає за малого початкового відхилення від кубічного розташування іонів оточення.

З табл. 1 також слідує, що зі збільшенням розміру кластера зростає міжіонна відстань, що корелює з експериментальними даними [4], а енергія зв'язку при цьому зменшується.

Стабільність малих іон - іонних кластерів завідомо ізомеричних конфігурацій підтверджена іншим безпосереднім розрахунком їх енергій зв'язку. Однаковість результатів свідчить про правильність обох способів розрахунків і можливість використання програми KULLON для значно складніших обчислень.

Якщо потенціал взаємодії двох іонів

$$\varphi(q_1, q_2, r) = q_1 q_2 / r + \lambda \exp(-r/\rho),$$

то енергії взаємодії центрального іона зарядом  $q_1$  і периферійних іонів зарядом  $q_2$  відповідних конфігурацій можна точно розрахувати за формулою  $U(r) = k \varphi(q_1, q_2, r) + l \varphi(q_2, q_2, a) + m \varphi(q_2, q_2, b) + n \varphi(q_2, q_2, c)$

і даними наведеними у табл. 2, де  $r, a, b, c$  — відповідні відстані між іонами, а  $k, l, m, n$  — кількість парних взаємодій. Розраховані значення мінімальної потенціальної енергії кластера і

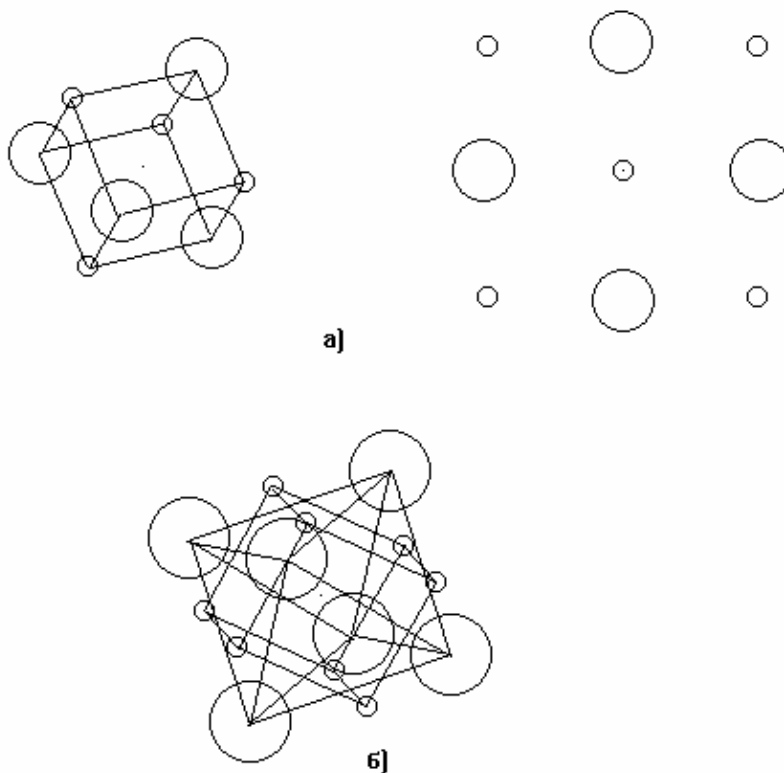
рівноважної відстані між протилежно зарядженими іонами представлені також у табл. 1.

Отже спостерігається утворення стабільних заряджених кластерів, які можуть надалі служити структурними одиницями при зародженні більших кластерів і цілих кристалітів. Крім цього, ці кластери мають власну симетрію відмінну від сферичної закладеної у двохчастинковому центральному потенціалі. Також виявлено вплив на стабільність структури розміру відштовхувальної сердцевини, і підтверджено те, що збільшення заряду центрального іона збільшує його координацію.

## II. Стабільні кластери ізомеричної конфігурації з приблизно однаковою кількістю протилежно заряджених іонів

Здавалося б, що конфігурації характерні для сокупностей з одним центральним іоном будуть зберігатися при збільшенні числа взаємодіючих іонів, однак виявилось, що координація суттєво змінюється. Результати розрахунків (енергія зв'язку і найменші відстані між різнойменними іонами) для двох типів потенціалу з відштовхувальною сердцевиною Борна - Майєра і Ленарда - Джонса представлено у табл. 3.

Так 8 однозарядних іонів — 4 позитивних і 4



**Рис. 2.** а) куб та квадрат із структурою типу NaCl, утворені з випадкового початкового розташування; б) кластер утворений з шести іонів із зарядом  $q_1 = +2$  і восьми іонів із зарядом  $q_2 = -1$ , який набув структури типу  $BaF_2$ .

Таблиця 2

Параметри співвідношення, яке використовується для розрахунку енергії кластера заданої конфігурації

Конфігурація	a/r	b/r	c/r	k	l	m	n
гантель	2	—	—	2	1	0	0
трикутник	3/2	—	—	3	3	0	0
квадрат	2/2	2	—	4	4	2	0
тетраedr	(8/3)1/2	—	—	4	6	0	0
октаedr	2/2	2	—	6	12	3	0
куб	(4/3)1/2	(8/3)1/2	2	8	12	12	4

Таблиця 3

Енергія взаємодії і рівноважна відстань між іонами в малих кластерах з майже рівним числом іонів

Потенціал Конфігурація	$\rho = 0,1$		$\rho = 0,2$		n = 12	
	$-U_{\min}$	$r_{\min}$	$-U_{\min}$	$r_{\min}$	$-U_{\min}$	$r_{\min}$
куб 2*2*2	7,164	0,699	3,224	1,582	3,983	1,341
опуклий прямокутник 2*4	*	*	3,178	1,470	*	*
прямокутник 2*4	*	*	*	*	3,875	1,314
октагон	7,186	0,641	*	*	3,851	1,298
квадрат 3*3	7,765	0,678	3,484	1,542	4,280	1,322
іон над квадратом 3*3,	7,772	0,670	3,486	1,532	4,220	1,345
прямокутник 2*5	*	*	4,0181	1,470	4,906	1,293
опуклий прямокутник 2*5	8,992	0,642	*	*	*	*
декагон	9,049	0,640	*	*	*	*

\* — нестабільні конфігурації.

негативних утворюють наступні конфігурації: плоский восьмикутник, куб, нормальний і опуклий прямокутники розміром 2 на 4 іони. З табл. 3 видно, що конфігурація октагон має більшу енергію зв'язку ніж куб для  $\rho=0,1$ , хоча для  $\rho=0,2$  вона не утворюється, а виникає опуклий прямокутник. Енергія зв'язку куба є найбільшою у випадках  $\rho=0,2$  і  $n=12$ . Зазначимо, що потенціал з відштовхувальною сердцевиною Борна - Майера для 8 іонів не утворює правильної прямокутної конфігурації, а потенціал з степеневую відштовхувальною сердцевиною утворює.

Дев'ять однозарядних іонів (5 одного знаку і 4 іншого) утворюють стабільний квадрат розміром 3 на 3 іони, а десять іонів (5 і 5) утворюють правильний десятикутник або опуклий прямокутник розміром 2 на 5 іонів, причому енергії цих двох конфігурацій близькі.

На рис. 2. а) представлено, для ілюстрації, розташування іонів у двох розглянутих конфігураціях з 8 і 9 іонів.

Представимо ще кілька досліджених нами додаткових конфігурацій для  $\rho = 0,1$ . Якщо взяти дванадцять іонів по 6 кожного знаку, то стабільним виявляється двошаровий циліндр по 6 іонів у кожному шарі, його енергія  $U_{\min} = -11,025$ . З 12 частинок утворюються також менш стабільні системи, наприклад, поєднані кубік і квадрат або два плоскі шестикутники. З 18 частинок можна утворити стабільну гексагональну трубку  $U_{\min} = -16,793$ , а 24 частинки утворюють бочку  $U_{\min} = -22,554$ , у якій внутрішні два кільця є більшого діаметру ніж зовнішні, тобто трубка прямує до сфери. Якщо  $\rho=0,2$ ,

то вихідний прямиий паралелепіпед розміром 2\*3\*4 іони залишається стабільним, не розбухає, щоб перетворитись у бочку, для нього  $U_{\min} = -10,150$ .

Можна зробити висновок, що при пологішому відштовхувальному потенціалі типу Борна - Майера утворюються рихліші структури, і що з таким потенціалом можна моделювати утворення багатоіонних глобул із подібною до фулеренів структурою. Якщо для моделювання використовувати стрімкіший потенціал з відштовхувальною сердцевиною Ленарда - Джонса, то всі, описані вище кластери іонів з однаковими за величиною, але протилежними за знаком зарядами, набувають структури типу NaCl.

Однак, шість іонів зарядом +2 і вісім іонів зарядом -1 утворюють кластер (рис. 2. б)), що має структуру типу BaF<sub>2</sub>. Позитивні іони утворюють октаedr, а негативні — куб, вершини одного знаходяться над гранями іншого. Енергія цього кластера  $U_{\min} = -13,2911$ . Отже, можна зробити висновок про відмінність структур, утворених одно- і двозарядними катіонами з однозарядними аніонами.

### III. Дефекти втілення у великих квадратних і кубічних кластерах із структурою типу NaCl

Іони у вихідному положенні розташовувались у точках випадково зміщених по відношенню до рівноважних, що відповідали структурі типу NaCl. Максимальне відхилення становило 30% міжіонної відстані. Граничні обмеження на кластер не

накладались.

Моделювання виконувалось для потенціалу із степеневою відштовхувальною сердцевиною. Результати розрахунку зведено у табл. 4, де a, b, c - кількість вузлів на ребрах прямокутного паралелепіпеда,  $U_{min}$  - енергія ізольованого бездефектного кластера, n - число іонів у кластері. Енергію дефекту розраховано за формулою

$$U_{def} = U_{min}' - U_{min}(n+1)/n,$$

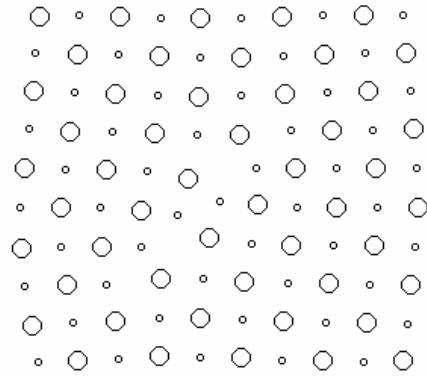
де  $U_{min}'$  - енергія стабільного кластера з одним добавленим до n іоном втілення.

Спостерігаючи за результатами моделювання, відмічаємо, що 16 іонів, розташованих у вигляді квадрата розміром 4 на 4 іони з додатковим іоном у центрі релаксують до прямокутника розміром 3 на 5, який має деформований двома іонами кут.

Аналогічно розглянуто, наприклад, плоский кристаліт розміром 10 на 10 іонів з доданим поблизу центра іоном. Втілений іон утворює гантель орієнтацією  $\langle 3\ 1\ 0 \rangle$  або краудіон —  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ , відповідно, з одним або з рядом однотипних іонів. Так, в околі гантелі спостерігаємо присутність розділеної вакансії (рис. 3). Зазначимо, що сама гантель за певних умов може легко переміщатися по кристалу.

Розрахунок енергії зв'язку стабільних бездефектних кластерів як на площині, так і у тривимірному просторі вказує на те, що ця енергія у перерахунку на один іон при збільшенні розміру кластеру, зростаючи, швидко прямує до сталої величини і не залежить надалі від його розміру (табл. 4).

Вже зазначалось, що утворення стабільної



**Рис. 3.** Міжвузловинний дефект у вигляді гантелі, орієнтованої у напрямку  $[3\ 1\ 0]$ , в кластері розміром 10 на 10 іонів.

конфігурації залежить від початкової концентрації іонів. Для підтвердження цього добавимо, що розріджена правильна квадратна сітка з міжвузловинним іоном у центрі, при релаксації розпадається на окремі кристаліти, тобто утворюється полікристалічне тіло. Якщо ж міжвузловинний іон знаходиться у початково щільній сітці, то релаксація призводить, як було описано вище, до гантельного або краудіонного типу дефекту втілення. Ці порушення є протяжними дефектами, енергія яких при збільшенні розміру кристаліту, зменшуючись, прямує до розрахованої на

**Таблиця 4**

Енергії великих кластерів та міжвузловинних дефектів в них

a*b*c	n	$-U_{min}$	$-U_{min}/n$	$U_{def}$	Тип, орієнтація дефекту
4*4*1	16	8,0947	0,5059		
	17	8,4282	0,4958	0,1724	диполь на куті прямокутника 3*5
6*6*1	36	18,94	0,5261		
10*10*1	100	53,044	0,5304		
	101	52,701	0,5218	0,8730	краудіон $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ -велика діагональ
	101	52,709	0,5219	0,8651	краудіон $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ - мала діагональ
	101	52,886	0,5236	0,6884	гантель $\langle 310 \rangle$ -розірвана діагональ
11*11*1	121	64,304	0,5314		
	122'	64,036	0,5249	0,7991	гантель $\langle 310 \rangle$ -розірвана діагональ
	122''	64,250	0,5266	0,5857	гантель $\langle 310 \rangle$ -розірвана діагональ
3*3*3	27	14,192	0,5256		
	28	14,685	0,5245	0,0322	не стабільна гантель $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$
	28	14,09	0,5032	0,6276	не стабільний іон на поверхні
2*6*6	72	39,129	0,5435		
5*5*5	125	68,57	0,5486		
	126	68,741	0,5456	0,3776	краудіон $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$
4*6*6	144	79,223	0,5502		
6*6*6	216	119,47	0,5531		
	217	119,44	0,5504	0,5826	краудіон $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$
	217	119,45	0,5505	0,5720	краудіон $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$

' — число іонів 62 + 60, '' — число іонів 61 + 61.

один іон енергії зв'язку кристаліта.

## Висновки

Таким чином, методом молекулярної динаміки моделювались малі сокупності іонів. Виявлено стабільні конфігурації оточення одного центрального іона і встановлено вплив величини заряду цього іона на його координаційне число. Досліджено залежність стабільності кластерів від типу і розміру відштовхувальної серцевини сферично симетричного центрального потенціалу.

На основі результатів роботи можна говорити про аналогію між іон-іонною і металічною взаємодіями, якщо провести паралель між структурами, які мають кристали з такими взаємодіями. Для цих взаємодій характерна наявність

центрального кулонівського потенціалу притягування між найближчими сусідами — протележно зарядженими іонами або позитивними остовами і електронами, що їх оточують.

У результаті моделювання встановлено, що бінарна сполука з однократно зарядженим аніоном і однократно зарядженим катіоном утворює кластер із структурою типу NaCl, а двократно зарядженим катіоном — BaF<sub>2</sub>. Показано, що утворення великого монокристаліта із стабільною конфігурацією залежить від початкової концентрації іонів, а також те що дефект втілення є протяжним, а не точковим порушенням.

**Салій Я.П.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Фреїк І.М.** – аспірант 3-го р.н.

- [1] Ф.В. Пирогов // *Известия АН Латвийской ССР. Серия физических и технических наук.* №4. сс. 61-64 (1989).
- [2] Х. Гулд, Я. Тобочник. *Компьютерное моделирование в физике.* М.: Мир, (1990).
- [3] К. Krishan, В. Purniah, S. Srinivasan // *Bull. Mater. Sci.* **8**(2). pp. 155-167 (1986).
- [4] Е.А. Беленков, Е.А. Карнаухов // *ФТТ*, **41**(4). сс. 744-747 (1999).

Y.P. Saliy, I.M. Freik

## Computer Simulation of Ion Clusters and Them Defects

*'Vasyl Stefanyk' Precarpatian National University, Chair of Physics and Chemistry of Solid,  
201 Galytska Str., Ivano-Frankivsk, UA-76008, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

In this paper, we describe the application of the static method to the study of the formation and stability of little ion clusters. The results show the existence of stable clusters having one ion with the charge opposite to charges of all another ions. This one ion is central in the cluster. It is shown that the value of the central ion charge influences on the coordinate polyhedron created by another ions. The stability of this configurations is studied on the type and value of the pushed part of the central potential of the ions interection.

The influence of the central interatomic potential on formation of the stable structure: NaCl and BaF<sub>2</sub> has been investigated. The type of structures produced depends on the charge of the central ion and initial concentration of ions.