

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов

Р.С. Берри, Б.М. Смирнов

*В кластерах и макроскопических системах связанных атомов с парным взаимодействием реализуются два типа возбуждений: конфигурационное, обусловленное изменением конфигурации атомов, и тепловое, за счет колебаний атомов. Конфигурационное возбуждение ответственно за фазовые переходы и может быть рассмотрено как переход из глобального минимума поверхности потенциальной энергии атомов в многомерном пространстве координат атомов к ее локальным минимумам. С этой точки зрения рассмотрены различные аспекты агрегатных состояний кластеров, включая сосуществование жидкой и твердой фаз кластера, точку замерзания как температуру перехода из метастабильного состояния жидкости в нестабильное состояние, стеклообразные состояния как нестабильные конфигурационно возбужденные состояния с большим временем жизни, фазовый переход при высоких давлениях, когда атомы твердого состояния образуют кристаллическую решетку. Концепция пустот как элементарных минимумов поверхности потенциальной энергии, позволяет рассматривать переход из стеклообразного в твердое состояние и рост ядер новой фазы в конденсированном веществе как результат переноса пустот. Анализируется степень нарушения термодинамики для кластеров и макроскопических систем вблизи фазового перехода. Показано, что тепловое движение атомов дает существенный вклад в изменение энтропии при фазовом переходе, что делает применимым критерий Линдемана и подобные критерии фазового перехода, использующие параметры теплового движения атомов, хотя природа фазового перехода связана с конфигурационным возбуждением.*

PACS numbers: 36.40.Ei, 61.72.Ji, 64.70.Dv, 64.70.Pf

## Содержание

1. Введение (368).
  2. Структуры твердых кластеров (370).
    - 2.1. Конфигурации атомов в твердых кластерах с парным взаимодействием атомов.
    - 2.2. Кластеры гранецентрированной кубической структуры.
    - 2.3. Регулярные структуры с плотной упаковкой.
    - 2.4. Конкуренция структур икосаэдра и плотной упаковки.
    - 2.5. Твердые инертные газы.
    - 2.6. Макроскопический ансамбль атомов с отталкивательным взаимодействием.
  3. Фазовые переходы в простых системах связанных атомов (382).
    - 3.1. Решеточная модель для фазового перехода порядок–беспорядок.
    - 3.2. Структурный переход в твердом кластере.
    - 3.3. Фазовый переход в системе атомов с отталкиванием.
  4. Конфигурационное возбуждение кластеров с парным взаимодействием атомов (386).
    - 4.1. Особенности конфигурационного возбуждения кластеров.
    - 4.2. Приближение двух агрегатных состояний.
    - 4.3. Пустоты в жидких кластерах.
    - 4.4. Пустоты в жидких инертных газах.
    - 4.5. Определение агрегатного состояния и критерии плавления.
    - 4.6. Пустоты как элементарные конфигурационные возбуждения макроскопической атомной системы.
  5. Термодинамика кластеров с парным взаимодействием атомов (397).
    - 5.1. Иерархия времен при релаксации атомов в кластерах.
    - 5.2. Энтропия изолированного кластера вблизи фазового перехода.
    - 5.3. Температура изолированного кластера вблизи фазового перехода.
    - 5.4. Теплоемкость изотермического кластера вблизи фазового перехода.
    - 5.5. Теплоемкость изолированного кластера вблизи фазового перехода.
  6. Кинетика пустот в некоторых явлениях (401).
    - 6.1. Точка замерзания для макроскопических ансамблей атомов инертных газов.
    - 6.2. Кинетика процесса охлаждения и образования стеклоподобных состояний.
    - 6.3. Стеклоподобные состояния кластеров.
    - 6.4. Рост твердого зародыша в жидкости как результат переноса пустот.
  7. Заключение (408).
- Список литературы (409).

**Р.С. Берри.** Department of Chemistry, University of Chicago, 5735 South Ellis Av., Chicago, IL 60637, USA

Тел. 01-773-702-7021. Факс 01-773-834-4049

E-mail: berry@uchicago.edu

**Б.М. Смирнов.** Институт высоких температур РАН, 127412 Москва, ул. Ижорская 13/19, Российская Федерация

Тел./Факс (095) 190-42-44

E-mail: smirnov@oivtran.iitp.ru

Статья поступила 13 июля 2004 г.,  
после доработки 22 ноября 2004 г.

## 1. Введение

Объектом предлагаемого обзора являются большие простые кластеры, т.е. ансамбли большого числа связанных атомов с парным взаимодействием между ними, а также соответствующие макроскопические системы, которые могут быть рассмотрены как кластеры с бесконечным числом атомов. Компьютерное моделирование кластеров сделало наше понимание фазовых переходов более глубоким и позволило понять микроскопическую природу этого и сопутствующих явлений. Отметим, что с точки зрения классической термодинамики [1–6] фазовый переход твердое тело–жидкость в макроскопической системе атомов происходит при определенной температуре скачком и относится к фазовым переходам I рода в соответствии с термодинамической классификацией. Компьютерное моделирование кластеров показывает сосуществование твердой и жидкой фаз [7–10] в некотором интервале температур, что делает фазовый переход более сложным по сравнению с термодинамической классификацией. Далее, классическая термодинамика [1–6] делит фазовые переходы по крайней мере на два хорошо различимых класса, I и II рода, с разным поведением в точке перехода таких параметров, как энтропия, энтальпия и теплоемкость. Однако для малых систем такое разделение не вполне корректно и даже само понятие фазового перехода не ограничивается этими рамками.

Рассматривая большие кластеры и макроскопические системы с общих позиций и основываясь на результатах компьютерного моделирования кластеров, мы используем одинаковые подходы для малых и больших атомных систем. Сохраняя термодинамические концепции и используя термодинамические параметры кластеров, такие, как энтропия, температура, термодинамические потенциалы, мы должны отказаться от параметров, не подходящих для малых систем, как, например, поверхностное натяжение. Это позволяет проанализировать характер перехода от кластеров к макроскопическим системам и понять особенности микроскопической природы фазовых переходов. В частности, хотя атомы имеют оболочечную электронную структуру, а кластеры с парным взаимодействием имеют оболочечную структуру атомов, фазовый переход не происходит в изолированных атомах, но имеет место в большинстве кластеров. Причина этого может быть раскрыта из последующего анализа.

Мы ориентируемся на кластеры, состоящие из классических атомов, таких, как Ne, Ar, Kr, Xe. Поведение этих кластеров может быть рассмотрено через классическое движение атомов в потенциальных ямах, создаваемых атомными взаимодействиями. Этот подход был использован первоначально в компьютерных расчетах [11, 12] для нахождения энергии кластера. Чтобы определить минимум внутренней энергии кластера и соответствующую ему оптимальную конфигурацию атомов, можно начать с произвольной конфигурации атомов, подсчитать энергию кластера для этой конфигурации и далее сместить атомы так, чтобы новая конфигурация атомов привела к более низкой энергии кластера. Можно надеяться найти таким способом глобальный минимум для энергии кластера и соответствующую ему оптимальную конфигурацию атомов в кластере. Но такая программа не может быть реализована, поскольку поверх-

ность потенциальной энергии кластера имеет много локальных минимумов. Например, леннард-джонсовский кластер (кластер с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса между атомами), состоящий из 13 атомов, характеризуется 988 локальными минимумами его поверхности потенциальной энергии [11, 12]; более детальный анализ [13] свидетельствует о 1478 локальных минимумах и 17357 седловых точках для поверхности потенциальной энергии этого кластера. Число локальных минимумов для поверхности потенциальной энергии кластера увеличивается, по крайней мере, экспоненциально [14, 15] с ростом числа атомов в кластере. Соседние локальные минимумы многомерной поверхности потенциальной энергии кластера разделены барьерами, характеризуемыми седловыми точками.

Понимание указанного поведения поверхности потенциальной энергии для рассматриваемого классического кластера позволяет сформулировать подходы для компьютерного моделирования кластера методами молекулярной динамики или Монте-Карло. Эволюция такого кластера состоит из переходов между соседними локальными минимумами поверхности потенциальной энергии кластера [10, 16–19]. Изучение динамики прохождения седловых точек (saddle-crossing dynamics) [20] является методом исследования эволюции кластера. Считая время нахождения кластера вблизи определенного минимума поверхности потенциальной энергии большим по сравнению с характерным временем колебаний атомов, можно разделить энергию атомов на две части [21]. Первая часть отвечает тепловой энергии атомных колебаний (и вращений), а вторая, конфигурационная часть, характеризуется данным локальным минимумом поверхности потенциальной энергии кластера. При нулевой температуре сохраняется только конфигурационная часть энергии кластера, отвечающая возбуждению кластера по отношению к глобальному минимуму поверхности потенциальной энергии кластера.

Возможность разделения энергии кластера на конфигурационную и тепловую или колебательную энергию атомов открывает метод для анализа динамики атомов в кластере. В рамках такого подхода можно объяснить природу фазового перехода для системы связанных атомов на основании решеточной модели [3, 22–24], когда атомы находятся в узлах кристаллической решетки. Эта модель становится простой, если учитывать только взаимодействие ближайших соседей. Для демонстрации этой модели на рис. 1 приведены два предельных распределения атомов для квадратной кристаллической решетки, одно из которых — компактное распределение атомов или распределение порядка, дающее максимальную энергию связи атомов, а другое — хаотическое, беспорядочное распределение. Последнее характеризуется более низкой энергией связи атомов по сравнению с компактным распределением атомов, но имеется много возможностей создать такое распределение, т.е. статистический вес хаотического распределения и соответственно его энтропия являются большими числами. Поэтому в данной системе может происходить фазовый переход порядок–беспорядок, причем для системы большого числа атомов этот переход осуществляется скачкообразным изменением внутренней энергии или энтальпии и энтропии системы при определенной температуре, при которой свободные энергии для рас-

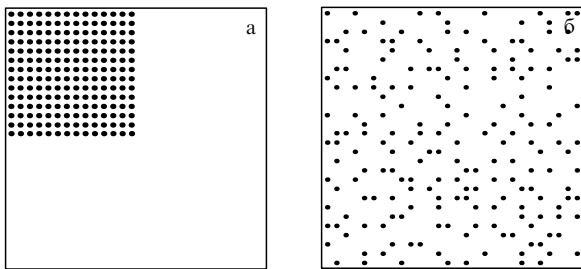


Рис. 1. Распределение частиц по узлам кристаллической решетки в рамках решеточной модели [24]: (а) распределение порядка (компактное распределение атомов); (б) хаотическое или беспорядочное распределение атомов.

смаатриваемых распределений атомов становятся равными. Тем самым решеточная модель показывает природу фазового перехода I рода в системе большого числа связанных атомов; этот фазовый переход порядок – беспорядок моделирует фазовый переход твердое тело – жидкость для реальных систем и определяется конфигурационным возбуждением ансамбля атомов.

В качестве элементарного конфигурационного возбуждения мы рассматриваем пустоту [25] или пустой узел в рамках решеточной модели; мы считаем пустоту возмущенной вакансией, но в отличие от вакансии в твердом теле, объем и форма пустоты меняются со временем. С точки зрения динамики седловых точек каждое конфигурационно возбужденное состояние отвечает образованию определенного числа пустот в системе, и концепция пустот с усредненными параметрами справедлива, если конфигурационное возбуждение отделяется от теплового возбуждения, связанного с колебательным движением атомов. Тогда мы определяем агрегатное состояние кластера как совокупность его конфигурационных состояний с близкими энергиями возбуждения, т.е. находящимися вблизи соответствующих локальных минимумов поверхности потенциальной энергии кластера в многомерном пространстве координат атомов. Это определение агрегатного состояния отличается от соответствующего определения в классической термодинамике, где фаза рассматривается как однородное пространственное распределение атомов, так что в наших терминах такое возбужденное агрегатное состояние должно содержать много элементарных конфигурационных возбуждений. В случае кластера жидкое агрегатное состояние может содержать даже одно элементарное возбуждение, так что однородность пространственного распределения не является необходимым требованием для агрегатного состояния. Далее, в рамках концепции пустот сосуществование жидкой и твердой фаз в кластере является результатом образования и разрушения пустот. Поэтому важное место в анализе этого явления составляет как иерархия времен, ответственных за установление равновесия в кластере, так и характерное время взаимодействия кластера с окружающей средой. Это будет продемонстрировано в обзоре.

Разделение конфигурационного и теплового возбуждений и введение элементарных конфигурационных возбуждений ведет к модификации основных термодинамических концепций для фазовых переходов и агрегатных состояний. В этом плане кластер является более

сложной системой, чем макроскопическая система связанных атомов, и может иметь несколько агрегатных состояний [10], но обычно только два агрегатных состояния представляют интерес для заданной области температур. Поэтому мы будем опираться на приближение двух агрегатных состояний, и тогда фазовый переход описывается параметрами классической термодинамики, включающими температуру плавления  $T_m$ , изменения внутренней энергии кластера  $\Delta E$  и его энтропии  $\Delta S$  при фазовом переходе, причем температура плавления  $T_m$  вводится так, что свободные энергии двух агрегатных состояний кластера равны при этой температуре. Данные параметры могут быть получены из эксперимента или на основе компьютерного моделирования кластера методом молекулярной динамики.

Рассматриваемое более детальное описание кластеров может вести к противоречиям с классической термодинамикой. Например, в качестве критерия плавления широко используется критерий Линдемана [26, 27], согласно которому отношение амплитуды колебания атомов к среднему расстоянию между ними достигает определенной величины в точке плавления (примерно 10–15%). Развитие численных методов компьютерного моделирования кластеров дало более точные критерии плавления, такие, как критерий Эттерса–Каелберера [28–30] или критерий Берри [9, 31], основу которых составляют корреляции парных функций распределения атомов в пространстве. Соответствующие параметры изменяются скачком при плавлении кластера и, как и в случае критерия Линдемана, они отражают изменения в тепловом движении атомов при плавлении, тогда как по своей природе фазовый переход связан с конфигурационным возбуждением кластера. Это свидетельствует о противоречии между природой фазового перехода и практическими критериями для его анализа. Мы рассматриваем данную проблему в рамках концепции пустот для конфигурационного возбуждения кластера и находим, что тепловое движение атомов дает заметный вклад в скачок энтропии  $\Delta S$  при фазовом переходе, поскольку компактное твердое состояние и рыхлое жидкое состояние характеризуются разными значениями энтропии по отношению к тепловому движению атомов при температуре плавления, т.е. значения энтропии за счет нагревания кластера для твердого и жидкого состояний разные. Это оправдывает применение практических критериев плавления, основу которых составляет тепловое движение атомов.

Концепция пустот для конфигурационного возбуждения кластера позволяет интерпретировать фазовый переход в конденсированных инертных газах с точки зрения образования пустот [32–36], что дает возможность проанализировать разные аспекты фазового перехода. Так, часть кривой температурной зависимости внутренней энергии кластера, соответствующая жидкому состоянию, заканчивается в точке, при которой жидкое состояние как агрегатное состояние распадается, что аналогично низкотемпературной точке спинодали, расположенной ниже классической точки равновесия двух фаз [37]. Ниже этой температуры метастабильное жидкое состояние не существует. Имеется аналогия конфигурационно возбужденных состояний кластера при низких температурах и стеклообразных состояний [38], что дает возможность проанализировать стеклообразные состояния макроскопических инертных газов и

их кластеров при низких температурах [36, 39, 40] в рамках концепции пустот. Перенос пустот определяет также характер процессов переноса в жидких макроскопических системах связанных атомов, особенно в случае парного характера взаимодействия между атомами. Перемещение отдельного атома происходит в результате перехода системы в соседний локальный минимум поверхности потенциальной энергии кластера, и это перемещение оказывается порядка атомных размеров. Поэтому любое перемещение на большие расстояния носит диффузионный характер. Этот процесс связан с явлениями нуклеации, поскольку рост ядра новой фазы внутри старой может быть описан как результат переноса пустот. Поэтому, рассматривая жидкое состояние как конфигурационно возбужденное состояние ансамбля связанных атомов, которое в свою очередь вызвано образованием пустот внутри системы, можно проанализировать с общих позиций различные аспекты свойств и процессов в конфигурационно возбужденном ансамбле связанных атомов. Это и является целью данного обзора.

## 2. Структуры твердых кластеров

### 2.1. Конфигурации атомов в твердых кластерах с парным взаимодействием атомов

При рассмотрении кластера как системы связанных атомов мы основываемся на концепции, согласно которой два типа возбуждений кластера, конфигурационное и колебательное, разделяются. Действительно, каждый локальный минимум поверхности потенциальной энергии кластера в пространстве координат атомов отвечает определенной конфигурации атомов с соответствующей энергией возбуждения. Наряду с этим атомы совершают колебательное движение в окрестности каждого локального минимума поверхности потенциальной энергии, причем амплитуды этих колебаний характеризуют степень теплового возбуждения атомов кластера. Предполагая равновесие для теплового движения атомов, мы описываем тепловое возбуждение кластера определенной поступательной температурой для атомов кластера. Это означает, что тепловое равновесие устанавливается быстро по сравнению со временем перехода между соседними локальными минимумами поверхности потенциальной энергии кластера.

Далее мы сконцентрируем внимание на парном взаимодействии атомов как простейшем случае взаимодействий в системе связанных атомов. В пределе нулевой температуры, т.е. при нулевой энергии теплового возбуждения, имеет место только конфигурационное возбуждение кластера, которое и будет далее проанализировано. Рассматривая кластеры с парным взаимодействием атомов, мы ориентируемся на кластеры инертных газов, для которых потенциал взаимодействия между соседними атомами мал по сравнению с характерной электронной энергией. Относительная слабость парного взаимодействия позволяет пренебречь трехчастичным и многочастичным взаимодействиями в кластере. Это упрощает проблему и позволяет выяснить влияние короткодействующего и далекодействующего взаимодействий на свойства системы многих связанных атомов.

При нулевой или низких температурах атомы в кластере образуют регулярные структуры, и некоторые

из них наблюдаются в существующих кристаллах. Можно сконструировать такие кластеры, вырезав их из макроскопического кристалла. Всего имеется 230 пространственных групп симметрии кристаллических решеток [41], и в принципе кластеры могут иметь любую из этих структур в зависимости от характера взаимодействия внутри кластера. Наибольшей стабильностью обладают кластеры с замкнутой структурой, которые содержат магические числа атомов. Магические числа соответствуют локальным максимумам в наблюдаемых масс-спектрах кластеров [42–48]. Оптимальные структуры кластеров могут быть также определены из экспериментов по дифракции электронов [49–54], хотя интерпретация дифракционной картины может быть неоднозначной [55, 56]. Магические числа проявляются и в других свойствах кластеров, в частности, в ионизационных спектрах кластеров [57–59]. Магические числа влияют на различные параметры кластеров, так что энергия связи поверхностного атома, потенциал ионизации кластера, сродство к электрону и другие параметры имеют локальные максимумы при магических числах атомов, при которых кластер имеет наибольшую стабильность. Магические числа пропадают для жидкого агрегатного состояния с монотонной зависимостью параметров кластера от его размера. Это обстоятельство используется для нахождения температуры плавления кластеров [60, 61].

Ниже мы ограничимся двумя кристаллическими структурами с плотной упаковкой, отвечающими парному взаимодействию атомов, в котором доминирует короткодействующее взаимодействие. Это гранецентрированная кубическая (гцк) и гексагональная кристаллические решетки, где каждый внутренний атом имеет 12 ближайших соседей, т.е. максимально возможное число ближайших соседей. Мы исследуем энергетические параметры кластеров этих структур.

Ориентируясь на парное взаимодействие атомов, мы также рассмотрим предельный случай, когда далекодействующее взаимодействие отсутствует, так что взаимодействуют только ближайшие соседи, а все расстояния между ближайшими соседями одинаковы и совпадают с равновесным расстоянием между атомами в соответствующей двухатомной молекуле. Тогда полная энергия связи атомов  $E_b$  в кластерах при нулевой температуре пропорциональна полному числу  $k$  связей между ближайшими соседями [62, 33]:

$$E_b = kD, \quad (2.1)$$

где  $D$  — энергия разрыва одной связи. Поскольку полная энергия кластера равна  $E = -E_b$ , можно ввести поверхностную энергию кластера, состоящего из  $n$  атомов, как

$$E_{\text{sur}} = E + 6nD. \quad (2.2)$$

При наличии далекодействующего взаимодействия энергия связи на один атом  $\varepsilon_0$  превышает значение  $6D$ , относящееся к случаю короткодействующего взаимодействия атомов, и формула (2.2) принимает вид

$$E = -\varepsilon_0 n + E_{\text{sur}}. \quad (2.3)$$

В пределе большого кластера ( $n \rightarrow \infty$ ) поверхностная энергия кластера пропорциональна его поверхности,

которая в свою очередь пропорциональна  $n^{2/3}$ , так что формула (2.3) имеет асимптотический вид

$$E = -\varepsilon_0 n + An^{2/3}, \quad (2.4)$$

где  $A$  — удельная поверхностная энергия. Эта формула отвечает разложению энергии кластера по малому параметру  $n^{-1/3}$  [63] для большого кластера ( $n \gg 1$ ), у которого число атомов на поверхности мало по сравнению с полным числом атомов. Их отношение и является указанным малым параметром.

В действительности функция  $E(n)$  имеет немонотонную зависимость от  $n$  для заданной структуры кластера с незаполненными оболочками атомов. Это можно описать, введя поверхностную энергию и считая функцию  $A(n)$  немонотонной функцией числа атомов в соответствии с формулой (2.4). При таком определении имеем

$$A(n) = \frac{\varepsilon_0 n + E}{n^{2/3}}. \quad (2.5)$$

Подобно кристаллическим частицам, оптимальная форма которых связана с характером взаимодействия между атомами, оптимальная конфигурация атомов кластера также определяется потенциалом парного взаимодействия между атомами. Атомы твердого кластера распределены по оболочкам или слоям кластера, и добавление новых атомов происходит через заполнение этих оболочек или слоев. В отличие от макроскопических кристаллических частиц, атомы ребер или вершин кластера дают вклад в его энергию. Оптимальные конфигурации кластеров отвечают заполненным оболочкам, слоям или граням кластера и реализуются при магических числах атомов в кластере.

Макроскопические частицы и кластеры заданной кристаллической структуры могут образовывать разные геометрические фигуры, а энергетические параметры кластера с незаполненными оболочками чувствительны к параметрам парного взаимодействия. Оптимальная структура кластера определяется конкуренцией разных структур кластера, даже если реализуется одна кристаллическая структура. Конкуренция конфигураций кластера для структур с плотной упаковкой является предметом последующего анализа.

## 2.2. Кластеры гранецентрированной кубической структуры

Кластеры заданной структуры мысленно могут быть вырезаны из соответствующей кристаллической решетки. Рассматривая кластеры гранецентрированной кубической структуры (гцк), используем как основу для построения кластера гцк-кристаллическую решетку. Если в качестве начала координат выбрать один из атомов этой решетки или же центр элементарной ячейки, а также направить оси системы координат параллельно осям, соединяющим некоторые атомы, то кристаллическая решетка в данной системе координат будет обладать определенной симметрией, так что бесконечная кристаллическая решетка гцк-структуры сохранится при следующих преобразованиях:

$$x \longleftrightarrow y \longleftrightarrow z; \quad x \longleftrightarrow -x; \quad y \longleftrightarrow -y; \quad z \longleftrightarrow -z, \quad (2.6)$$

где  $x, y, z$  — координаты атомов кристаллической решетки. Отметим два типа кластеров гцк-структуры.

Для кластеров первого типа начало координат помещается в один из атомов решетки, для кластеров второго типа оно находится в центре элементарной ячейки кристаллической решетки, где нет атома. Это соответствует двум типам кластеров: с центральным атомом и без него.

Выбрав плоскости  $\{100\}$  (в соответствии с принятыми обозначениями [41]) в качестве плоскостей системы координат, получим, что 12 ближайших соседей атома с координатами  $x, y, z$  характеризуются следующими координатами:

$$x, y \pm \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad z \pm \frac{a}{\sqrt{2}}; \quad \text{или} \quad x \pm \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad y, z \pm \frac{a}{\sqrt{2}}; \\ \text{или} \quad x \pm \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad y \pm \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad z, \quad (2.7)$$

где  $a$  — расстояние между ближайшими соседями. Удобно использовать приведенные координаты, выразив их в единицах  $a/\sqrt{2}$ . Тогда координаты  $z, x, y$  каждого атома гцк-структуры являются целыми числами, а координаты 12 ближайших соседей для атома с координатами  $x, y, z$  составляют

$$x \pm 1, \quad y \pm 1, \quad z; \quad x \pm 1, \quad y, \quad z \pm 1; \quad x, \quad y \pm 1, \quad z \pm 1. \quad (2.8)$$

Определим оболочку кластера как совокупность атомов, координаты которых переходят друг в друга в результате преобразований (2.6) в случае гцк-структуры. Тогда координаты атомов одинаковой оболочки различаются либо знаком координат  $z, x, y$ , либо их перестановкой. Как видно, максимальное число атомов оболочки равно  $6 \times 2 \times 2 \times 2 = 48$ . Далее, оболочка является заполненной, если любое из преобразований (2.6) переводит пробный атом в первоначально занятую позицию. Число атомов для кластера с замкнутой внешней оболочкой является магическим числом.

Сформулируем метод построения кластера гцк-структуры с максимальной энергией связи атомов для короткодействующего взаимодействия между атомами [33, 62, 64, 65]. В соответствии с формулой (2.1) оптимальная конфигурация атомов отвечает наибольшему числу связей между атомами. При компьютерном определении оптимальной конфигурации атомов трудности связаны с большим числом локальных минимумов для поверхности потенциальной энергии, однако для кластеров не очень больших размеров с короткодействующим взаимодействием атомов имеется простой алгоритм, позволяющий выделить ограниченное число конфигураций для выбора оптимальной конфигурации. Действительно, максимальное число связей между ближайшими соседями отвечает наиболее компактному структурам и заполненным атомным оболочкам. Поэтому наиболее благоприятные конфигурации содержат сферическую сердцевину с замкнутыми оболочками и дополнительные атомы сверх этих оболочек, и оптимальная конфигурация атомов может быть найдена из сравнения энергий кластера при разных положениях добавленных атомов. Этот метод дает как оптимальную конфигурацию атомов для заданного числа атомов в кластере, так и последовательность заполнения атомных оболочек при росте кластера.

Можно продемонстрировать этот метод на примере [33], когда кластер имеет сферическую сердцевину из 79 атомов, относящихся к оболочкам 000(1), 011(12),

**Таблица 1.** Ближайшие соседи для присоединяемых атомов в процессе роста кластера.

Оболочка	Ближайшие соседи	Энергия связи
222	<b>211</b> <b>121</b> <b>112</b>	3
	213 123 132	
	231 321 312	
	233 323 332	
123	<b>112</b> <b>022</b> <b>013</b>	4–6
	114 024 033	
	<i>132</i> <b>222</b> <i>213</i>	
	134 224 233	

*Примечание.* Ближайшие соседи из предыдущих оболочек указаны жирным шрифтом, а из заполняемых оболочек — курсивом.

002(6), 112(24), 022(12) и 013(24). Полное число атомов оболочки приведено в скобках, и оболочка обозначается координатами  $z, x, y$  одного из ее атомов, для которого эти координаты положительны и удовлетворяют соотношению  $z \leq x \leq y$ . Координаты других атомов оболочки могут быть получены из координат этого атома в

результате преобразований (2.6). Ближайшие соседи пробного атома в процессе заполнения последующих оболочек даются формулой (2.8) и представлены в табл. 1. Как следует из этой таблицы, оптимальный характер заполнения оболочек на этой стадии роста кластера состоит в присоединении отдельных блоков, причем каждый блок содержит один атом оболочки 222 и 6 атомов оболочки 123. Тем самым заполнение граней кластера с ориентацией  $\{111\}$  происходит друг за другом.

Характер роста гцк-кластера с центральным атомом дается в табл. 2 для случая взаимодействия только между ближайшими соседями. Подобные данные для гцк-кластера без центрального атома даны в табл. 3. Отметим, что сумма приведенных координат  $z + x + y$  является целым нечетным числом для кластеров с центральным атомом и целым четным числом для кластеров без центрального атома. Эти два типа кластеров различны, и их следует рассматривать отдельно. Рассмотрим пример гцк-кластера без центрального атома [33], состоящего из 116 атомов и имеющего заполненные атомные оболочки 122, 113 и 023 (см. табл. 3). Поверхностная

**Таблица 2.** Последовательность роста гцк-кластера с центральным атомом и короткодействующим взаимодействием между атомами [33, 62, 64, 65]

Заполняемые оболочки	$n$	$E_{\text{sur}}$	Заполняемый блок
011	2–13	—	—
002(4)	13–19	42–54	—
112(3–5) + 022(5)	19–55	54–114	110
013(4)	55–79	114–138	100
222(3) + 123(4–6)	79–135	138–210	111
035(5) + 004(4) + 114(5) + 024(6)	135–201	210–258	100
233(3–5) + 224(5) + 134(5–6)	201–297	258–354	111
015(4–6) + 125(5–6)	297–369	354–402	100
044(5) + 035(6)	369–405	402–414	110
006(4) + 116(5) + 026(6)	405–459	414–450	100
334(3–5) + 244(5) + 235(5–6) + 145(5–6) + 226(5) + 136(6)	459–675	450–594	111
055(5) + 046(6)	675–711	594–606	110
017(4–6) + 127(5–6) + 037(6)	711–807	606–654	100
008(4) + 118(5) + 028(6)	807–861	654–690	100
444(3) + 345(4–6) + 255(5) + 336(5) + 246(6) + 156(5–6) + 237(5–6) + 147(6)	861–1157	690–858	111

*Примечание.* Величины в скобках указывают число ближайших соседей для атомов заполняемой оболочки.

**Таблица 3.** Последовательность роста гцк-кластера без центрального атома и с короткодействующим взаимодействием между атомами [33, 62, 64, 65]

Заполняемые оболочки	$n$	$E_{\text{sur}}$	Заполняемый блок
001	1–6	—	—
111(3)	6–14	24–48	111
012(3–6)	14–38	48–84	110
003(4)	38–44	84–96	100
122(3–5) + 113(5) + 023(5–6)	44–116	96–180	110
014(4–6)	116–140	180–204	100
223(3–5) + 133(5) + 124(5–6) + 034(5–6)	140–260	204–312	111
005(4) + 115(5) + 025(6)	260–314	312–348	100
016(4–6)	314–338	348–372	100
333(3) + 234(4–6) + 225(5) + 144(5) + 135(6) + 126(5–6)	338–538	372–516	111
045(5–6) + 036(6)	538–586	516–528	110
007(4) + 117(5) + 027(6)	586–640	528–564	100
018(4–6)	640–664	564–588	100
344(3–5) + 335(5) + 245(5–6) + 236(5–6) + 155(5) + 146(6) + 227(5) + 137(6)	664–952	588–756	111
056(5–6) + 047(6)	952–1000	756–768	110
128(5–6) + 038(6)	1000–1072	768–792	100

*Примечание.* Величины в скобках указывают число ближайших соседей для атомов заполняемой оболочки.

энергия этого кластера равна 180 (в единицах энергий разрыва одной связи). Давайте сконструируем гцк-кластер с центральным атомом заданного размера. Его сферическая сердцевина содержит 79 атомов (см. табл. 2). Добавим к ней пять блоков из 7 атомов, относящихся к оболочкам 122 и 123, и два атома из оболочки 114; тем самым мы получим поверхностную энергию кластера, равную  $138 + 5 \times 9 + 2 \times 2 = 187$  (см. табл. 2), т.е. такая конфигурация атомов менее выгодна. Другая структура гцк-кластера с центральным атомом может быть построена на основе сердцевины, содержащей 79 атомов, с добавлением к ней 4 блоков из 7 атомов, 6 атомов оболочки 033, двух атомов оболочки 123 и еще одного атома из оболочки 222. Эта конфигурация дает поверхностную энергию кластера, равную 186. Хотя эта конфигурация атомов более благоприятная, чем предыдущая, она хуже, чем в случае кластера без центрального атома, поскольку оптимальная конфигурация атомов кластера соответствует минимальной поверхностной энергии. Отметим, что кластер с центральным атомом, состоящий из 116 атомов и аналогичный кластеру без центрального атома указанной конфигурации, содержит сердцевину из 55 атомов и сверх нее 20 атомов из оболочки 013, 24 атома из оболочки 113, 4 атома из оболочки 222, 4 атома из оболочки 033, 1 атом из оболочки 004, 4 атома из оболочки 114 и 4 атома из оболочки 024. Как следует из табл. 2, получение такой конфигурации атомов требует перемещения многих внутренних атомов, поэтому такая конфигурация не включена в схему построения кластеров с центральным атомом в рамках рассматриваемой концепции. Это означает, что схемы сборки кластеров с центральным атомом и без него различны. Таким образом, считая оптимальную конфигурацию атомов в кластере близкой к сферической и конструируя кластер относительно некоторого центра, имеем две схемы сборки кластеров — с центральным атомом и без него.

Анализируя данные табл. 2 и 3, заключаем, что оптимальные конфигурации атомов в кластере в процессе его роста достигаются добавлением отдельных блоков, состоящих из атомов разных оболочек. Сравнение энергий для структур кластера с центральным атомом и без центрального атома позволяет выбрать энергетически оптимальную структуру для кластера, содержащего заданное число атомов. Как следует из табл. 2 и 3, добавляемые блоки в процессе роста кластера являются элементами плоских граней. Магические числа отвечают кластерам со сферической сердцевиной и добавленными к ней плоскими блоками.

Таким образом, метод сборки гцк-кластера с короткодействующим взаимодействием атомов основан на анализе и выборе компактных конфигураций атомов в кластере, которые характеризуются максимальным числом связей между атомами кластера. Поскольку такой кластер имеет форму, близкую к сферической, число заполняемых оболочек ограничено для кластеров не очень больших размеров. Реально рост гцк-кластера с короткодействующим взаимодействием между атомами происходит через рост отдельных граней, причем магические числа соответствуют заполнению каждой грани. Подобный метод сборки кластера может быть использован и при наличии дальнедействующего взаимодействия между атомами, что может изменить промежуточные магические числа для кластера.

Рассматривая кластеры с парным взаимодействием между атомами, мы берем за основу короткодействующее взаимодействие, что соответствует взаимодействию ближайших соседей. Если же присутствует дальнедействующее взаимодействие между атомами, но короткодействующее взаимодействие доминирует, удобно представить полную энергию кластера  $E_b$  в виде [66]

$$E_b = E_{nn} + E_{nnn} + E_{str}. \quad (2.9)$$

Здесь  $E_{nn}$  относится к взаимодействию между ближайшими соседями и дается формулой (2.1),  $E_{nnn}$  учитывает взаимодействие неближайших соседей,  $E_{str}$  — энергия деформаций из-за напряжений внутри кластера, равная

$$E_{str} = E_b(a) - E_b(R_e),$$

где  $R_e$  — равновесное расстояние для парного потенциала взаимодействия и  $a$  — расстояние между ближайшими соседями. В случае леннард-джонсовского потенциала взаимодействия между атомами имеем следующие значения этих компонент для кристалла гцк-структуры [33, 67]:

$$\frac{E_b}{n} = 8,61D, \quad \frac{E_{nn}}{n} = 6D, \quad \frac{E_{nnn}}{n} = 2,39D, \quad \frac{E_{str}}{n} = 0,22D, \quad (2.10)$$

где  $n$  — число атомов в кластере; взаимодействие между ближайшими соседями в данном случае доминирует.

### 2.3. Регулярные структуры с плотной упаковкой

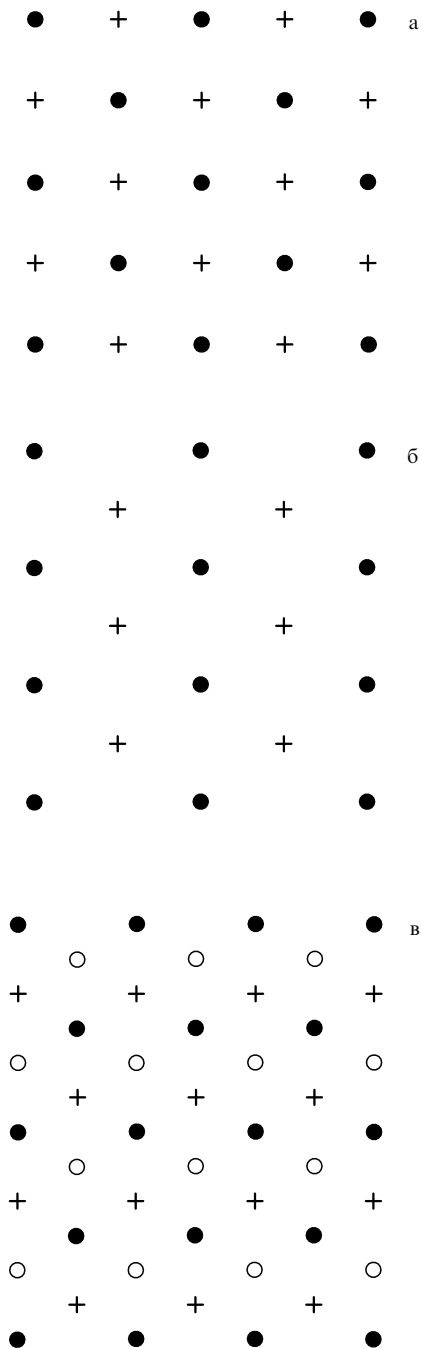
Рассмотрим симметричные геометрические фигуры, которые могут образовывать атомы кластера со структурой плотной упаковки, т.е. относящиеся к гцк и гексагональной структурам. В случае гцк-кластера образованная атомами геометрическая фигура обладает кубической симметрией  $O_h$  [68]. Это означает, что любое из преобразований (2.6) переводит пробный атом в положение, которое занято либо другим, либо рассматриваемым атомом кластера. В случае гексагональной структуры образованная атомами кластера геометрическая фигура обладает более низкой симметрией по сравнению с гцк-структурой, и эта фигура сохраняется при преобразованиях

$$z \leftrightarrow -z, \quad \Phi \rightarrow \Phi \pm \frac{\pi}{3}. \quad (2.11)$$

Здесь плоскость  $\{111\}$ , на которой каждый атом имеет 6 ближайших соседей, используется как база для гексагональной структуры, ось  $z$  направлена перпендикулярно к этой плоскости и  $\Phi$  — полярный угол для полярной оси  $z$ . Согласно этой симметрии максимальное число атомов одной оболочки для кластера гексагональной структуры равно  $2 \times 6 = 12$ . Оптимальные конфигурации твердых кластеров гексагональной структуры могут быть найдены [64, 71] тем же методом, что мы использовали для гцк-структуры.

Для построения кластеров заданной геометрической формы с плоскими гранями рассмотрим сначала плоскости структуры с плотной упаковкой. В случае гцк-структуры имеются три типа таких плоскостей:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{111\}$  (использованы стандартные обозначения [41] на основе координат вектора, проходящего через начало координат и перпендикулярного данной плоско-

сти). Имеется 6 различных плоскостей типа  $\{100\}$ , 12 плоскостей типа  $\{110\}$  и 8 плоскостей типа  $\{111\}$ . Тем самым максимальное число направлений для плоских граней кластера гцк-структуры равно 26. Это и определяет разнообразие геометрических фигур гцк-симметрии. Плоскости гцк кристаллической решетки показаны на рис. 2 [33]. Отметим, что согласно данным табл. 2, 3 рост



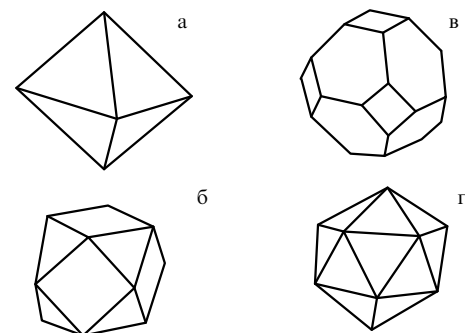
**Рис. 2.** Структуры плоскостей гцк-решетки. Положения центров атомов поверхностного слоя указаны темными кружками, центры атомов предыдущего слоя — крестами, а центры атомов последующего слоя — светлыми кружками. (а) Плоскость  $\{100\}$ , расстояние между соседними рядами атомов равно  $a$ , расстояние между соседними плоскостями равно  $a\sqrt{2}$ ; (б) плоскость  $\{110\}$ , расстояние между соседними рядами атомов  $a\sqrt{2}$ , расстояние между соседними плоскостями  $a/\sqrt{2}$ ; (в) плоскость  $\{111\}$ ; расстояние между соседними рядами атомов  $a\sqrt{3}/2$ , расстояние между соседними плоскостями  $a\sqrt{2}/3$ .

кластеров гцк-структуры происходит путем заполнения граней трех указанных ориентаций:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ .

Определим число ближайших соседей для поверхностного атома каждой плоскости гцк-структуры. Каждый атом плоскости  $\{100\}$  имеет 4 ближайших соседа из поверхностного слоя и 4 ближайших соседа из предыдущего слоя, т.е. поверхностный атом плоскости  $\{100\}$  имеет 8 ближайших соседей. Подобным образом находим, что поверхностный атом плоскости  $\{110\}$  имеет 7 ближайших соседей, а атом плоскости  $\{111\}$  имеет 9 ближайших соседей. Отсюда следует, что геометрические фигуры кластера гцк-структуры с плоскими гранями  $\{111\}$  и  $\{100\}$  оказываются энергетически наиболее выгодными. Поэтому далее мы ограничимся геометрическими фигурами, плоские грани которых имеют указанные направления (рис. 3).

Можно построить семейства геометрических фигур кластеров, которые различаются размером кластера. Взяв длину ребра фигуры равной  $ma$ , где  $a$  — расстояние между ближайшими соседями, назовем  $m$  номером фигуры данного семейства. Начнем с октаэдрального кластера (рис. 3а), поверхность которого состоит из 8 правильных треугольников, причем кластер-октаэдр может быть как с центральным атомом, так и без него. 6 вершинных атомов этого кластера имеют координаты  $(0, 0, m)$  или полученные из них путем преобразований (2.6). Таблица 4 дает формулы для числа атомов в кластере данной конфигурации в зависимости от номера кластера  $m$  в семействе октаэдров, а также для поверхностной энергии  $E_{\text{sur}}$  кластера и полной энергии связи атомов  $E_b$  в октаэдральном кластере (рис. 3а), причем полная и поверхностная энергии кластера связаны соотношением (2.2). Поверхность кластера со структурой кубооктаэдра (рис. 3б) состоит из 6 квадратов и 8 равносторонних треугольников, и табл. 4 связывает параметры этого кластера с номером кластера в семействе кубооктаэдров в случае короткодействующего взаимодействия между атомами [33, 65, 69]. В отличие от октаэдральных кластеров, кластеры со структурой кубооктаэдра имеют центральный атом.

Усеченный октаэдр (рис. 3в) образуется из октаэдра отсечением 6 правильных пирамид вблизи его вершин, и кластер этой структуры характеризуется индексом  $m$ , номером октаэдра в его семействе, а также числом  $k$  атомов в ребре отсеченной пирамиды. Параметры кластеров этой структуры с короткодействующим взаимодействием атомов приведены в табл. 5 [33, 65, 69], а в табл. 4 даны параметры  $n^{\text{oct}}$ ,  $E_{\text{sur}}^{\text{oct}}$ ,  $E_b^{\text{oct}}$  для  $m$ -го окта-



**Рис. 3.** Правильные структуры атомов: (а) октаэдр, (б) кубооктаэдр, (в) усеченный октаэдр, (г) икосаэдр.



**Таблица 4.** Параметры семейств геометрических фигур для кластеров с заполненными оболочками и короткодействующим взаимодействием между атомами в зависимости от номера кластера в семействе. В случае икосаэдральных кластеров используется обрезанный потенциал Леннарда-Джонса, т.е. ближайшие соседи взаимодействуют посредством потенциала Леннарда-Джонса, тогда как для других межатомных расстояний потенциал взаимодействия атомов равен нулю

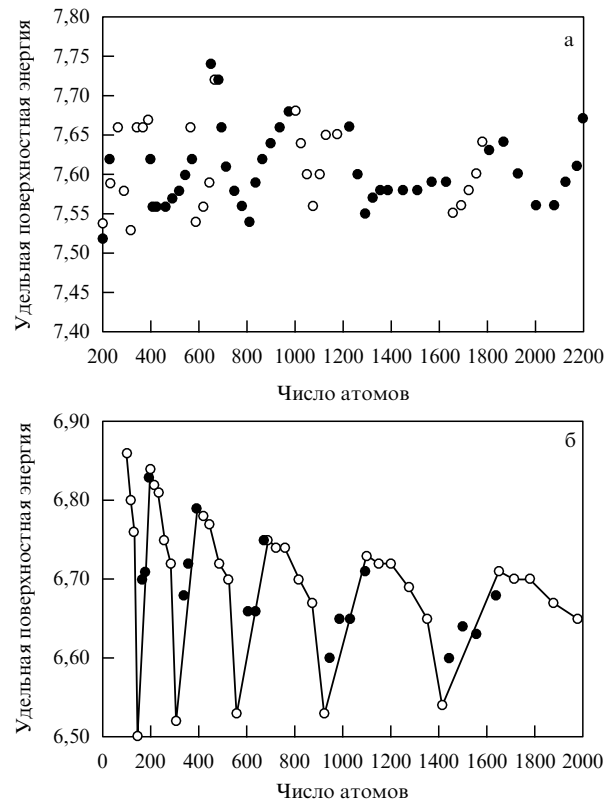
Фигура	$n$	$E_{\text{sur}}/D$	$E_b/D$	$A_{\infty}/D$
Октаэдр	$(2/3)m^3 + 2m^2 + (7/3)m + 1$	$6m^2 + 12m + 6$	$4m^3 + 6m^2 + 2m$	7,86
Кубооктаэдр	$(10/3)m^3 + 5m^2 + (11/3)m + 1$	$18m^2 + 18m + 6$	$20m^3 + 12m^2 + 4m$	8,07
Усеченный октаэдр	$n^{\text{oct}} - k(k+1)(2k+1)$	$E_{\text{sur}}^{\text{oct}} - 6k(k+1)$	$E_b^{\text{oct}} - 12k^2(k+1)$	—
Регулярный усеченный октаэдр	$16m^3 + 15m^2 + 6m + 1$	$48m^2 + 30m + 6$	$6m(16m^2 + 7m + 1)$	7,56
Гексаэдр	$4m^3 + 6m^2 + 4m - 7$	$21m^2 + 21m - 12$	$24m^3 + 15m^2 + 3m + 5$	8,33
Усеченный гексаэдр	$28m^3 + 21m^2 + 6m + 1$	$72m^2 + 36m + 6$	$168m^3 + 90m^2$	7,81

**Таблица 5.** Параметры заполненных гцк-кластеров с короткодействующим взаимодействием между атомами для структур усеченного октаэдра. Звездочки \* относятся к минимумам  $A(n)$  как функции магических чисел

$n$	$A$	$m, k$	$n$	$A$	$m, k$
201*	7,519	6,2	1000	7,680	—
260	7,659	7,3	1072*	7,561	11,3
314*	7,533	7,2	1126	7,650	11,2
338	7,666	7,1	1139	7,647	12,5
369	7,814	—	1157	7,785	—
405	7,563	8,3	1289*	7,548	12,4
459*	7,562	8,2	1385	7,581	12,3
538	7,801	—	1504	7,587	13,5
586*	7,540	9,3	1654*	7,550	13,4
640	7,594	9,2	1750	7,602	13,3
664	7,699	9,1	1804	7,693	13,2
675	7,719	—	1865	7,643	—
711	7,607	10,4	1925	7,561	14,5
807*	7,545	10,3	2075*	7,561	14,4
861	7,624	10,2	2171	7,622	14,3
885	7,746	10,1	2190	7,614	15,6
952	7,812	—	2225	7,710	14,2
976	7,561	11,4	2406*	7,552	15,5

эдрального кластера, из которого образован кластер со структурой усеченного октаэдра. Оптимальной структурой в случае короткодействующего взаимодействия атомов является правильный усеченный октаэдр, поверхность которого состоит из 8 правильных шестиугольников и 6 квадратов, а также содержит 36 одинаковых ребер. Для семейства правильных усеченных октаэдров имеем  $m = 3k$ ; параметры этой фигуры как регулярного усеченного октаэдра даны в табл. 4 [33, 65, 70, 71]. Кроме того, на рис. 4а дается зависимость удельной поверхностной энергии гцк-кластеров от размера кластера в случае взаимодействия между атомами — ближайшими соседями, и минимумы удельной поверхностной энергии относятся к структуре регулярного усеченного октаэдра.

Энергетически выгодные структуры гцк-кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов имеют структуру усеченного октаэдра, и табл. 5 дает параметры этих структур, образуемых в процессе роста кластера. Практически все симметричные гцк-кластеры с максимальной энергией связи атомов, содержащие сотни атомов, имеют структуру усеченного октаэдра. Правильный усеченный октаэдр является оптимальной структурой кластера даже в случае дальнедействующего взаимодействия между атомами [70]. Отметим, что удельная поверхностная энергия  $A$ , определяемая формулами (2.4) и (2.5), характеризует энергетику кластера и имеет минимум для оптимальной структуры. Таблица 4 дает значения этого параметра для бесконечных кластеров рассматриваемых структур. Для структуры усеченного



**Рис. 4.** Удельная поверхностная энергия для оптимальных конфигураций гцк-кластеров (а) и икосаэдральных кластеров (б). В случае гцк-кластеров темные кружки относятся к кластерам с центральным атомом, открытые кружки — к кластерам без центрального атома.

октаэдра эта величина равна [33]

$$A_{\infty} = 3 \times (18)^{1/3} \frac{(1 - k^2/m^2)}{(1 - 3k^3/m^3)^{2/3}}. \quad (2.12)$$

Из таблицы 4 следует, что правильный усеченный октаэдр является оптимальной структурой для больших гцк-кластеров.

Гексагональная структура является одной из структур с плотной упаковкой, в которой каждый внутренний атом имеет 12 ближайших соседей. Анализ гексагональной структуры [33, 62, 71] аналогичен проведенному выше анализу для гцк-кластеров. Покажем это на примере кластера, состоящего из 13 атомов. Выберем в качестве основания этого кластера плоскость {111} и поместим на нее центральный атом, а также шестиугольник атомов, построенный вокруг центрального атома. Длина ребра шестиугольника равна  $a$ , равновесному

расстоянию между атомами для парного потенциала их взаимодействия. Поместим три атома в слое, расположенном над основанием параллельно ему на расстоянии  $a\sqrt{2/3}$ , и три атома в слое под основанием на том же расстоянии. Эти дополнительные атомы находятся в полостях правильных треугольников, образованных атомами — ближайшими соседями основания. При этом атомы верхнего и нижнего слоев также являются ближайшими соседями друг для друга и образуют такие же правильные треугольники со стороной  $a$ . Имеются две возможности для относительного расположения верхнего и нижнего треугольников, так что проекции этих треугольников совпадают либо не совпадают. В последнем случае атомы кластера образуют структуру кубооктаэдра, так что преобразования (2.6) в соответствующей системе координат сохраняют эту фигуру. Если же проекции треугольников совпадают, рассматриваемый кластер имеет гексагональную структуру, и при преобразованиях (2.11) кластер сохраняется.

Кластеры гексагональной структуры содержат центральный атом и правильные шестиугольники атомов вокруг него на плоскости, являющейся основанием кластера. Атомы других слоев, параллельных основанию, находятся в полостях между атомами предыдущего слоя, причем расстояние между соседними слоями равно  $a\sqrt{2/3}$ , как и в случае простейшего гексагонального кластера, состоящего из 13 атомов. Симметричная структура рассматриваемого типа, гексаэдр, сохраняется при преобразованиях (2.11). Параметры семейства гексаэдров [33, 71] приведены в табл. 4. Построим также усеченный гексаэдр путем удаления нескольких нижних и верхних слоев гексаэдра. В частности, в табл. 4 рассмотрен  $2m$ -й гексаэдр, у которого удалено  $m$  верхних и нижних слоев, причем конфигурация атомов в таком усеченном гексаэдре оказывается энергетически выгодней, чем в случае заполненного гексаэдра. Далее, гексагональная структура менее выгодна, чем гцк-структура, и, кроме того, в отличие от гцк-кластеров, поверхностные атомы гексагонального кластера не образуют плоских граней.

Таким образом, гексагональная структура кластера конкурирует с гцк-структурой для малых кластеров, где структура икосаэдра является энергетически предпочтительной, так что эта конкуренция кластерных структур не существенна [33, 71]. В силу более высокой симметрии гцк-структура является энергетически более выгодной, чем гексагональная структура для больших кластеров. Конкуренция гексагональной и гцк-структур может стать важной для макроскопических кристаллических частиц, когда поверхностные эффекты важной роли не играют. В частности, в случае кристаллов со взаимодействием Леннарда-Джонса между атомами гексагональная структура оказывается более выгодной [72], хотя разница между энергиями связи на атом относительно мала ( $\sim 0,2\%$ ). Реальные кристаллы инертных газов имеют гцк-структуру [41, 67, 73, 74].

#### 2.4. Конкуренция структур икосаэдра и плотной упаковки

Число регулярных структур кластеров больше, чем число структур кристаллических решеток. Этот факт демонстрируют кластеры с парным взаимодействием атомов, включая кластеры инертных газов. В частности, кластеры с короткодействующим взаимодействием ато-

мов могут иметь структуру с плотной упаковкой, т.е. гцк и гексагональную структуру, которая может быть реализована и для соответствующих кристаллических решеток. Но эти кластеры могут также иметь структуру икосаэдра, которая не реализуется для макроскопических кристаллов. Тем самым кластеры с парным взаимодействием атомов являются удобным объектом для понимания структурных и энергетических свойств кластеров.

Икосаэдральная структура кластера (рис. 3г) может быть отнесена к структурам с плотной упаковкой, поскольку каждый атом имеет 12 ближайших соседей. Но в случае короткодействующего взаимодействия атомов в кластерах с такой структурой все расстояния между ближайшими соседями равны, тогда как в кластерах со структурой икосаэдра имеется два различных расстояния между ближайшими соседями. Поэтому структура икосаэдра не может конкурировать со структурой с плотной упаковкой в пределе бесконечного кластера и не реализуется в макроскопических системах. Но эта структура достаточно компактная, а поверхность кластера с заполненными оболочками состоит из 20 правильных треугольников с направлениями, близкими к направлениям плоскостей  $\{111\}$ , которым соответствует максимальное число ближайших соседей у поверхностных атомов. Поэтому структура икосаэдра энергетически выгодна для средних размеров кластеров.

Икосаэдральный кластер имеет 12 вершин, находящихся на одинаковом расстоянии от центра [75]. Икосаэдр как геометрическая фигура обладает высокой симметрией  $Y_h$  [68], которая характеризуется 6-ю осями симметрии пятого порядка. Эти оси проходят через центр фигуры и два вершинных атома, расположенных на противоположных сторонах сферы, причем вращение икосаэдра вокруг этой оси на угол  $2\pi/5$  сохраняет фигуру икосаэдра. Наряду с этим икосаэдр сохраняется при повороте вокруг этой оси на угол  $\pi/5$  и отражении относительно плоскости, перпендикулярной к этой оси и проходящей через центр икосаэдра. Дополнительная симметрия отвечает операции инверсии  $x \leftrightarrow -x; y \leftrightarrow -y; z \leftrightarrow -z$ . Кроме того, имеется симметрия при отражении относительно плоскости, проходящей через ось симметрии и две другие вершины икосаэдра.

Для построения простейшего икосаэдрального кластера, содержащего 13 атомов, помещаем один атом в центр, а остальные 12 атомов — на поверхность сферы радиуса  $R$  следующим образом. Два атома находятся на полюсах сферы, так что соединяющая их ось проходит через центр. Остальные 10 атомов образуют два правильных пятиугольника, плоскости которых перпендикулярны указанной оси, проходящей через их центры. Эти пятиугольники вписаны в круги, возникающие при пересечении плоскости пятиугольников и сферы, причем пятиугольники повернуты друг относительно друга на угол  $\pi/5$ . При соединении ближайших соседей — вершин икосаэдра — получим 20 равносторонних поверхностных треугольников, что означает одинаковое расстояние между поверхностными атомами — ближайшими соседями, и каждый поверхностный атом имеет 5 ближайших соседей на поверхности. Ближайшими соседями полярного атома являются атомы ближайшего пятиугольника, а ближайшими соседями атома пятиугольника являются ближайший полярный атом, два атома своего

пятиугольника и два атома другого пятиугольника. Расстояние  $R_0$  между ближайшими соседями на сфере и расстояние  $R$  между центральным и поверхностным атомами связаны соотношением

$$R = \sqrt{\frac{\sqrt{5}}{8} (1 + \sqrt{5})} R_0 = 0,951 R_0. \quad (2.13)$$

Все атомы рассматриваемого кластера идентичны, за исключением центрального атома. В методе определения энергии связи атомов в кластере [33, 76–78] используется то, что равновесное расстояние между атомами  $R_e$  для парного потенциала взаимодействия близко к расстояниям между ближайшими соседями  $R_0$  и  $R$ , так что энергия связи атомов может быть представлена в виде разложения по соответствующему малому параметру. Продemonстрируем это для макроскопического кластера со структурой икосаэдра в случае взаимодействия только между ближайшими соседями, так что энергия связи на один атом равна

$$\varepsilon = -3U(R) - 3U(R_0), \quad (2.14)$$

где  $U(R)$  — потенциал взаимодействия двух атомов при расстоянии  $R$  между ними. Каждый внутренний атом кластера имеет 6 ближайших соседей того же слоя с расстоянием  $R_0$  от них, 3 ближайших соседа предыдущего слоя и 3 ближайших соседа последующего слоя с расстоянием  $R = 0,951 R_0$  до них. Поскольку каждая связь относится к двум атомам, то, разлагая удельную энергию связи атомов вблизи равновесного расстояния  $R_e$ , получим из формулы (2.14)

$$\varepsilon = 6D - \frac{1}{2} U''(R_e) [(R_e - R)^2 + (R_e - R_0)^2].$$

Оптимизируя энергию, имеем

$$R_e - R + \frac{\partial R_0}{\partial R} (R_e - R_0) = 0.$$

Из последнего соотношения с учетом формулы (2.13) следует  $R = 0,974 R_e$  и  $R_0 = 1,024 R_e$ , так что асимптотическое выражение для удельной энергии связи атомов имеет вид [33]

$$\varepsilon_0 = 6D - 0,00189 U''(R_e). \quad (2.15a)$$

Поверхностная энергия кластера на один поверхностный атом для взаимодействия между ближайшими соседями составляет  $\varepsilon_{\text{sur}} = -(3/2)U(R)$ . Число поверхностных атомов икосаэдрального кластера равно  $10m^2$ , где  $m$  — число заполненных слоев икосаэдрального кластера, и полное число его атомов равно  $n = 10m^3/3$  в пределе больших  $m$ . Отсюда получим для поверхностной энергии кластера

$$E_{\text{sur}} = -15m^2 U(R) = -15 \times (0,3n)^{2/3} U(R),$$

что дает для удельной поверхностной энергии [33]

$$\begin{aligned} A &= 15 \times (0,3)^{2/3} \left[ D - \frac{1}{2} (R - R_e)^2 U'' \right] = \\ &= 6,72D - 0,0022 U''. \end{aligned} \quad (2.15b)$$

Популярным парным потенциалом взаимодействия атомов, который включает в себя как короткодействующую, так и дальнедействующую часть, является потенциал Леннарда-Джонса [79, 80]

$$U(R) = D \left[ \left( \frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_e}{R} \right)^6 \right]. \quad (2.16)$$

Здесь  $R$  — расстояние между атомами,  $D$  и  $R_e$  — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние между атомами соответственно. Удобно использовать усеченный потенциал Леннарда-Джонса в качестве короткодействующего потенциала. В этом случае потенциал взаимодействия атомов дается формулой (2.16) для ближайших соседей и равен нулю, если атомы не являются ближайшими соседями. В случае усеченного потенциала Леннарда-Джонса из формул (2.15) следует для макроскопического икосаэдрального кластера [33, 77]

$$\varepsilon_0 = 5,86D, \quad A = 6,56D. \quad (2.17)$$

Сравним эти параметры с параметрами гцк-кластеров с оптимальной конфигурацией атомов, для которых в макроскопическом пределе  $n \rightarrow \infty$  согласно данным табл. 5 имеем  $\varepsilon_0 = 6D$ ,  $A = 7,55D$ . Расстояния между ближайшими соседями для кластера со структурой икосаэдра почти совпадают, а число связей в кластере этой структуры больше, чем для структуры с плотной упаковкой. Представленная на рис. 4б зависимость удельной поверхностной энергии икосаэдрального кластера, в котором взаимодействуют только атомы — ближайшие соседи, от его размера демонстрирует предпочтительность структур с заполненными оболочками. Сравнение гцк и икосаэдральной структур кластера показывает, что для очень больших кластеров гцк-структура энергетически более выгодна, в то время как икосаэдральная структура является оптимальной для не очень больших кластеров. Переход между этими структурами происходит в интервале размеров порядка сотен атомов в кластере, причем в области перехода изменение числа атомов кластера на единицу может изменить оптимальную структуру.

Характер конкуренции структур мы продемонстрируем для кластера, содержащего 13 атомов, когда взаимодействие между атомами осуществляется посредством потенциала Леннарда-Джонса (2.16). Представим полную энергию связи атомов в кластере в виде [67]

$$\frac{E_b}{D} = 2C_6 \left( \frac{R_e}{R} \right)^6 - C_{12} \left( \frac{R_e}{R} \right)^{12}, \quad (2.18)$$

а в табл. 6 даны параметры этого кластера, когда он имеет структуру кубооктаэдра, гексаэдра и икосаэдра. Здесь  $k$  — полное число связей между ближайшими

**Таблица 6.** Параметры кластеров, содержащих 13 атомов, для разных структур и взаимодействия между атомами через потенциал Леннарда-Джонса

Структура	$k$	$C_6$	$C_{12}$	$E_b/D$	$a/R_e$
Кубооктаэдр	36	38,48	36,22	40,88	0,990
Гексаэдр	36	38,56	36,23	41,04	0,990
Икосаэдр	42	35,59	28,57	44,34	0,964

соседями,  $a$  — оптимальное расстояние между ближайшими соседями,  $E_b$  — полная энергия связи атомов для данной структуры кластера, и эти параметры даются формулами

$$a = R_c \left( \frac{C_{12}}{C_6} \right)^{1/6}, \quad E_b = \frac{C_6^2}{C_{12}}. \quad (2.19)$$

Из таблицы 6 следует, что структура икосаэдра предпочтительна для кластера, состоящего из 13 атомов, поскольку число связей между атомами для структуры икосаэдра больше, чем для структуры с плотной упаковкой. Для всех структур основной вклад в энергию связи атомов кластера дает взаимодействие ближайших соседей. Кроме того, леннард-джонсовский кластер икосаэдральной структуры сильнее сжимается под действием дальнего взаимодействия, чем кластер со структурой плотной упаковки. Сравнение различных структур с плотной упаковкой показывает небольшое преимущество гексагональной структуры.

Поскольку магические числа для кластеров со структурой кубооктаэдра и икосаэдра совпадают, сравнение их параметров [53, 81–83] демонстрирует конкуренцию структур плотной упаковки и икосаэдра. Такое сравнение для потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса между атомами показывает, что структура кубооктаэдра становится предпочтительной начиная от  $10^4$  атомов в кластере. Хотя структура кубооктаэдра не является оптимальной для структур с плотной упаковкой, это сравнение позволяет понять характер конкуренции структур. В частности, в случае усеченного потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса энергия связи атомов при нулевой температуре составляет  $7476D$  и  $7474D$  для кластера с 7 заполненными слоями или 1415 атомами соответственно для структуры кубооктаэдра и икосаэдра [33] ( $D$  — энергия разрыва одной связи). В случае 8 заполненных слоев или 2057 атомов в кластере эти энергии связи составляют  $11040D$  и  $11005D$ , тогда как для кластеров с 6 заполненными слоями или состоящих из 923 атомов эти величины равны соответственно  $4776D$  и  $4793D$  [33]. В силу слабой зависимости разности энергий связи для этих структур от числа атомов в кластере имеется широкий интервал размеров кластера, где эти структуры конкурируют. Этот же вывод следует из анализа конкуренции гцк и икосаэдральной структур в случае морзе-потенциала взаимодействия между атомами [84, 85] при разных значениях параметра Морзе. На рисунке 4а приведены значения удельной поверхностной энергии для гцк-структуры с короткодействующим взаимодействием атомов, а на рис. 4б — та же величина для обрезанного потенциала Леннарда-Джонса, когда взаимодействуют только ближайшие соседи. Сравнение этих величин дает представление о конкуренции рассматриваемых структур.

Сравнение структур с плотной упаковкой и икосаэдра позволяет также понять роль дальнего взаимодействия в конкуренции структур. Для потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса энергия связи атомов в кластере, состоящем из 1415 атомов (или 7 заполненных слоев), равна  $10309D$  и  $10232D$  для структур икосаэдра и кубооктаэдра соответственно [82, 83]. Сравнивая это с вышеприведенными цифрами для случая взаимодействия ближайших соседей ( $7474D$  и  $7476D$ ), находим, что конкуренция структур чувствительна к

форме потенциала парного взаимодействия [66, 85], несмотря на то, что энергия связи атомов в кластере в первую очередь определяется числом связей, которое больше для структуры икосаэдра. В частности, для кластера, состоящего из 923 атомов, число связей между ближайшими соседями равно 4902 для структуры икосаэдра, 4814 для оптимальной гцк-структуры и 4776 для структуры кубооктаэдра [86, 87]. Однако число связей в икосаэдральном кластере меняется нерегулярным образом по мере заполнения оболочек кластера [77, 78], что также подтверждается численными расчетами для леннард-джонсовского кластера со структурой икосаэдра [88] с числом атомов ниже  $n = 147$ . Отметим, что гексагональная структура не играет роли в конкуренции структур. Действительно, при малых размерах кластеров, когда конкурируют гексагональная и гцк-структуры, структура икосаэдра является предпочтительной, а при средних и больших размерах кластеров, когда конкурируют гцк и икосаэдральная структуры, гексагональная структура неконкурентна [33, 71].

Еще одна особенность конкуренции структур состоит в смешивании структур. В случае структур с плотной упаковкой это проявляется в образовании дислокаций и смешивании структур (например, [89, 65]), что ведет к смешиванию гцк и гексагональной структур и формированию элементов переходной структуры [56], относящейся к каждой из структур с плотной упаковкой. Другая возможность, связанная с конкуренцией гцк и икосаэдральной структур, происходит при заполнении оболочек икосаэдрального кластера [51, 52, 88]. На первой стадии заполнения нового слоя он имеет гцк-структуру, располагаясь на икосаэдральной сердцевине, а на второй стадии заполнения слоя (после заполнения 8 граней в случае короткодействующего взаимодействия атомов) структура икосаэдра становится предпочтительной [77]. Действительно, присоединяемый к кластеру атом помещается в полость между тремя ближайшими соседями предыдущего слоя, и, кроме того, атомы нового слоя граничат между собой, в конечном итоге образуя треугольник на соответствующей грани кластера. В случае икосаэдрального кластера с  $m$  заполненными слоями на каждой грани может уместиться  $m(m-1)/2$  атомов гцк-структуры и  $(m-1)(m-2)/2$  атомов для структуры икосаэдра. Тем самым гцк-структура оказывается предпочтительной при заполнении первых граней нового слоя икосаэдрального кластера.

Таким образом, даже в простейшем случае парного взаимодействия атомов могут быть реализованы разные структуры кластера (гцк, гексагональная и икосаэдральная). Эти структуры конкурируют, причем энергетически наиболее выгодная структура твердого кластера зависит как от размера кластера, так и от формы потенциала взаимодействия между атомами. В некоторых случаях структуры могут смешиваться, т.е. кластер может содержать элементы разной структуры.

## 2.5. Твердые инертные газы

При рассмотрении кластеров с парным взаимодействием атомов мы ориентируемся на системы связанных атомов инертных газов. Параметры потенциала взаимодействия двух атомов инертных газов можно получить из разных характеристик инертных газов, которые определяются взаимодействием атомов. Такими характеристиками являются дифференциальное и полное сечения рассея-

**Таблица 7.** Параметры парного потенциала взаимодействия двух атомов инертного газа и приведенные параметры для систем взаимодействующих атомов инертных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_e, \text{Å}$	3,09	3,76	4,01	4,36
$D, \text{мЭВ}$	3,64	12,3	17,3	24,4
$D, \text{К}$	42	143	200	278
$m, \text{а.е.м.}$	20,18	39,95	83,80	131,3
$p_0 = D/R_e^3, \text{МПа}$	20,2	37,1	43,0	47,1
$\rho_0 = m\sqrt{2}/R_e^3, \text{г см}^{-3}$	1,606	1,764	3,051	3,718
$\gamma$	7,6	8,1	7,7	5,9
$R_0, \text{Å}$	2,07	2,85	2,99	3,18

ния двух атомов, второй вириальный коэффициент инертных газов, коэффициент диффузии атомов в инертном газе, коэффициенты теплопроводности и вязкости инертных газов, спектры двухатомных молекул инертных газов, а также свойства твердых и жидких инертных газов. В результате обработки этих данных получены надежные потенциалы взаимодействия двух атомов инертных газов [90–93]. Таблица 7 содержит значения равновесного расстояния  $R_e$  и глубины  $D$  для потенциала взаимодействия двух атомов. Анализ конденсированных инертных газов показывает также [65, 76, 94] короткодействующий характер взаимодействия атомов инертных газов в системах связанных атомов. Отметим классический характер взаимодействия атомов в кластерах инертных газов (исключая гелий), что справедливо, если характерная колебательная энергия  $\hbar\omega$  мала по сравнению с энергией связи атомов, т.е.  $\hbar\omega \ll D$ . Этот критерий может быть представлен в виде

$$D^2 \gg \frac{\hbar^2}{m} U'' \quad (2.20)$$

где  $m$  — масса атома,  $U(R)$  — потенциал взаимодействия двух атомов, и производная берется около дна потенциальной ямы. Отметим отклонение от этого критерия для неона в области сосуществования жидкого и твердого агрегатных состояний кластера [95, 96].

Отталкивание атомов при малых расстояниях между ними определяется обменным взаимодействием, связанным с перекрытием оболочек для валентных электронов. Поэтому потенциал взаимодействия двух атомов при малых расстояниях резко меняется с изменением расстояния  $R$  между атомами и может быть аппроксимирован формулой

$$U(R) = U(R_0) \left( \frac{R_0}{R} \right)^\gamma \quad (2.21)$$

где  $\gamma \gg 1$ . Таблица 7 содержит параметры потенциала отталкивания двух атомов инертных газов [97] для  $U(R_0) = 0,3$  эВ. Поскольку реально  $\gamma \gg 1$ , столкновение двух атомов инертного газа отвечает модели твердых сфер, в рамках которой атомы моделируются твердыми шарами.

Поскольку размерные характеристики кристаллов могут быть выражены через три размерных параметра (см., например, [98–100]), будем основываться на параметрах  $D$ ,  $R_e$ ,  $m$ , данных в табл. 7 для инертных газов, чтобы получить различные приведенные параметры конденсированных инертных газов. Таблица 8 содержит ряд параметров твердых инертных газов [101–106], полученных на основе измерений, а также их приведенные значения [65, 76, 94, 107]. Здесь  $a$  — расстояние между

**Таблица 8.** Параметры твердых инертных газов и приведенные параметры вблизи тройной точки [65, 76, 94, 107]

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее значение
$a, \text{Å}$	3,156	3,755	3,992	4,335	—
$a/R_e$	1,02	1,00	0,99	1,01	$1,005 \pm 0,013$
$\rho(0)/\rho_0$	1,06	1,00	0,99	0,98	$1,01 \pm 0,04$
$\rho_{\text{sol}}, \text{г см}^{-3}$	1,444	1,623	2,826	3,540	
$T_{\text{tr}}, \text{К}$	24,54	83,78	115,8	161,4	
$T_{\text{tr}}/D$	0,581	0,587	0,578	0,570	$0,579 \pm 0,007$
$p_{\text{tr}}, \text{кПа}$	43,3	68,8	73,1	81,6	
$p_{\text{tr}}R_e^3/D, 10^{-3}$	2,2	1,9	1,7	1,7	$1,9 \pm 0,2$
$\varepsilon_{\text{sub}}, \text{мЭВ}$	22	80	116	164	
$\varepsilon_{\text{sub}}/D$	6,1	6,5	6,7	6,7	$6,5 \pm 0,3$
$\varepsilon_{\text{sol}}, \text{мЭВ}$	22,5	80,2	112	158	
$\varepsilon_{\text{sol}}/D$	6,2	6,5	6,5	6,5	$6,4 \pm 0,2$
$\varepsilon_{\text{sol}}/\varepsilon_{\text{sub}}$	0,98	1,00	1,04	1,04	$1,02 \pm 0,03$
$p_0, \text{МПа}$	1800	4600	5600	4900	
$p_0R_e^3/D$	89	124	130	104	$110 \pm 20$

ближайшими соседями кристаллической решетки при нулевой температуре,  $\rho_0 = \sqrt{2}m/R_e^3$ ,  $m$  — масса атома,  $\rho(0)$  — плотность кристалла при нулевой температуре,  $\rho_{\text{sol}}$  — плотность кристалла в тройной точке,  $T_{\text{tr}}$  и  $p_{\text{tr}}$  — температура и давление в тройной точке,  $\varepsilon_{\text{sub}}$  — энергия сублимации кристалла, т.е. энергия связи на один атом при температуре плавления. Отметим, что твердые инертные газы имеют гцк-структуру [41, 67, 73, 74], а гексагональная структура может быть получена только на специальной подложке [108–110]. Наряду с энергией сублимации табл. 8 содержит данные по энергии связи атома в кристалле  $\varepsilon_{\text{sol}}$ , полученные на основе формулы Клапейрона–Клаузиуса [4, 6], согласно которой равновесное давление насыщенного пара  $p_{\text{sat}}(T)$  над плоской поверхностью равно

$$p_{\text{sat}}(T) = p_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{sol}}}{T}\right) \quad (2.22)$$

при температуре  $T$ . (Отметим, что в этой статье мы выражаем температуру в энергетических единицах.) Степень совпадения приведенных параметров для разных твердых инертных газов в табл. 8 характеризует точность законов подобия для конденсированных инертных газов.

Используя потенциал Леннарда-Джонса (2.16) в качестве парного потенциала взаимодействия между атомами, имеем следующие соотношения, связывающие расстояние между ближайшими соседями и энергию сублимации кристалла с параметрами потенциала взаимодействия [67]:  $a = 0,971R_e$ ,  $\varepsilon_{\text{sub}} = 8,61D$  (см. формулу (2.11)), тогда как при короткодействующем взаимодействии атомов эти соотношения имеют вид  $a = R_e$ ,  $\varepsilon_{\text{sub}} = 6D$ . Сравнивая эти соотношения с данными табл. 8, можно заключить, что потенциал взаимодействия атомов в реальных инертных газах близок к короткодействующему.

## 2.6. Макроскопический ансамбль атомов с отталкивательным взаимодействием

Кристаллическая решетка не образуется в случае макроскопического ансамбля атомов с отталкивательным потенциалом взаимодействия между ними, как это имеет место в случае притяжения между атомами при низких температурах. Это означает, что число ближай-

ших соседей  $q$  для внутреннего атома такой системы отличается от 12, что соответствует кристаллу со структурой плотной упаковки. Хорошей моделью для системы атомов с отталкиванием является модель твердых сфер [24, 111, 112], причем в этом случае параметр формулы (2.21)  $\gamma \gg 1$ .

Рассматриваемое распределение атомов в рамках модели твердых сфер удобно характеризовать параметром плотности упаковки [38]

$$\varphi = \frac{4\pi}{3n} r^3 N, \quad (2.23)$$

где  $r$  — радиус частицы,  $N$  — плотность сферических частиц,  $n$  — число атомов, и параметр плотности упаковки  $\varphi$  представляет собой часть пространства, занятую сферическими частицами. Очевидно, максимальное значение этого параметра соответствует кристаллу со структурой плотной упаковки и равно

$$\varphi_{\text{cr}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74. \quad (2.24)$$

Параметр плотности упаковки  $\varphi$  для ансамбля твердых сфер может быть получен из экспериментов по заполнению контейнера твердыми шарами [113–115] и на основе компьютерного моделирования системы твердых шаров [116–118]. Полученная величина  $\varphi_d = 0,64$  [114] согласуется с результатом более точного моделирования для параметра плотности упаковки такой системы [117]

$$\varphi_d = 0,644 \pm 0,005. \quad (2.25)$$

Это значение показывает, что при заполнении контейнера ансамбль твердых шаров не образует кристаллической решетки. Используем связь между средним числом ближайших соседей  $q$  и плотностью атомов  $\rho$  [76]

$$q = 12 \frac{\rho_{\text{cr}}}{\rho}, \quad (2.26)$$

где  $\rho_{\text{cr}}$  — плотность кристалла. Учитывая, что для структуры с плотной упаковкой  $q = 12$ , получим на основе формул (2.23) и (2.24)

$$q = 12 \frac{\varphi}{\varphi_{\text{cr}}} = 16,2\varphi, \quad (2.27)$$

и формулы (2.25) и (2.27) дают  $q = 10,4 \pm 0,1$ , что близко к координатному числу жидких инертных газов при низком давлении  $q = 10,1 \pm 0,1$  [33, 76], когда атомы связаны силами притяжения.

Дополнительная информация о системе частиц с отталкиванием следует из теоремы вириала [24, 119]. Согласно теореме вириала полная энергия частиц в системе частиц с отталкиванием, находящейся под заданным внешним давлением, тем выше, чем большее число соседей отвечает внутреннему атому. Поэтому кристаллическая структура является нестабильной для системы атомов с отталкиванием, поддерживаемой в компактном состоянии под действием внешнего давления. Регулярное распределение атомов этой кристаллической системы характеризуется более высокой полной энергией, чем хаотическое распределение атомов при низкой температуре и высоком давлении, и поскольку энтропия хаотического распределения атомов выше, чем регулярного, и свободная энергия этого распределения

характеризует его стабильность при заданном давлении, то кристаллическое состояние ансамбля атомов при высоком давлении и низкой температуре оказывается нестабильным.

Отметим, что система атомов инертного газа при высоком давлении управляется парным взаимодействием между атомами, поскольку расталкивание атомов определяется перекрытием волновых функций валентных электронов, так что оно создается областью распределения электронов вблизи оси, соединяющей атомы, и потенциал обменного взаимодействия двух атомов не зависит от положения других атомов. Далее, потенциал взаимодействия двух атомов мал по сравнению с характерной электронной энергией, что ограничивает рассматриваемую область давлений сверху. В частности, в случае ксенона при давлениях примерно 150 ГПа [120–122] происходит его металлизация, и рассматриваемая область давлений ниже указанной величины. При этом отсутствие кристаллической решетки для системы атомов с отталкиванием или ансамбля твердых шаров не означает отсутствия двух агрегатных состояний системы, подобных твердому и жидкому агрегатным состояниям для системы связанных атомов. Далее мы рассмотрим два агрегатных состояния, реализуемых в данном случае.

Таким образом, использование для ансамбля атомов с отталкиванием модели твердых шаров, насыпаемых в контейнер [38, 113–115], а также компьютерное моделирование этого ансамбля системой твердых шаров [116–118] показывают отсутствие кристаллической решетки в системе при низких температурах. Полезная информация также следует из данных исследований дифракции рентгеновского излучения на сжатых инертных газах при низкой температуре. Если давление инертного газа повышается от атмосферного, когда инертный газ имеет кристаллическую гцк-структуру, то в определенной области давлений возникает стоговая неустойчивость (stacking instability) [123, 124], которая ведет к переходу от гцк-решетки к гексагональной. В частности, для ксенона при низких температурах эта неустойчивость появляется при давлении около 4 ГПа ( $p \approx 100p_0$ ). При давлениях выше  $70 \pm 5$  ГПа ( $p \approx 2000p_0$ ) рентгеновская дифракция высокого разрешения указывает на присутствие только гексагональной структуры сильно сжатого инертного газа [125]. Однако эти измерения характеризуют только один аспект атомной структуры, а именно, что корреляция в расположении ближайших атомов соответствует гексагональной структуре. Одновременно рост давления ведет к потере дальнего порядка структуры, даже когда положения ближайших соседей остаются коррелированными. Хотя рентгеновская дифракция высокого разрешения и выделяет гексагональную структуру сильно сжатых инертных газов, эта структура определяется резонансами, относящимися к положениям близко расположенных атомов. В то же время это не доказывает, что атомы образуют гексагональную решетку.

На основе этих измерений можно заключить, что пространственное распределение в ансамбле атомов при высоком давлении разбивается на отдельные домены — твердые кластеры гцк и гексагональной структуры (или одной из этих структур). Эти кластеры хаотично ориентированы в пространстве, будучи связаны друг с другом. Пустоты или вакансии образуются на границах соседних

кластеров, понижая среднее число ближайших соседей  $q$  по сравнению с их числом в кристалле с плотной упаковкой, где  $q = 12$ . При высоких давлениях среднее число ближайших соседей  $q = 10,4$  при нулевой температуре. Но эта картина, вытекающая из разных экспериментов и компьютерного моделирования, не согласуется с расчетами [126] для ксенона методом молекулярной динамики, где объемноцентрированная кубическая структура предполагается для ксенона при высоком давлении и низких температурах. Так как число ближайших соседей для этой структуры  $q = 8$ , такое предположение расходится с результатами совокупности экспериментов и компьютерных расчетов и поэтому представляется неприемлемым.

Доменная структура ансамбля атомов с отталкиванием, которая следует из анализа результатов компьютерного моделирования, экспериментов для сжатых инертных газов и заполнения контейнера твердыми шарами, означает, что частичный дальний порядок гексагональной структуры выполняется временно для каждого пробного атома. Чтобы оценить длину этой корреляции при высоких давлениях, сравним эту структуру с ансамблем кластеров гексагональной структуры, которому соответствует магическое число  $n = 946$  для оптимальной гексагональной структуры со средним числом ближайших соседей  $q = 10,5$  [33, 65], что совпадает со средним числом  $q = 10,4$  для ансамбля атомов с отталкиванием при высоких давлениях. В этом случае число коррелированных атомов на одной линии по отношению к пробному атому составляет 4–5, а полное число коррелированных атомов — несколько сотен.

Тем самым по мере роста внешнего давления структура инертных газов изменяется следующим образом. При низких давлениях  $p \ll p_0 = D/R_c^3$  инертные газы образуют кристалл с гцк-структурой ( $q = 12$ ); увеличение внешнего давления ведет к появлению стоговой неустойчивости, которая начинается при  $p \sim p_0$ . В результате этой неустойчивости внутри кристалла возникают элементы гексагональной структуры, сначала в результате смещения слоев, а затем путем образования доменов и малых кластеров гексагональной структуры. Хаотическое распределение кластеров ведет к уменьшению параметра плотности упаковки  $\phi$  или среднего числа ближайших соседей  $q$  этой системы из-за образования пустот на границе кристаллических кластеров. Наряду с этим соседние кластеры фиксируются благодаря взаимодействию поверхностных атомов, так что при высоких давлениях твердые кластеры состоят из малых твердых доменов-кластеров, и макроскопический элемент твердого инертного газа, состоящий из большого числа доменов, имеет аморфную структуру. Так как взаимодействие соседних доменов определяется в основном взаимодействием ближайших соседей, их структура может быть чувствительна к деталям потенциала взаимодействия между атомами. Соответственно параметры сильно сжатых инертных газов при низких температурах могут быть разными для разных инертных газов. Тем самым распределение атомов в твердых системах атомов с сильным отталкиванием характеризуется корреляцией на расстояниях порядка размера кластеров, а на больших расстояниях эта корреляция теряется.

Дополнительную информацию о поликристаллической структуре ансамбля частиц с сильным отталкиванием дает исследование коллоидных растворов. Можно

подобрать материал раствора и коллоидных частиц так, что при заданных условиях в растворе образуются коллоидные частицы одинакового размера, практически с точностью до 5%. Это связано с характером зарядки частиц, которая ограничивает их рост и выбирает определенный размер, когда частицы заряжаются и расталкиваются. Этот метод используется, в частности, для формирования фрактальных агрегатов, состоящих из одинаковых мономеров, путем изменения кислотности раствора, в котором образуются твердые коллоидные частицы (например, коллоиды золота) [127–133]. При анализе кристаллизации в коллоидных растворах, выполненном в работах [134–136], использовались коллоидные частицы радиусом 170 нм; структура частиц регистрировалась в экспериментах по рассеянию света. Было подтверждено, что при параметрах упаковки для коллоидного раствора  $\phi < 0,494$  распределение коллоидных частиц беспорядочно, тогда как при  $\phi > 0,545$  коллоидный раствор состоит из большого числа случайно ориентированных кристаллических частиц размером  $\sim 100$  мкм. Плотность отдельных кристаллических частиц в коллоидном растворе превышает  $10^6$  см<sup>-3</sup> [136], что соответствует числу мономеров в отдельной кристаллической частице порядка  $4 \times 10^7$ .

Эти кристаллические структуры демонстрируют также случайный переход между гексагональной и гцк-структурами [136], что соответствует стоговой неустойчивости в инертных газах. Однако при образовании и релаксации структур в коллоидных растворах важную роль играют гравитационные силы и скорости процессов нуклеации. Это ведет к дополнительному характерному параметру упаковки в коллоидных растворах  $\phi = 0,58$ , который отвечает так называемому стеклопереходу (glass transition). Именно, при параметрах упаковки  $\phi > 0,58$  в коллоидном растворе существует долгоживущая аморфная фаза. Кроме того, при таких плотностях частиц процессы нуклеации сильно заторможены, однако в условиях космического эксперимента [137] кристаллизация коллоидного раствора при высоких плотностях значительно ускоряется.

Таким образом, несмотря на простой характер взаимодействия, структура твердых систем атомов с отталкиванием не столь простая, как это можно ожидать из общих соображений. При рассмотрении ансамбля атомов с отталкиванием предполагается, что переход между агрегатными состояниями происходит при постоянном давлении. Тогда, согласно анализу разных аспектов этой системы, кристаллическая решетка атомов при низких температурах не образуется. Но это заключение может быть нарушено при других внешних условиях. В частности, этот вывод несправедлив для пылевой плазмы, когда заряженные частицы микронных размеров и одинакового радиуса захватываются ловушкой, возникающей в газовом разряде, как это наблюдается, начиная с первых экспериментов [138–141], и как это анализируется в обзорных статьях и монографиях (например, [142–146]). Такой ловушкой для заряженных частиц в газовом разряде может служить прикатодная область в высокочастотном разряде или страты в тлеющем разряде, причем сами частицы взаимодействуют друг с другом посредством потенциала Юкавы. Потенциал Юкавы содержит короткодействующую и дальнодействующую части, и при сильной экранировке заряда в плазме (или при больших расстояниях между соседними заряжен-

ными частицами) дальнедействующая часть дает малый вклад в потенциал взаимодействия пробной частицы; ансамбль заряженных микронных частиц в плазменной ловушке подобен системе твердых частиц и в определенной области параметров имеет аналогию с коллоидными растворами, содержащими заряженные коллоидные частицы.

Тем не менее в противоположность ансамблю атомов с отталкиванием частицы пылевой плазмы могут при определенных условиях образовывать кристаллы больших размеров. Более того, фазовый переход между твердым и жидким состоянием в пылевой плазме может происходить в форме волны [147], тогда как в обычных ансамблях взаимодействующих частиц он происходит в результате роста зародышей новой фазы внутри старой [38]. Грубо это расхождение можно объяснить разными условиями, при которых находятся рассматриваемые частицы. Фазовый переход в ансамбле атомов с отталкиванием происходит при постоянном давлении, тогда как для пылевой плазмы в ловушке газового разряда эти условия другие, поскольку частицы в пылевой плазме находятся в потенциальной яме, параметры которой частично определяются самосогласованным полем заряженных частиц. Поэтому в последнем случае имеются более сложные граничные условия, которые влияют на характер фазового перехода. Что касается волны фазового перехода в пылевой плазме, то она может быть связана с реализацией большой степени метастабильности в такой системе (переохлаждения жидкости или перегрева твердого тела).

Отметим также противоречие между агрегатным состоянием ансамбля атомов с отталкиванием при низкой температуре и системой частиц в пылевой плазме, взаимодействующих через потенциал Юкавы. В последнем случае [148–154] может быть образована кристаллическая структура при низких температурах и малой длине экранирования, хотя в этом предельном случае можно ожидать, что ансамбль частиц с потенциалом взаимодействия Юкавы подобен ансамблю жестких шаров. Это противоречие может быть устранено, если провести одновременное компьютерное моделирование обеих систем.

Таким образом, как пылевая плазма, так и ансамбль частиц с потенциалом взаимодействия Юкавы являются простыми ансамблями взаимодействующих частиц, и анализ их агрегатных состояний, а также фазовых переходов между ними может быть включен в единую общую схему. Указанные противоречия могут быть преодолены при более детальном анализе, который сделает наше понимание рассматриваемой проблемы более глубоким.

### 3. Фазовые переходы в простых системах связанных атомов

#### 3.1. Решеточная модель для фазового перехода порядок – беспорядок

Природа фазового перехода между двумя агрегатными состояниями конденсированной системы атомов может быть понята в рамках решеточной модели. В рамках этой модели мы помещаем атомы в узлы кристаллической решетки, как это показано для квадратной решетки на рис. 1. Вводя  $n_1$  — число атомов в узлах кристаллической

решетки и  $n$  — полное число узлов, где могут находиться атомы, рассмотрим предельный случай большого числа атомов  $n_1 \rightarrow \infty$ ; концентрация атомов равна  $c = n_1/n$ . Используем приближение Брэгга – Вильямса [3, 22, 23], простую версию решеточной модели, в которой взаимодействие имеет место только между ближайшими соседями. В рассматриваемом случае  $n \rightarrow \infty$  можно выделить два предельных распределения атомов по узлам решетки, так что для первого, компактного распределения атомов максимальна полная энергия связи между атомами, а во втором, хаотическом распределении атомов по узлам решетки максимальна энтропия распределения. В первом случае компактного распределения атомов полная энергия атомов близка к  $qn_1\varepsilon_0/2$ , где  $\varepsilon_0$  — энергия одной связи и  $q$  — число ближайших соседей для внутреннего атома.

Анализируя хаотическое распределение атомов по узлам кристаллической решетки, получим среднее число ближайших соседей для пробного атома, равное  $qc$ ; средняя энергия связи атомов равна в этом случае  $qcn_1\varepsilon_0/2 = qnc^2\varepsilon_0/2$ . Поэтому изменение энергии при переходе от компактного распределения атомов к хаотическому составляет

$$\Delta E = \frac{q}{2} n c \varepsilon_0 - \frac{q}{2} n c^2 \varepsilon_0 = \frac{q \varepsilon_0}{2} n c (1 - c). \quad (3.1)$$

Далее, энтропия хаотического распределения атомов равна

$$S = \ln \frac{n!}{n_1!(n - n_1)!} = -n [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)], \quad (3.2)$$

и изменение свободной энергии ансамбля атомов  $\Delta F$  в результате перехода между рассматриваемыми распределениями атомов составляет

$$\Delta F = \Delta E - TS = \frac{q \varepsilon_0}{2} n c (1 - c) + T n [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)], \quad (3.3)$$

причем мы использовали формулу Стирлинга и условие  $n_{1,2} \gg 1$ . Отсюда находим для температуры  $T_c$  фазового перехода в соответствии с соотношением  $\Delta F(T_c) = 0$

$$T_c = \frac{q \varepsilon_0}{2} \left[ \frac{\ln(1/c)}{1 - c} + \frac{\ln(1/(1 - c))}{c} \right]^{-1}. \quad (3.4)$$

Отметим, что мы считали концентрацию атомов  $c$  сохраняющейся при фазовом переходе, однако число узлов является свободным параметром данной проблемы. Решеточная модель позволяет сделать общие заключения о природе фазового перехода. Имеются два типа распределений атомов в ограниченном пространстве: компактное (или распределение порядка) с большой энергией связи атомов и хаотическое (или распределение беспорядка) с большой энтропией (или статистическим весом). В результате конкуренции этих двух форм распределения выбирается термодинамически стабильное состояние системы. Отсюда следует, что фазовый переход возможен только в случае, если возбужденное состояние характеризуется большим статистическим весом. Однако возбуждению электронных оболочек в атомах соответствует небольшой статистический вес, а возбуждению атомных оболочек в кластере — большой. Поэтому состояние кластеров с возбужденными оболоч-



ками может быть термодинамически устойчивым, а в случае атомов это невозможно.

Еще один вывод из проведенного рассмотрения связан со ступенчатым характером фазового перехода для ансамбля многих связанных атомов. Действительно, отношение вероятностей для нахождения ансамбля атомов в состояниях с компактным и хаотическим распределением атомов равно  $\exp(-\Delta F/T)$ , где  $T$  — текущая температура,  $\Delta F$  — разность свободных энергий для распределений порядка и беспорядка. Область температур, где эти агрегатные состояния сосуществуют (т.е. вероятности для этих распределений сравнимы) оценивается как

$$\frac{\delta T}{T_c} \sim \frac{T_c}{\Delta E} \sim \frac{1}{n}, \quad (3.5)$$

т.е. ширина области фазового перехода обратно пропорциональна числу атомов. В предельном случае большого числа атомов ( $n \rightarrow \infty$ ) имеем ступенчатый переход.

### 3.2. Структурный переход в твердом кластере

Как следует из решеточной модели, фазовый переход между двумя состояниями происходит, если возбужденное состояние характеризуется большим статистическим весом или большим значением энтропии. Соответственно, начиная с некоторой температуры, конфигурационное возбужденное состояние становится термодинамически более выгодным и реализуется в результате фазового перехода. Большой статистический вес возбужденного состояния требует большого числа связанных частиц, находящихся на одной оболочке, поэтому фазовый переход не реализуется в атомах, но может происходить в больших кластерах. Простейший фазовый переход возможен между двумя структурами твердого кластера. Далее мы рассмотрим простейший фазовый переход такого рода между гцк и икосаэдральной структурами кластера с парным взаимодействием атомов.

Будем считать, что значения энергии кластера для двух структур близки при нулевой температуре, причем нижнему по энергии состоянию соответствует заполненная структура, т.е. этой структуре соответствует более низкий статистический вес или энтропия. Для определенности рассмотрим кластер, состоящий из 923 атомов; нижней по энергии является структура икосаэдра с заполненными оболочками. Энергия возбуждения гцк-структуры сравнима с энергией возбуждения одного атома, и ниже по энергии состояние гцк-структуры характеризуется статистическим весом  $g_0 = 5544$  для кластера, содержащего 923 атома с незаполненными оболочками [86, 87]. В частности, рассмотрим случай, когда парный потенциал взаимодействия между атомами в кластере имеет форму потенциала Морзе

$$U(R) = D \left\{ \exp [2\alpha(R - R_c)] - \exp [\alpha(R - R_c)] \right\}, \quad (3.6)$$

где  $R_c$  — равновесное расстояние между атомами,  $\alpha$  — параметр Морзе. Тогда энергии гцк и икосаэдральной структур совпадают при  $\alpha R_c = 7,1$  [84, 85]. Поэтому для рассматриваемого случая  $\alpha R_c \leq 7,1$ , так что структура икосаэдра характеризуется большей энергией связи, но энергетическая щель между структурами невелика, и переход между этими структурами происходит при

более низких температурах, чем температура плавления для икосаэдрального кластера, которая равна  $T_m = 0,44D$  [155]. Изменяя параметр  $\alpha R_c$ , можно регулировать условия фазового перехода, что позволяет понять характер этого перехода между двумя структурами твердого кластера.

В случае конкуренции двух структур статистическая функция кластера  $Z$  имеет следующий вид:

$$Z = Z_{ico} + Z_{fcc}, \quad (3.7)$$

где  $Z_{ico}$ ,  $Z_{fcc}$  — статистические суммы для икосаэдральной и гцк-структур соответственно. Взяв статистический вес икосаэдральной структуры равным единице, получим следующую связь между этими статистическими суммами:

$$Z_{fcc} = Z_{ico} g \exp \left( -\frac{\Delta}{T} \right), \quad (3.8)$$

где  $\Delta$  — разность энергий для основных состояний этих структур и  $g$  — статистический вес гцк-структуры кластера по отношению к структуре икосаэдра. Температура  $T_{tr}$ , при которой сравниваются свободные энергии этих структур, является аналогом температуры плавления для макроскопических структур и может быть найдена из равенства статистических сумм двух состояний  $Z_{fcc} = Z_{ico}$ . Если разность энергий для этих структур  $\Delta$  невелика, то статистический вес  $g$  для конфигурационного состояния гцк-структуры соответствует основному состоянию  $g = 5544$ . В этом предельном случае температура структурного перехода для кластера, состоящего из 923 атомов, равна, как это следует из соотношения  $Z_{fcc} = Z_{ico} = Z/2$ ,

$$T_{tr} = \frac{\Delta}{\ln g + \ln(Z_{fcc}/Z_{ico})} = 0,104\Delta. \quad (3.9)$$

Рассмотрим, как влияет структурный переход на термодинамические параметры кластера, концентрируя основное внимание на теплоемкости. Будем считать, что конфигурационная и колебательная степени свободы находятся в равновесии и характеризуются одинаковой температурой  $T$ . Очевидно, конфигурационная часть теплоемкости кластера имеет резонансную форму, как это следует из формулы (3.7) для статистической суммы. Далее мы сосредоточим внимание на этом аспекте, представив статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_i g_i \exp \left( -\frac{\varepsilon_i}{T} \right), \quad (3.10)$$

где  $\varepsilon_i$  и  $g_i$  — соответственно энергия возбуждения и статистический вес возбужденного конфигурационного состояния кластера, так что конфигурационная часть теплоемкости имеет вид

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i Z_i \right) = \frac{\overline{E^2}}{T^2} - \left( \frac{\overline{E}}{T} \right)^2, \quad (3.11)$$

где  $\overline{E}$ ,  $\overline{E^2}$  — средняя энергия и средний квадрат энергии для конфигурационного возбуждения кластера. Разделяя конфигурационное возбуждение для кластеров икосаэдральной и гцк-структур и подставляя формулу (3.10)

в (3.11), представим теплоемкость кластера в виде [86, 87]

$$C = \frac{Z_{\text{ico}}}{Z} C_{\text{ico}} + \frac{Z_{\text{fcc}}}{Z} C_{\text{fcc}} + \frac{1}{T^2} \frac{Z_{\text{ico}} Z_{\text{fcc}}}{Z^2} (\bar{\varepsilon}_{\text{ico}} - \bar{\varepsilon}_{\text{fcc}} - \Delta)^2. \quad (3.12)$$

Здесь  $Z_{\text{ico}}$  и  $Z_{\text{fcc}}$  — статистические суммы для соответствующих структур,  $Z$  — суммарная статистическая сумма в соответствии с формулой (3.7),  $C_{\text{ico}}$  и  $C_{\text{fcc}}$  — теплоемкости каждой из этих структур, когда другая структура кластера отсутствует. В последнем слагаемом  $\bar{\varepsilon}_{\text{ico}}$  и  $\bar{\varepsilon}_{\text{fcc}}$  — средние энергии возбуждения для данной структуры кластера, если основное конфигурационное состояние имеет нулевую энергию. Последнее слагаемое имеет резонансную структуру вблизи температуры перехода (3.9), где формула (3.12) может быть представлена в виде

$$C_{\text{max}} = \frac{1}{2} (C_{\text{ico}} + C_{\text{fcc}}) + \left( \frac{\Delta}{2T_{\text{tr}}} \right)^2 \exp[-\alpha(T - T_{\text{tr}})^2],$$

$$\alpha = \left( \frac{\Delta}{2T_{\text{tr}}^2} \right)^2, \quad (3.13)$$

и резонанс соответствует  $Z_{\text{ico}} = Z_{\text{fcc}} = Z/2$ . Определяя ширину резонанса как  $\Delta T = (1/\alpha)^{1/2}$ , получим

$$\Delta T \equiv \frac{2T_{\text{tr}}^2}{\Delta}. \quad (3.14)$$

В частности, для кластера, состоящего из 923 атомов, при малой разности энергий двух структур  $\Delta$  имеем  $\Delta T/T_{\text{tr}} = 0,2$ .

Хотя выше мы ограничивались малыми значениями  $\Delta$ , когда резонанс теплоемкости наблюдается при низких температурах, можно распространить этот метод и на более высокие значения  $\Delta$ , но тогда необходимо учесть конфигурационно возбужденные состояния каждой структуры, которые вносят вклад в теплоемкость. Эта операция была выполнена в [86, 87]. На рисунке 5 дается температурная зависимость теплоемкости кластера до температуры плавления [86], когда ограниченное число конфигураций кластера дает вклад в теплоемкость. Ясно, что максимальная теплоемкость кластера растет с ростом  $\Delta$ .

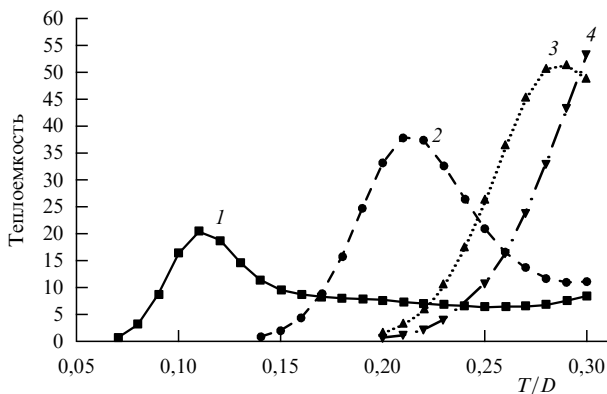


Рис. 5. Теплоемкость твердого кластера, состоящего из 923 атомов, как функция температуры [86, 87]. Основное состояние кластера при нулевой температуре характеризуется замкнутой икосаэдральной структурой, энергия возбуждения  $\Delta$  основного состояния гцк-структуры в единицах разрыва одной связи составляет: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4).

Структурный переход влияет также и на другие термодинамические параметры кластера. Энтропия скачком увеличивается от энтропии кластера с начальной структурой к энтропии кластера конечной структуры. В частности, для рассматриваемого выше кластера, состоящего из 923 атомов, с малой энергетической щелью между двумя анализируемыми структурами скачок энтропии при переходе от структуры икосаэдра к гцк-структуре составляет  $\Delta S = \ln g = 8,6$ . Этот скачок энтропии увеличивается с ростом  $\Delta$ , но порядок величины сохраняется, т.е.  $\Delta S \sim 10$ .

Таким образом, структурный переход ведет к резонансу в теплоемкости кластера и скачку его энтропии, а также дает изменения других термодинамических параметров кластера. Сравним эти изменения с вкладом колебаний атомов кластера в термодинамические параметры. В частности, в рамках модели Дебая энтропия кластера при средних температурах за счет колебаний атомов равна [6]

$$S_{\text{vib}} = 3n \left( \ln \frac{T}{\hbar\omega_D} - 1 \right), \quad T \gg \hbar\omega_D, \quad (3.15)$$

где  $\omega_D$  — частота Дебая (максимальная, или частота обрезания для этой модели) и  $n$  — число атомов в кластере. В частности, для кластера, состоящего из 923 атомов, эта модель дает  $S_{\text{vib}} \sim 1000$ . Как видно, эта величина существенно превышает скачок энтропии за счет структурного перехода. Такое соотношение является общим для больших кластеров. Действительно, любой фазовый переход влияет на термодинамические параметры кластера и проявляется в виде резонансов или скачков при температуре фазового перехода. Но для структурных переходов в больших кластерах эти изменения относительно малы на фоне значений, определяемых тепловым движением атомов. Анализ структурных переходов в кластере, состоящем из 923 атомов [86, 87], подтверждает эту позицию. Тем не менее, поскольку сам фазовый переход отражает изменения в структуре, вклад колебаний атомов в изменения термодинамических параметров обычно мал по сравнению с вкладом за счет конфигурационной части.

Значение структурных переходов в больших кластерах падает с ростом размера кластера, поскольку такой переход требует изменения структуры кластера при низких температурах. Тогда реконструкция кластера становится достаточно медленной, т.е. протекает за большие времена. Поэтому структурные переходы в больших кластерах существенно не влияют на термодинамические параметры кластера.

### 3.3. Фазовый переход в системе атомов с отталкиванием

Ансамбль атомов с парным отталкивательным взаимодействием моделирует поведение инертных газов при высоких давлениях. Существенно, что при низких температурах эти системы не образуют кристаллической структуры. Тем не менее в этих системах происходит фазовый переход твердое тело — жидкость, т.е. выполняется общее утверждение Стишова [156], что кривая плавления на диаграмме давление — температура не имеет критической точки (в противоположность случаю перехода жидкость — газ). Однако при высоких давлениях кривая плавления разделяет состояния с хаотическим

распределением атомных частиц; эти распределения относятся к структурам с плотной и неплотной упаковкой атомов [38]. Тем самым фазовый переход в системе атомов с отталкиванием связан с изменением плотности системы и координационного числа  $q$  — числа ближайших соседей для внутреннего пробного атома.

Информация о фазовом переходе в макроскопической системе отталкивающихся атомов следует из экспериментальных данных [123, 157–162] для сжатых инертных газов и из компьютерного моделирования [116–118, 163, 164]. При анализе компьютерной модели мы основываемся на парном потенциале взаимодействия атомов (2.21), и параметр  $\gamma$  характеризует резкость изменения этого потенциала. Предел  $\gamma \rightarrow \infty$  отвечает модели твердых сфер, и в рамках этой модели структуры с плотной (dr) и неплотной (lr) упаковкой атомов соответствуют следующим значениям параметра упаковки [116–118], определяемым формулами

$$\varphi_{\text{dr}} = 0,545, \quad \varphi_{\text{lr}} = 0,494. \quad (3.16)$$

На основе формулы (3.16) получаем, что  $q_{\text{dr}} = 8,8$  — число ближайших соседей для пробного атома на кривой плавления в случае структуры с плотной упаковкой и  $q_{\text{lr}} = 8,0$  для структуры с неплотной упаковкой. Отметим, что при изменении давления инертного газа от малых до больших значений происходит переход от кристаллического состояния в поликристаллическое состояние твердого конденсированного инертного газа на кривой плавления при высоких давлениях. Этот переход происходит в результате стоговой неустойчивости (см. выше), когда по мере роста давления гексагональная структура возникает и чередуется с гцк-структурой сжатого инертного газа, и далее он оказывается составленным из многих случайно ориентированных кристалликов. Отметим, что если при высоком давлении двигаться от нулевой температуры до кривой плавления, параметр упаковки уменьшается от  $q = 10,4$  до  $q_{\text{dr}} = 8,8$ .

Дополнительное понимание структуры ансамбля частиц с резким отталкиванием следует из исследования коллоидных растворов, содержащих коллоидные частицы почти одинаковых размеров, которые приобретают почти одинаковый заряд в растворе. В этом случае при  $\varphi < 0,494$  наблюдается беспорядочное распределение коллоидных частиц, соответствующее жидкому состоянию коллоидного раствора, а при  $\varphi > 0,545$  коллоидный раствор состоит из большого числа случайно ориентированных кристаллов, каждый из которых включает большое число коллоидных частиц. В промежуточной области значений параметра упаковки коллоидный раствор распадается на аморфную и полукристаллическую фазы с четко очерченными границами [134, 136].

Для определенных значений параметра  $\gamma$  в потенциале взаимодействия атомов (2.21) значения различных параметров макроскопической системы атомов на кривой плавления могут быть выражены через характерный размер  $d$ , который следует из соотношения  $U(d) \sim T$  и равен

$$d = \left( \frac{A}{T} \right)^{1/\gamma}, \quad (3.17)$$

где  $T$  — температура на кривой плавления. Вводя давление  $p$ , объем на атом для структуры с плотной

**Таблица 9.** Параметры на кривой плавления для структуры с плотной упаковкой (dr) и неплотной упаковкой (lr), относящиеся к макроскопической системе отталкивающихся атомов (на основе [164])

$\gamma$	4	6	8	12	$\infty$
$T/(pV_{\text{dr}})$	0,011	0,026	0,036	0,053	0,091
$V_{\text{dr}}\sqrt{2}/d^3$	0,254	0,641	1,030	1,185	1,359
$V_{\text{lr}}\sqrt{2}/d^3$	0,255	0,649	1,060	1,230	1,499
$\Delta V/V_{\text{dr}}$	0,005	0,013	0,030	0,038	0,103
$p\Delta V/T$	0,45	0,50	0,63	0,72	1,16
$\Delta S$	0,80	0,75	0,84	0,90	1,16

упаковкой (твердой)  $V_{\text{dr}}$  и неплотной упаковкой (жидкой)  $V_{\text{lr}}$  соответственно, изменение этого объема  $\Delta V$  при плавлении ( $\Delta V = V_{\text{dr}} - V_{\text{lr}}$ ) и изменение энтропии на атом  $\Delta S$ , получим следующий закон подобия на кривой плавления [156]:

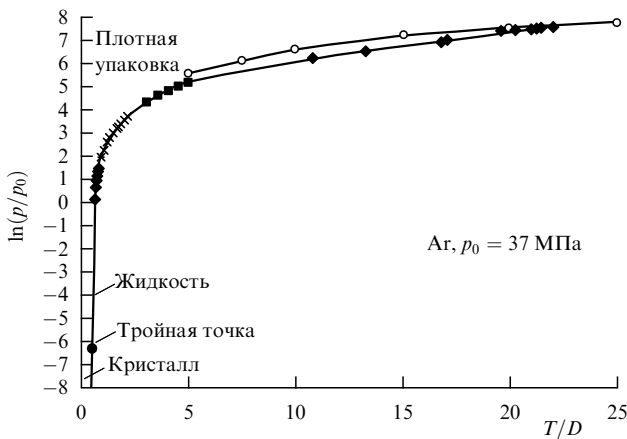
$$p \sim \frac{T}{d^3}, \quad \Delta V \sim V_{\text{dr}} \sim V_{\text{lr}} \sim d^3, \quad \Delta S \sim 1. \quad (3.18)$$

Таблица 9 [164] дает значения параметров ансамбля атомных частиц с потенциалом взаимодействия (2.21) при различных значениях параметра  $\gamma$ . Уравнение, связывающее давление  $p$  и температуру  $T$  на кривой плавления, является обычным уравнением сосуществования фаз. Из данных табл. 9 следует, что левая часть уравнения  $\Delta V = V_{\text{dr}} - V_{\text{lr}}$  мала по сравнению с каждым членом в правой части уравнения. Далее, согласно данным табл. 9, параметры упаковки на кривой сосуществования фаз в пределе  $\gamma \rightarrow \infty$  соответствуют формуле (3.16).

Экспериментальные методы определения кривой плавления инертных газов при высоких давлениях используют метод "алмазной наковальни", когда содержащийся в алмазной ячейке инертный газ сжимается лазерным пучком, который, нагревая металлическую мишень, нагревает инертный газ внутри ячейки. Температура и давление измеряются в процессе нагревания, и температура плавления определяется по изменению оптических свойств сжатого инертного газа. Этот метод пригоден при давлениях вплоть до 100 ГПа, что на два порядка выше, чем для классических методов сжатия газа (например, [157–160] в случае аргона).

Даже при самых высоких давлениях, доступных для данного метода, кинетическая энергия атомов на кривой плавления мала по сравнению с энергией электронного возбуждения или ионизационным потенциалом атомов. Поэтому тепловое возбуждение и ионизация рассматриваемых сжатых инертных газов не влияют на фазовый переход в этих системах. При очень высоких давлениях сжатие инертных газов создает сильное перекрытие волновых функций валентных электронов, что индуцирует переход от диэлектрического к металлическому состоянию сжатых инертных газов. Этот эффект рано наступает для ксенона, у которого переход к металлической проводимости ожидается при давлениях 130–150 ГПа [120–122]. Реально этот переход происходит в широкой области давлений, которая зависит от температуры. Более того, можно ожидать, что изменения наклона кривой плавления  $T(p)$  для ксенона при давлениях свыше 15 ГПа и для криптона при давлениях свыше 25 ГПа также могут быть связаны с этим эффектом.

Чтобы выяснить влияние металлизации при высоких давлениях на поведение кривой плавления, рассмотрим



**Рис. 6.** Кривая плавления конденсированного аргона. Эксперимент: темные ромбы, квадраты и кресты, соединенные сплошной кривой [123, 161, 162]. Темный кружок относится к тройной точке, ее производная дается формулой (3.19). Светлые кружки отвечают расчету по данным табл. 9 на основе потенциала взаимодействия (2.21) с параметрами, приведенными в табл. 7.

кривую плавления сжатого аргона (рис. 6). Этот рисунок основан на экспериментальных данных [123, 161, 162], которые могут быть аппроксимированы следующим выражением для кривой плавления аргона:

$$\frac{dp}{dT} = 4 + a \left[ \left( \frac{T}{T_{tr}} \right)^k - 1 \right]. \quad (3.19)$$

В этой формуле производная  $dp/dT$  дается в МПа  $K^{-1}$ ,  $T_{tr} = 83,8 K$  — температура тройной точки аргона. Эта производная равна  $4 MПа K^{-1}$  при температуре  $T_{tr}$ , как это следует из уравнений Клапейрона–Клаузиуса и Симона для аргона [94]; параметры формулы (3.19) равны:  $a = 2,1$ ,  $k = 0,78$ . Как видно, производная меняется на порядок величины (от 4 до  $37 MПа K^{-1}$ ) по мере того как температура изменяется от  $T_{tr}$  до  $3400 K$ . На рисунке 6 приведена также кривая плавления при высоких давлениях, построенная на основе данных табл. 9. Как видно, она проходит немного выше и близко к кривой, аппроксимирующей экспериментальные результаты.

Проанализируем поведение сжатых инертных газов в области давлений, где их можно рассматривать как систему независимых атомов. Очевидно, предельное значение давления определяется атомной структурой и отвечает давлению, ниже которого возбужденными состояниями атома можно пренебречь. Реально при высоких давлениях полосы электронной энергии для основного и возбужденного состояния сближаются, и когда расстояние между ними становится малым, возникает металлическая проводимость, так что становятся важными электронные процессы, а рассматриваемый характер взаимодействия атомов нарушается. Для ксенона этот переход к металлической проводимости ожидается при давлениях  $130–150 GPa$  [120–122], для других инертных газов этот предел выше. Рассматриваемый анализ справедлив при давлениях ниже этих предельных значений.

Таким образом, фазовый переход для макроскопического ансамбля отталкивающихся атомов подобен фазо-

вому переходу для ансамбля связанных атомов и представляет собой переход порядок–беспорядок или твердое тело–жидкость. Однако в противоположность этому фазовый переход для макроскопической системы отталкивающихся атомов происходит между двумя хаотичными (в среднем) распределениями атомов, хотя более плотное состояние соответствует распределению порядка между близко расположенными атомами. Кроме того, экспериментальные данные и компьютерное моделирование подтверждают концепцию Стишова [156], что кривая плавления на фазовой диаграмме температура–давление для макроскопического ансамбля отталкивающихся атомов не заканчивается критической точкой, но продолжается в область более высоких давлений и температур.

## 4. Конфигурационное возбуждение кластеров с парным взаимодействием атомов

### 4.1. Особенности конфигурационного возбуждения кластеров

Для рассматриваемого ансамбля взаимодействующих атомов кинетическая энергия отдельного атома мала по сравнению с энергией возбуждения атомов. Тогда динамику кластера можно рассматривать как эволюцию точки на поверхности потенциальной энергии кластера в фазовом пространстве атомных координат. Поверхность потенциальной энергии кластера состоит из большого числа локальных минимумов, разделенных потенциальными барьерами; число локальных минимумов резко увеличивается с ростом кластера [11, 12, 14–16]. Следовательно, можно описать эволюцию кластера в виде переходов между соседними локальными минимумами, что отвечает динамике седловых точек [10, 13, 18, 20]. При таком описании кластер остается вблизи данного локального минимума достаточно долго, поскольку средняя кинетическая энергия атомов, взаимодействие которых определяет данный локальный минимум поверхности потенциальной энергии, ниже высоты потенциального барьера, разделяющего соседние локальные минимумы. Характеризуя конфигурационное состояние кластера соответствующим локальным минимумом поверхности потенциальной энергии, вблизи которого кластер находится относительно долго по сравнению с характерным периодом осцилляций около этого минимума, считаем конфигурационное возбуждение кластера независимым от кинетической энергии атомов. Другими словами, можно разделить конфигурационное и колебательное возбуждения, рассматривая их как независимые степени свободы ансамбля взаимодействующих атомов.

Это является основой последующего описания кластера — системы конечного числа взаимодействующих атомов. При описании эволюции кластера мы делим возбуждения кластера на конфигурационную и колебательную части, считая эти части независимыми. Далее, упрощая описание конфигурационного возбуждения, введем пустоту как элементарное конфигурационное возбуждение, так что любое конфигурационное возбуждение состоит из одной или многих пустот. Тогда параметры фазового перехода и свойства кластера выражаются через параметры образующихся пустот. Тем самым нашей задачей является определение пара-

метров пустот и нахождение связи между параметрами фазового перехода кластера и параметрами пустот.

Считая движение атомов кластера классическим, представим энергию  $E$  кластера, содержащего  $n$  атомов, в виде

$$E = U + K = \sum_{i,j} u(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{m}{2} \sum_i \left( \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2. \quad (4.1)$$

Здесь  $U$  — полная потенциальная энергия,  $K$  — полная кинетическая энергия атомов,  $u(\mathbf{r}_{ij})$  — потенциал взаимодействия двух атомов при расстоянии между ними  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , так что  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  — координаты атомов,  $m$  — масса атома. Эта формула является основой компьютерного моделирования кластеров. Рассмотрим свойства двух членов этой формулы, считая, что для колебаний атомов устанавливается термодинамическое равновесие, что обычно имеет место. Это позволяет ввести температуру  $T$ , рассматривая движение атомов как комбинацию гармонических осцилляций. В частности, в пределе высоких температур, когда кинетическая энергия атома значительно превышает энергию колебательного возбуждения (или температуру Дебая), справедлив закон Дюлонга и Пти, согласно которому

$$K = \frac{(3n - 6) T}{2}. \quad (4.2)$$

В данное выражение включены колебательные степени свободы для кластера как системы связанных атомов. Рассматривая большие кластеры ( $n \gg 1$ ), получаем, что глобальный минимум потенциальной энергии соответствует основному состоянию системы и реализуется при нулевой температуре. Переходы из глобального минимума на другие локальные минимумы поверхности потенциальной энергии, отвечающие конфигурационному возбуждению кластера, определяют фазовый переход.

Анализируя динамику атомов в кластере, мы рассмотрим сначала компьютерное моделирование кластера, содержащего 13 атомов, с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса между ними [8]. Сам кластер является микроканоническим ансамблем связанных атомов [4], т.е. кластер изолирован и его полная энергия сохраняется в процессе его эволюции. Имеется область температур и давлений, в которой усредненная по малым временам функция распределения кластера по полной кинетической энергии атомов имеет бимодальный вид, и результаты компьютерного моделирования [8] можно обработать в рамках модели динамического равновесия между двумя агрегатными состояниями. Практически это выполняется, и далее мы приведем результаты [33, 76, 165] обработки данных компьютерного моделирования. Структура основного состояния рассматриваемого кластера при нулевой температуре [166] и характер его конфигурационного возбуждения приведены на рис. 7. Простейшее конфигурационное возбуждение кластера состоит в переходе одного атома из оболочки, содержащей 12 атомов, на поверхность в полость, находящуюся между тремя поверхностными атомами, как показано на рис. 7б. Рассматриваемый переход, как и переходы в другие устойчивые положения на поверхности кластера, сопровождается преодолением энергетических барьеров. На рисунке 8 даны энергии возбужденных состояний при одноатомном переходе, а также величины барьеров,

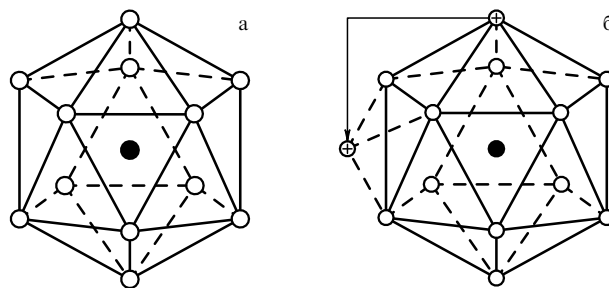


Рис. 7. Кластер, состоящий из 13 атомов и имеющий структуру икосаэдра: (а) в основном состоянии [166], (б) переход в конфигурационно возбужденное состояние.

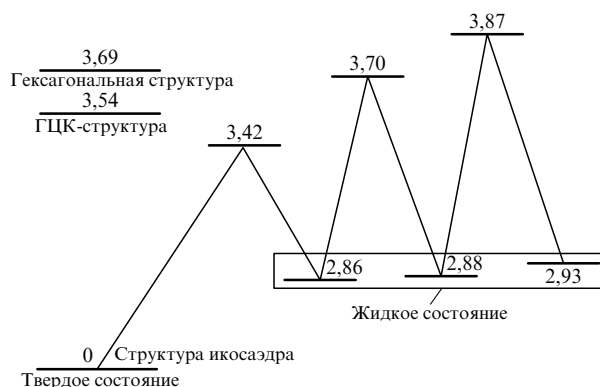


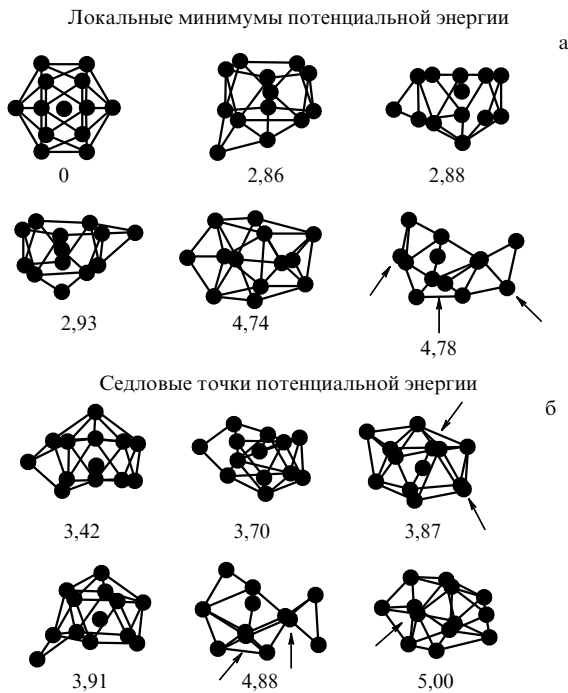
Рис. 8. Нижние конфигурационные состояния леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов, и характер их образования путем перехода через седловые точки [167]. Цифры вблизи уровней указывают энергии возбуждения, выраженные в единицах энергии разрыва одной связи  $D$ . Энергии основного состояния структур с плотной упаковкой взяты из [11]. Нижние возбужденные состояния кластеров объединяются в жидкое состояние при повышении температуры [8, 168–170].

которые атом должен преодолеть при переходе из одного устойчивого положения в соседнее [167]. Рост энергии атомов облегчает переходы между устойчивыми конфигурациями атомов, и относящиеся к жидкому состоянию кластера конфигурационные возбуждения связаны с переходом одного атома в соответствии с данными рис. 9.

Представим формулу (4.1) в виде

$$E = E_0 + E_{\text{ex}} = U'_{\text{sol}} + K_{\text{sol}} = \Delta E + U'_{\text{liq}} + K_{\text{liq}}, \quad (4.3)$$

где  $E_0$  — энергия связи атомов кластера для конфигурации основного состояния при нулевой температуре,  $E_{\text{ex}}$  — полная энергия возбуждения кластера,  $K_{\text{sol}}$  и  $K_{\text{liq}}$  — полные кинетические энергии атомов для твердого и жидкого состояний кластера,  $U'_{\text{sol}}, U'_{\text{liq}}$  — средние потенциальные энергии кластера для данного агрегатного состояния,  $\Delta E$  — средняя энергия возбуждения для перехода из твердого в жидкое состояние. В рамках рассматриваемой концепции пустот мы объединяем близкие по энергии локальные минимумы поверхности потенциальной энергии в одно агрегатное состояние и считаем, что переходы между локальными минимумами этого агрегатного состояния более эффективны, чем переходы на локальные минимумы других агрегатных состояний. На рисунке 10 приводятся вероятности дан-



**Рис. 9.** Структуры нижних конфигурационных состояний леннарджонсовского кластера, содержащего 13 атомов [167], которые относятся к нижним локальным минимумам поверхности потенциальной энергии кластера (а) и структурам седловых точек этого кластера (б). Энергии возбуждения этих структур и энергии барьеров выражены через энергию разрыва одной связи. Стрелки указывают совпадение проекций двух и более атомов.

ной полной кинетической энергии атомов для леннарджонсовского кластера, содержащего 13 атомов [8].

Бимодальный характер этого распределения свидетельствует о существовании двух агрегатных состояний, твердого и жидкого. При низких энергиях возбуждения кластера реализуется только твердое состояние, тогда как при высоких энергиях — только жидкое состояние. Осцилляции из-за колебаний атомов исключены из рассмотрения, что означает усреднение по времени, причем характерное время усреднения велико по сравнению с периодом колебаний атомов, но мало по сравнению с временем перехода между агрегатными состояниями. Последнее обстоятельство позволяет разделить агрегатные состояния. Для кластеров, содержащих от десятка до сотен атомов, время усреднения составляет десятки периодов колебаний атомов и позволяет разделить агрегатные состояния. Динамическое сосуществование фаз для переходных энергий возбуждения означает, что часть времени кластер проводит в одном агрегатном состоянии, оставшуюся часть времени — в другом. (В реальности возможно сосуществование более чем двух фаз [171, 172].)

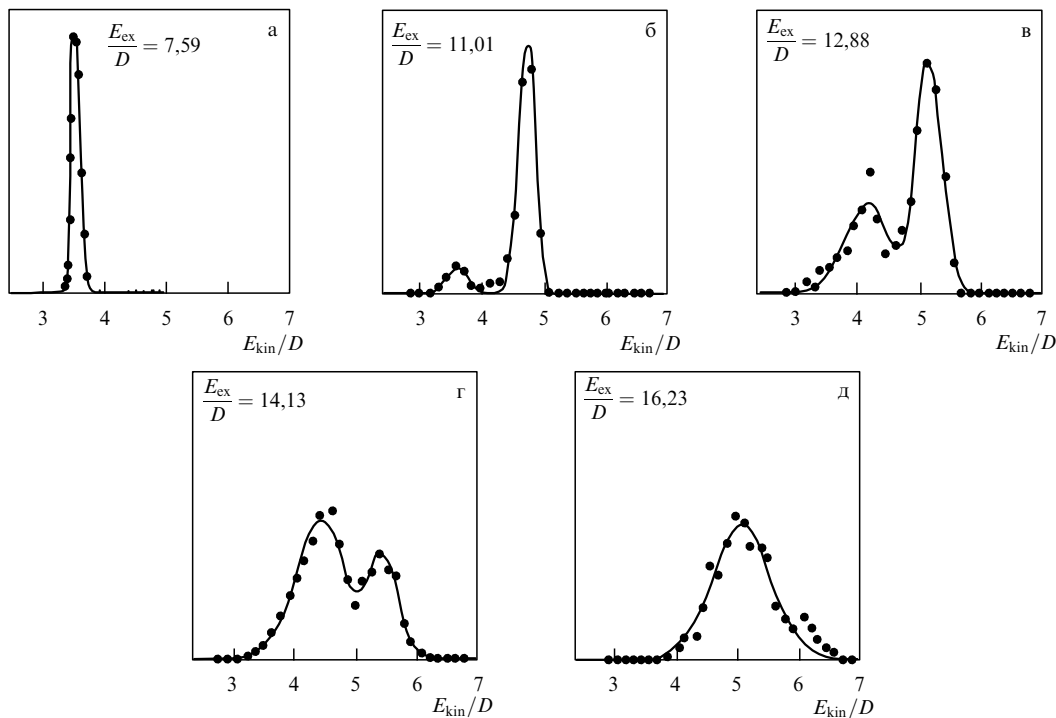
Введем температуру агрегатного состояния, модифицируя формулу (4.2),

$$T = \frac{2}{3n - 6} K = \frac{2K}{33}, \quad (4.4)$$

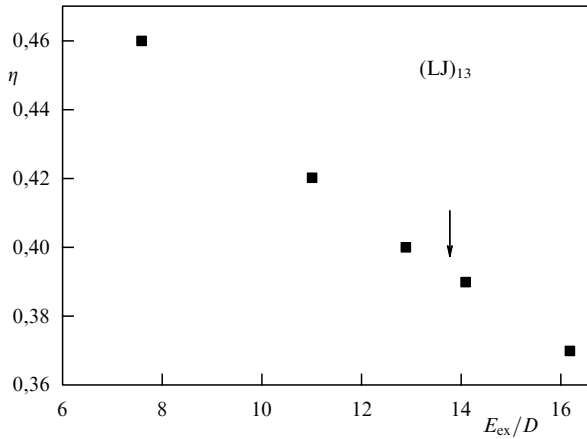
где  $n = 13$  — число атомов в кластере, и тепловая энергия предполагается большой, что позволяет считать атомы классическими. Относящаяся к кинетической энергии часть энергии  $\eta$  составляет

$$\eta_{\text{sol}} = \frac{K_{\text{sol}}}{E_{\text{ex}}}, \quad \eta_{\text{liq}} = \frac{K_{\text{liq}}}{E_{\text{ex}} - \Delta E}. \quad (4.5)$$

Если движение атомов является комбинацией движения гармонических осцилляторов, имеем  $\eta = 0,5$ . Ангармо-



**Рис. 10.** Функция распределения по полной кинетической энергии атомов для леннарджонсовского кластера, содержащего 13 атомов [8]. Область вблизи левого максимума отвечает твердому состоянию кластера, область в окрестности правого максимума — жидкому агрегатному состоянию.  $E_{\text{ex}}$  — энергия возбуждения кластера,  $E_{\text{kin}}$  — суммарная кинетическая энергия атомов кластера.



**Рис. 11.** Зависимость от энергии возбуждения части энергии атомов, относящейся к их кинетической энергии, в случае леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов. Эта величина одинакова для твердого и жидкого состояний кластера. Стрелка указывает энергию возбуждения, соответствующую фазовому переходу, где  $w_{sol} = w_{liq}$ .

низ колебаний ведет к уменьшению этой величины, т.е. параметр  $\eta(E_{ex})$  уменьшается с увеличением  $E_{ex}$ . На рисунке 11 приводится эта зависимость, полученная в [76] на основе компьютерного моделирования [8] для изолированного кластера, состоящего из 13 атомов. Отметим равенство  $\eta_{sol}(E_{ex}) = \eta_{liq}(E_{ex})$  в пределах точности расчетов, тогда как сама величина  $\eta$  имеет разные значения для твердого и жидкого состояний. При малых энергиях возбуждения, когда возбуждение может быть описано как комбинация гармонических осцилляторов, она равна  $\eta(E_{ex} = 0) = 0,5$  и монотонно уменьшается с ростом энергии возбуждения в силу возрастания роли ангармонизма. Поэтому параметр  $\eta$  характеризует влияние ангармонизма на атомное движение в возбужденном кластере.

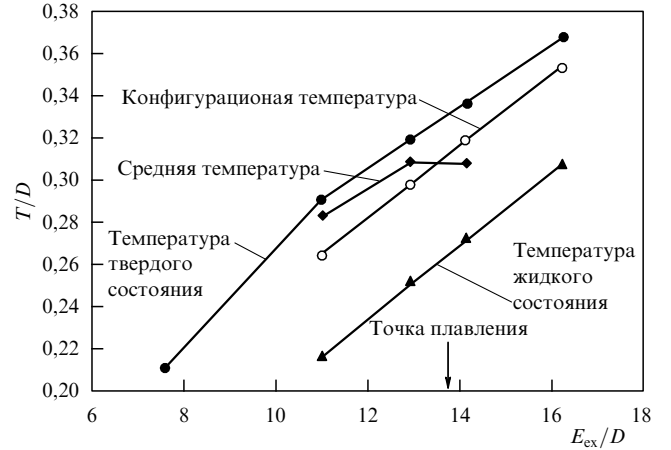
Из этих данных имеем для энергии возбуждения жидкого состояния кластера в области плавления

$$\Delta E = \frac{K_{sol} - K_{liq}}{\eta(E_{ex})} = E_{ex} \left( 1 - \frac{K_{liq}}{K_{sol}} \right) = 2,49 \pm 0,05. \quad (4.6)$$

Отсюда следует, что скачок энтропии  $\Delta S_m$  при температуре плавления  $T_m = 0,29D$  равен  $\Delta S_m = 8,6 \pm 0,2$ . Рисунок 12 показывает, как температуры атомов для твердого и жидкого состояний леннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов, зависят от энергии возбуждения. Эти данные получены на основе формулы (4.4) и результатов [8] компьютерного моделирования этого кластера. Эффективная температура кластера по отношению к конфигурационному возбуждению  $T_{con}$  следует из равновесия между твердым и жидким состояниями кластера в соответствии с формулой

$$\frac{w_{liq}}{w_{sol}} = \exp \left( - \frac{\Delta F}{T_{con}} \right) = \exp \left( - \frac{\Delta E}{T_{con}} + \Delta S \right), \quad (4.7)$$

где  $w_{sol}$  и  $w_{liq}$  — вероятности нахождения кластера в твердом и жидком состояниях соответственно,  $\Delta F$  — скачок свободной энергии при плавлении. Из данных рис. 12 следует, что эффективная конфигурационная температура  $T_{con}$  стремится к температуре твердого состояния в пределе высоких температур.



**Рис. 12.** Поступательные температуры атомов для твердого и жидкого агрегатных состояний кластера, средняя поступательная температура в соответствии с формулой (5.21а), а также конфигурационная температура кластера  $T_{con}$  для леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов, которая следует из отношения  $w_{liq}/w_{sol}$  и определяется формулой (5.22).

#### 4.2. Приближение двух агрегатных состояний

Кластер как ансамбль связанных атомов имеет много конфигурационно возбужденных состояний. Удобно объединить их в группы с близкими энергиями возбуждения и считать эти группы агрегатными состояниями, если система может находиться в них с заметной вероятностью. В частности, таким способом мы получили твердое и жидкое агрегатные состояния леннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов (см. рис. 10). На этом основании можно предположить, что кластер имеет только два агрегатных состояния, так что вероятность реализации других конфигурационных состояний мала.

Рассмотрим изотермический случай, когда кластер находится в термостате. Реально этого можно достигнуть, поместив его в заполненную гелием камеру с металлическими стенками, которые поддерживаются при заданной температуре (см., например, [173, 174]). За счет соударения атомов гелия со стенками и кластером температура кластера становится равной температуре стенок. Введем вероятность жидкого агрегатного состояния как [33, 76, 165]

$$w_{liq} = \frac{p}{1+p}, \quad p = \exp \left( - \frac{\Delta F}{T} \right) = \exp \left( \Delta S - \frac{\Delta E}{T} \right), \quad (4.8)$$

где  $T$  — температура кластера, совпадающая с температурой термостата,  $\Delta E$  — энергия конфигурационного возбуждения кластера,  $\Delta S$  — скачок энтропии при плавлении,  $\Delta F$  — изменение свободной энергии при плавлении для рассматриваемого случая, когда кластер является каноническим ансамблем связанных атомов. Параметры  $\Delta E$  и  $\Delta S$  определяют поведение теплоемкости кластера в области плавления. Основываясь на средних значениях кинетической энергии атомов, мы характеризуем каждое агрегатное состояние определенной потенциальной энергией, т.е. пренебрегаем ее уширением в результате флуктуаций.

Далее мы определим теплоемкость кластера при рассматриваемых условиях и выделим его резонансную

часть, связанную с фазовым переходом. Согласно формуле (4.3) имеем

$$E = \frac{K_{\text{sol}}}{\eta_{\text{sol}}} w_{\text{sol}} + \Delta E w_{\text{liq}} + \frac{K_{\text{liq}}}{\eta_{\text{liq}}} w_{\text{liq}},$$

и так как кластер находится в термостате, то  $K_{\text{sol}} = K_{\text{liq}}$ . Считая  $\eta_{\text{sol}} = \eta_{\text{liq}}$ , находим среднюю энергию кластера в соответствии с формулой (4.1)

$$E = \frac{K_{\text{sol}}}{\eta_{\text{sol}}} + \Delta E w_{\text{liq}} = \frac{K_{\text{sol}}}{\eta_{\text{sol}}} + \Delta E \frac{p}{1+p}. \quad (4.9)$$

Как видно, теплоемкость состоит из двух частей:

$$C = \frac{dE}{dT} = C_0 + \frac{d(\Delta E w_{\text{liq}})}{dT}, \quad (4.10)$$

где первое слагаемое равно

$$C_0 = \frac{d(K_{\text{sol}}/\eta_{\text{sol}})}{dT} = \frac{d(K_{\text{liq}}/\eta_{\text{liq}})}{dT}, \quad (4.11a)$$

и резонансная часть теплоемкости составляет [33, 165]

$$C_{\text{res}} = \frac{d(\Delta E w_{\text{liq}})}{dT} = \frac{\Delta E^2}{T^2} \frac{p}{(1+p)^2}. \quad (4.11b)$$

При этом мы считали, что энергия конфигурационного возбуждения  $\Delta E$  и скачок энтропии  $\Delta S$  не зависят от температуры перехода. Формула (4.10) дает максимум  $C_{\text{res}}^{\text{max}}$  при температуре плавления  $T_m$ , вводимой из соотношения  $p(T_m) = 1$ . Имеем

$$C_{\text{res}}^{\text{max}} = \frac{\Delta E^2}{4T_m^2} = \frac{\Delta S^2}{4}. \quad (4.12)$$

Введем температурную зависимость для скачка энтропии при плавлении кластера в виде [175]

$$\Delta S = \Delta S_0 + aT, \quad (4.13)$$

где  $\Delta S_0$  — скачок энтропии при нулевой температуре. Это дает при температуре плавления

$$a = \frac{\Delta S_m - \Delta S_0}{T_m}, \quad (4.14)$$

где  $\Delta S_m$  — скачок энтропии при температуре плавления. Подставляя это выражение в формулу (4.12), получим

$$C_{\text{res}}^{\text{max}} = \frac{\Delta S_m^2}{2} - \frac{1}{4} \Delta S_0 \Delta S_m. \quad (4.15)$$

Формула (4.15) может быть использована для определения  $\Delta S_m$  на основе других параметров, так что имеем [175]

$$\Delta S_m = \frac{\Delta S_0}{4} + \sqrt{\frac{\Delta S_0^2}{16} + 2C_{\text{res}}^{\text{max}}}. \quad (4.16)$$

Таким образом, мы разделяем скачок энтропии при фазовом переходе на две части, так что первая часть,  $\Delta S_0$ , связана с конфигурационным возбуждением кластера при нулевой температуре, а вторая часть,  $\Delta S_m - \Delta S_0$ ,

**Таблица 10.** Параметры плавления для кластеров и макроскопических систем.  $(LJ)_n$  — кластер, состоящий из  $n$  атомов с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса между ними;  $D$  — глубина потенциальной ямы

Параметр	$(LJ)_{13}$	$(LJ)_{55}$	Инертные газы
$T_m/D$	0,29	0,31	0,58
$\Delta E/D$	2,5	$16 \pm 1$	$0,98n$
$\Delta S_0$	5,2	$31 \pm 2$	$0,73n$
$\Delta S_m$	8,6	$48 \pm 4$	$1,68n$
$\Delta S_0/\Delta S_m, \%$	60	$65 \pm 10$	44

определяется разностью энтропий для двух агрегатных состояний благодаря тепловому движению атомов. Формула (4.16) учитывает оба этих вклада при температуре плавления.

Используя компьютерное моделирование кластера, можно определить скачки энтропии при нулевой температуре  $\Delta S_0$  и температуре плавления  $\Delta S_m$ . Их значения для рассматриваемых кластеров даны в табл. 10. Статистический вес конфигурационного возбуждения кластера, состоящего из 13 атомов и имеющего структуру икосаэдра (рис. 7а [166]) равен  $g_0 = 12 \times 15$ , где первый сомножитель соответствует числу поверхностных атомов кластера, а второй — числу положений переходящего атома на поверхности, если он не граничит с окружающей вакансией. Соответственно скачок энтропии для этого перехода равен  $\Delta S_0 = \ln g_0 = 5,2$ . Отметим, что вклад теплового движения атомов  $\Delta S - \Delta S_0$  в полную энтропию перехода  $\Delta S$  увеличивается с ростом температуры, как и ангармоничность колебаний атомов в соответствии с рис. 11. Очевидно, ангармоничность колебаний атомов также дает вклад в скачок энтропии.

В приближении двух агрегатных состояний [165] выражение для полной статистической суммы кластера, как изолированного (при постоянной энергии), так и в изотермическом случае (при постоянной температуре) имеет вид

$$Z = Z_{\text{sol}} + Z_{\text{liq}}, \quad (4.17)$$

где  $Z_{\text{sol}}$ ,  $Z_{\text{liq}}$  — статистические суммы кластера для твердого и жидкого состояний соответственно. Это означает, что вероятность реализации промежуточных конфигурационно возбужденных состояний, не принадлежащих ни к твердому, ни к жидкому агрегатному состоянию, мала. Вводя

$$p = \frac{Z_{\text{liq}}}{Z_{\text{sol}}}, \quad (4.18)$$

получим формулу (4.8) для вероятностей  $w_{\text{sol}}$ ,  $w_{\text{liq}}$  нахождения кластера в соответствующем агрегатном состоянии [165] в виде

$$w_{\text{sol}} = \frac{1}{1+p}, \quad w_{\text{liq}} = \frac{p}{1+p}. \quad (4.19)$$

Из термодинамического соотношения имеем

$$\begin{aligned} p &= \exp \left[ -\frac{\Delta E}{T_{\text{con}}} + S_{\text{liq}}(T_{\text{liq}}) - S_{\text{sol}}(T_{\text{sol}}) \right] = \\ &= \exp \left[ -\frac{\Delta E}{T_{\text{con}}} + \Delta S \right], \end{aligned} \quad (4.20)$$



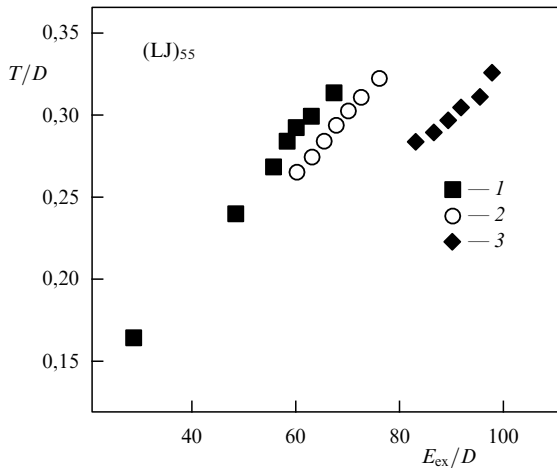


Рис. 13. Калорические кривые для леннард-джонсовского кластера, состоящего из 55 атомов [171, 172]: 1 — твердый кластер, 2 — твердая внутренняя оболочка и жидкая внешняя оболочка, 3 — жидкий кластер.

где  $S_{sol}(T_{sol})$ ,  $S_{liq}(T_{liq})$  — энтропии твердого и жидкого состояний кластера при соответствующих температурах (считаем, что для каждого агрегатного состояния изолированного кластера поддерживается термодинамическое равновесие, однако температуры теплового движения атомов в твердом ( $T_{sol}$ ) и жидком ( $T_{liq}$ ) агрегатных состояниях разные).  $T_{con}$  — эффективная конфигурационная температура (рис. 13), которая характеризует скорости переходов между агрегатными состояниями,  $\Delta E$  и  $\Delta S$  — изменения указанных термодинамических параметров при фазовом переходе.

Хотя в кластерах сосуществование фаз имеет место в некотором интервале температур, а в макроскопической системе связанных атомов этот переход происходит резко, температура плавления определяется в обоих случаях одинаково как температура, при которой равны свободные энергии для обеих фаз. Согласно этому определению для температуры плавления  $T_m$  имеем

$$p(T_m) = 1, \quad (4.21)$$

и соответственно  $w_{sol} = w_{liq} = 1/2$  при такой конфигурационной температуре в рамках приближения двух агрегатных состояний. Эффективная температура конфигурационного возбуждения изолированного кластера стремится к  $T_{sol}$  при  $p \rightarrow 0$  ( $w_{sol} = 1$ ), а в другом предельном случае стремится к  $T_{liq}$  при  $p \rightarrow \infty$ , или  $w_{liq} = 1$  в соответствии с данными рис. 12. (Иногда удобно использовать для этой цели величину  $[w_{liq} - w_{sol}]/[w_{liq} + w_{sol}]$ , поскольку она изменяется между  $-1$  и  $+1$  [10, 171, 172].)

Отметим, что энергия конфигурационного возбуждения кластера  $\Delta E$  является разностью калорических кривых двух фаз при температуре плавления. Реально эта величина зависит от характера теплового возбуждения кластера. Например, для изолированного леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов, эта величина равна  $\Delta E = 2,5D$ , тогда как для этого кластера при изотермических условиях она составляет

$$\Delta E' = \Delta E + \frac{K_{liq}(T_m)}{\eta_{liq}(T_m)} - \frac{K_{sol}(T_m)}{\eta_{sol}(T_m)} = 3,7D, \quad (4.22)$$

так что сильная ангармоничность жидкого состояния, характеризующегося разной температурой теплового движения атомов при температуре плавления, изменяет эту величину почти на 50%. Таким образом, условия фазового перехода влияют на его параметры.

### 4.3. Пустоты в жидких кластерах

В отличие от конфигурационного возбуждения кластера, состоящего из 13 атомов, жидкое состояние которого соответствует образованию одной пустоты, создание жидкого состояния больших кластеров связано с образованием многих пустот. Поэтому агрегатное состояние таких кластеров является смесью состояний с возбуждением нескольких пустот. При анализе конфигурационного возбуждения больших кластеров мы используем результаты компьютерного моделирования кластеров и предполагаем существование только двух агрегатных состояний [33, 76, 165]; учитываем, что при динамическом сосуществовании фаз в кластерах [8, 168, 169, 170] в некотором температурном интервале часть времени кластер находится в одном агрегатном состоянии, а оставшуюся часть времени в другом. Кроме того, за время нахождения в каждом агрегатном состоянии успевает установиться колебательное равновесие [21], так что температура связанных атомов совпадает с температурой термостата для кластера, являющегося каноническим ансамблем атомов [4]. В этом случае вероятность нахождения кластера в жидком состоянии  $w_{liq}$  дается формулой (4.8) [33, 165, 76].

Рассмотрим конфигурационное возбуждение леннард-джонсовского кластера  $(LJ)_{55}$ , состоящего из 55 атомов. В отличие от кластера, содержащего 13 атомов, при конфигурационном возбуждении может образоваться несколько пустот, причем энергия возбуждения дополнительной пустоты относительно невелика. Кроме того, большие кластеры могут иметь несколько агрегатных состояний, что демонстрируется на рис. 13 для кластера  $(LJ)_{55}$ , содержащего 42 атома на внешней оболочке, 12 атомов на внутренней оболочке и один центральный атом. В этом случае имеются три агрегатных состояния, так что в нижнем агрегатном состоянии обе оболочки находятся в твердом состоянии, второе агрегатное состояние характеризуется жидкой внешней оболочкой и твердой внутренней, а в третьем агрегатном состоянии обе оболочки жидкие.

Анализируя параметры данного кластера на основе компьютерных вычислений, определим сначала энергию возбуждения поверхностного атома, рассматривая возбуждение как переход атома на поверхность вдали от образуемой вакансии, что позволяет пренебречь взаимодействием атома с вакансией. Тогда энергия возбуждения атома составляет [76]  $\Delta \epsilon = \epsilon_{56} - \epsilon_{55}$ , где  $\epsilon_{55}$  и  $\epsilon_{56}$  — полные энергии связи атомов для кластеров, содержащих соответственно 55 и 56 атомов. Согласно расчету энергий основного состояния этих кластеров [88] имеем при нулевой температуре  $\Delta \epsilon = 2,64D$ . Прямые расчеты возбуждения этого кластера [177] дают для минимальной энергии возбуждения кластера значение  $2,63D$ . Тем самым возбужденный атом находится далеко от созданной его переходом вакансии. Согласно компьютерному моделированию [172, 178, 187] имеем следующие значения параметров для кластера  $(LJ)_{55}$ :  $\Delta E = 14 - 17$ ,  $T_m = 0,30D$ ,  $C_{res}^{max} = 600 - 700$  (энергии выражены в единицах энергии разрыва одной связи).

Это дает

$$\Delta S_m = \frac{\Delta E}{T_m} = 52 \pm 5, \quad (4.23)$$

и число атомов, переходящих на поверхность (т.е. число образуемых пустот), для данного кластера равно

$$v \geq \frac{\Delta E}{\Delta \varepsilon} \approx 5. \quad (4.24)$$

Выразим энергию возбуждения  $\Delta E$  для конфигурационно возбужденного леннард-джонсовского кластера, состоящего из 55 атомов и имеющего в основном состоянии структуру икосаэдра, через энергию образования пустоты  $\Delta \varepsilon$  как  $\Delta E = v\Delta \varepsilon$ , где  $v$  — число образованных пустот. Данные компьютерного моделирования [172, 178] дают для скачка энтропии при нулевой температуре значение  $\Delta S_0$  отдельно для каждого числа образованных пустот, которое составляет  $v = 5-7$ . Предполагая, что атомы переходят не только из вершин икосаэдра, но также и из его ребер, пренебрежем разностью энергий возбуждения атомов из вершины и из ребер, причем считаем, что конечные положения переходящих атомов находятся далеко от их первоначальных позиций. Образующаяся вакансия на ребре икосаэдра имеет 6 соседних атомов, а число соседей для вершинной вакансии равно 5. Поэтому  $v \times (5-6)$  позиций на поверхности кластера из полного числа позиций на поверхности кластера, равного 80, не могут быть заняты переходящими атомами, если их число равно  $v$ . Атомы, находящиеся на поверхности кластера, более мобильны, чем атомы на внешней оболочке, поэтому их называют "поплавками" [171, 172, 178]. По этой причине каждый из них обладает большей энтропией, чем когда он находится на внешней оболочке, и скачок энтропии при конфигурационном возбуждении составляет

$$\Delta S_0 = \ln C_m^v C_{42}^v,$$

где

$$m = 80 - v \times (5-6)$$

— число позиций для "поплавков" на поверхности кластера, если они не граничат с образованными вакансиями. Отсюда следует  $\Delta S_0 = 28,2-28,7$  для  $v = 5$ ,  $\Delta S_0 = 31,2-32,0$  для  $v = 6$  и  $\Delta S_0 = 31,6-33,0$  для  $v = 7$ . Тогда для среднего значения скачка энтропии имеем

$$\Delta S_0 = 31 \pm 2; \quad (4.25)$$

для скачка энтропии при температуре плавления формула (4.16) дает

$$\Delta S_m = 45 \pm 2. \quad (4.26)$$

На основе формул (4.23) и (4.26) имеем для среднего скачка энтропии при температуре плавления  $\Delta S_m = 48 \pm 4$ ; это значение дается в табл. 10. Из данных табл. 10 следует, что вклад в энтропию за счет теплового движения атомов почти одинаков для кластеров, состоящих из 13 и 55 атомов. Таким образом, согласно проведенному анализу скачок энтропии при нулевой температуре и температуре плавления разный; этот факт учитывается в табл. 10.

Рассматривая пустоту как вакансию после релаксации, получаем, что при нулевой температуре пустота эквивалентна вакансии, если пренебречь взаимодействием атома с вакансией. Реальные параметры пустот учитывают это взаимодействие и соответственно влияние теплового движения атомов на конфигурационное возбуждение. Очевидно, что разделение конфигурационного и теплового возбуждений справедливо при не очень высоких температурах и лучше работает для кластеров с замкнутыми оболочками, такими, как состоящие из 7, 13, 19, 55 и 147 атомов. В этом случае имеется область температур и давлений с бимодальным видом функции распределения кластера по полной кинетической энергии его атомов [8, 179] в случае изолированного кластера (см. рис. 10), что соответствует существованию двух агрегатных состояний. Это позволяет использовать приближение двух агрегатных состояний [165], которые являются аналогом твердого и жидкого агрегатных состояний для макроскопической системы. Реально может существовать несколько типов агрегатных состояний [171, 172], соответствующих возбуждению разных оболочек кластера (см. рис. 13).

Далее, для кластеров с незаполненной внешней оболочкой термодинамически стабильные конфигурационно возбужденные состояния могут отсутствовать, как это имеет место, в частности, для леннард-джонсовских кластеров, содержащих 8 и 14 атомов [179], когда малый скачок энтропии разделяет их конфигурационные состояния. Тем самым реальное поведение конфигурационных возбуждений в кластерах с парным взаимодействием атомов может быть более сложным, чем это описывается в рамках концепции пустот и приближения двух агрегатных состояний. Тем не менее такая модель полезна для понимания и описания кластеров с парным взаимодействием атомов.

Таким образом, проведенный анализ основан на средних значениях параметров пустот для кластеров, содержащих 13 и 55 атомов и имеющих заполненные оболочки. Из этого анализа следует, что хотя конфигурационное и тепловое возбуждения атомов разделены, тепловое движение атомов дает вклад в скачок энтропии при плавлении кластеров.

#### 4.4. Пустоты в жидких инертных газах

Фазовый переход в кластерах более сложный, чем в макроскопических системах, и калорические кривые, представляющие собой температурную зависимость внутренних энергий кластера, позволяют выделить несколько фазовых переходов, относящихся к плавлению разных атомных оболочек кластера (см., например, представленные на рис. 13 калорические кривые леннард-джонсовского кластера, содержащего 55 атомов). По мере роста кластера, когда он превращается в макроскопическую систему атомов, сохраняются два типа конфигурационных возбуждений, относящихся к переходу внутренних и поверхностных атомов. Рассматривая плавление макроскопических систем, мы ограничиваемся фазовым переходом с участием внутренних атомов, т.е. конфигурационно возбужденные состояния следуют из возбуждения внутренних пустот [25]. Далее мы используем эту концепцию и определим параметры внутренних пустот.

Рассматривая природу элементарных конфигурационных возбуждений макроскопического ансамбля свя-

занных атомов, возьмем в качестве такого ансамбля большой кластер, поверхность которого содержит относительно небольшое число атомов, так что далее мы пренебрежем поверхностными эффектами. Глобальный минимум поверхности потенциальной энергии этого кластера отвечает кристаллической структуре кластера, а нижние конфигурационно возбужденные состояния связаны с образованием внутренних вакансий, так что атомы переходят на поверхность кластера, а внутри него образуются дырки. При этом любое конфигурационное возбуждение кластера ведет к увеличению его объема. При достаточно сильном конфигурационном возбуждении, когда соседние вакансии граничат, кристаллическая структура теряется, а элементарные конфигурационные возбуждения могут быть представлены в виде пустот [25]. В отличие от вакансии отдельная пустота меняет свою форму и размер со временем, так что в рассмотрении будут использованы только усредненные по времени параметры пустот. Тем самым, рассматривая пустоту как развитую вакансию и используя реальные параметры конденсированных инертных газов, можно определить параметры средней пустоты [32, 34, 35].

Используя для конденсированных инертных газов законы подобия, которые связывают их параметры с параметрами парного потенциала взаимодействия атомов (см. раздел 2.5), получаем, в частности, для приведенного давления в тройной точке [33, 94] величину  $(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ . В силу малости этой величины далее мы пренебрежем влиянием давления. Это означает, что термодинамические параметры кластера, в частности, его свободная энергия, зависят только от одного параметра, в качестве которого можно использовать энтропию или же число внутренних пустот  $v$ . В частности, на рис. 14 дается зависимость от числа пустот для статистической суммы кластера, содержащего  $n$  связанных атомов.

Таким образом, рассматривая конфигурационное возбуждение макроскопической системы связанных атомов как результат образования внутренних пустот, мы определяем число внутренних пустот как первоначально созданное число вакансий в кристаллической решетке макроскопического кластера, и релаксация такого кластера приводит к созданию рассматриваемого возбужденного состояния [32–35]. Число пустот характеризует степень конфигурационного возбуждения данной макроскопической системы связанных атомов, которое не

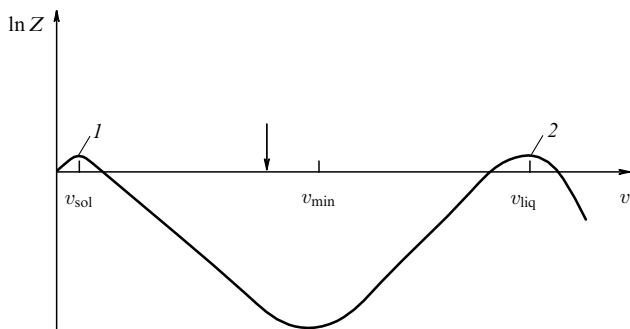


Рис. 14. Логарифм от статистической суммы атомов для макроскопического ансамбля связанных атомов с парным взаимодействием между ними как функция концентрации пустот [32].

находится в равновесии с тепловым движением или колебаниями атомов. Тем самым, чтобы приготовить конфигурационно возбужденное состояние макроскопической системы связанных атомов, содержащей  $n$  атомов и  $v$  пустот, из твердого кластера, состоящего из  $n + v$  атомов, удаляется  $v$  атомов. После релаксации эта система содержит  $n$  атомов и  $v$  пустот, причем размеры кластера достаточно велики, чтобы сохранить пустоты внутри в процессе релаксации. Создавая произвольное число пустот внутри кластера, мы нарушаем термодинамическое равновесие между конфигурационным и тепловым возбуждением кластера, и такие неравновесные состояния существуют в течение времени, малого по сравнению с временем диффузии пустот к поверхности кластера. При этом средние параметры отдельной пустоты зависят от степени конфигурационного возбуждения макроскопического кластера. Далее мы определим параметры отдельной пустоты для жидкого состояния инертных газов вблизи тройной точки на основе термодинамических параметров жидкого инертного газа. Дополнительная информация о параметрах индивидуальной пустоты следует из самого факта существования жидкого состояния как термодинамически устойчивого конфигурационно возбужденного состояния, что приводит к характерной зависимости статистической суммы кластера от числа пустот в соответствии с рис. 14.

В качестве средних параметров индивидуальной пустоты мы используем  $g_v$  — статистический вес пустоты и  $\varepsilon_v$  — среднюю энергию ее образования и далее определим эти параметры для жидкого состояния вблизи тройной точки [33–36]. Рассматривая конфигурационное возбуждение макроскопической системы, состоящей из  $n$  связанных атомов, как газ, содержащий  $v$  одинаковых пустот, имеем для статистической суммы этого конфигурационно возбужденного состояния

$$Z_v = C_{n+v}^v g_v^v \exp\left(-v \frac{\varepsilon_v}{T}\right). \quad (4.27)$$

Для макроскопического предела  $n \gg 1, v \gg 1$  получим

$$\begin{aligned} \ln Z_v &= n \ln\left(1 + \frac{v}{n}\right) + v \ln\left(1 + \frac{n}{v}\right) + v \ln g_v - v \frac{\varepsilon_v}{T} = \\ &= v \left(\Delta S_v - \frac{\varepsilon_v}{T}\right), \end{aligned} \quad (4.28a)$$

где

$$\Delta S_v = \frac{1}{x} \ln(1+x) + \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \ln g_v, \quad x = \frac{v}{n}. \quad (4.28b)$$

Удобно заменить это выражение следующим:

$$\Delta S_v = 1 + \ln \frac{g_v}{x}, \quad (4.29)$$

и такое упрощение ведет к ошибке менее 7%, если  $x \leq 1/3$ , что включает всю область перехода от твердого к жидкому состоянию. На основе этого получим для химического потенциала системы атомов

$$\mu(x) \equiv \frac{1}{n} \ln Z_v = x \left(1 + \ln \frac{g_v}{x} - \frac{\varepsilon_v}{T}\right). \quad (4.30)$$

Использованное упрощение привело к простому виду приведенной статистической суммы.

На основе этого получим для твердого (кристаллического) состояния системы ( $v \ll n$ ,  $g_v = 1$ ,  $\varepsilon_v = \varepsilon_{sol}$ )

$$\ln Z_v = v \left( 1 + \ln \frac{n}{v} - \frac{\varepsilon_{sol}}{T} \right), \quad (4.31a)$$

и условие минимума ведет к следующему числу пустот (вакансий) в твердом состоянии

$$\frac{v_{sol}}{n} = \exp \left( - \frac{\varepsilon_{sol}}{T} \right). \quad (4.31б)$$

Эта концентрация пустот равна [33–35]  $(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$  для твердых инертных газов вблизи тройной точки. Далее мы пренебрежем присутствием пустот (вакансий) в твердом состоянии.

В случае конфигурационно возбужденных состояний статистическая сумма газа пустот дается формулой, аналогичной (4.31a)

$$\ln Z_v = v \left( \Delta S_v - \frac{\varepsilon_v}{T} \right),$$

где  $\Delta S_v$  — энтропия индивидуальной пустоты. Для жидкого состояния используем соотношение

$$v\varepsilon_v = n\Delta H_{fus}, \quad (4.32)$$

где  $\Delta H_{fus}$  — энтальпия фазового перехода на один атом. Значения энергии образования отдельной пустоты даны в табл. 11. Поскольку зависимость величины  $\ln Z_v/v$  от числа пустот имеет специфический вид (см. рис. 14) с двумя максимумами, соответствующими твердой и жидкой фазам, это дает дополнительную информацию для определения параметров жидкого состояния.

Возьмем энергию образования индивидуальной пустоты в виде

$$\varepsilon_v = \varepsilon_0 - U \left( \frac{v}{n} \right), \quad \frac{U(x)}{\varepsilon_0} = \exp \left( - \frac{\alpha}{x} \right) - \exp \left( - \frac{k\alpha}{x} \right), \quad (4.33)$$

где  $\alpha$  и  $k$  — параметры. Параметры образования отдельной пустоты при переходе инертных газов из твердого состояния в жидкое приведены в табл. 11. При этом  $\varepsilon_0$  — энергия сублимации твердого состояния на атом вблизи тройной точки — соответствует параметру  $\varepsilon_{sol}$  в законе Клапейрона–Клаузиуса, представленному формулой (2.22). Значение этой величины дано в табл. 11 в скобках.

Уравнение в точке плавления  $\ln Z_v = 0$  или  $\mu(x_{liq}) = 0$ , где  $x_{liq}$  относится к жидкому состоянию, имеет вид

$$1 + \ln \frac{g(v_{liq})}{x_{liq}} - \frac{\Delta H_{fus}}{T_m x_{liq}} = 0, \quad x_{liq} = \frac{v_{liq}}{n}.$$

Решение этого уравнения существует при условии

$$g(v_{liq}) > g_{min} = \exp \left( \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} - 1 \right). \quad (4.34a)$$

Далее, из этого уравнения и определения энтальпии плавления  $\Delta H_{fus} = \varepsilon(v_{liq}) x_{liq}$  следует

$$g(v_{liq}) = \frac{\Delta H_{fus}}{\varepsilon_{liq}} \exp \left( \frac{\varepsilon_{liq}}{T_m} - 1 \right),$$

где  $\varepsilon_{liq} = \varepsilon(v_{liq})$  — энергия образования пустоты для жидкого состояния вблизи тройной точки. Поскольку  $g$  — монотонная функция от  $v_{liq}$ , и  $\varepsilon_{liq} < \varepsilon_0$ , отсюда следует

$$g(v_{liq}) < g_{max} = \frac{\Delta H_{fus}}{\varepsilon_0} \exp \left( \frac{\varepsilon_0}{T_m} - 1 \right). \quad (4.34б)$$

Таблица 11 содержит значения параметров  $g_{min}$  и  $g_{max}$ . Существенно, что жидкое состояние, т.е. конфигурационно возбужденное и термодинамически устойчивое состояние макроскопической системы связанных атомов, существует при условии, что статистический вес пустоты находится в определенных пределах. В частности, если статистический вес пустоты равен статистическому весу вакансий в твердом состоянии  $g = 1$ , стабильное жидкое состояние системы отсутствует. Поскольку статистический вес пустоты растет с увеличением температуры

**Таблица 11.** Приведенные параметры пустот для макроскопического ансамбля атомов инертных газов вблизи тройной точки [33–36]

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее значение
$T_m/D$	0,581	0,587	0,578	0,570	$0,579 \pm 0,007$
$\varepsilon_0/D$	6,1	6,5	6,7	6,7	$6,5 \pm 0,3$
$\Delta H_{fus}/D$	0,955	0,900	0,980	0,977	$0,976 \pm 0,017$
$g_{min}$	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0
$g_{max}$	1900	3700	4300	4100	$3500 \pm 1000$
$n/v_{liq}$	3,12	3,13	3,14	3,13	$3,13 \pm 0,01$
$\varepsilon(v_{liq})/D$	3,00	3,09	3,05	3,05	$3,05 \pm 0,04$
$\Delta S(v_{liq})$	5,16	5,26	5,28	5,35	$5,26 \pm 0,08$
$g(v_{liq})$	55	62	63	68	$62 \pm 5$
$a$	171	189	193	207	$190 \pm 15$
$g(v_{min})$	15	17	17	18	$17 \pm 1$
$U_{liq}/D$	3,1	3,4	3,6	3,6	$3,4 \pm 0,2$
$U_{liq}/\varepsilon_0$	0,51	0,52	0,54	0,54	$0,52 \pm 0,01$
$\Delta S(v_{min})$	6,19	6,32	6,32	6,38	$6,3 \pm 0,1$
$1 - T_m \Delta S(v_{min})/\varepsilon_0$	0,41	0,43	0,44	0,44	$0,44 \pm 0,02$
$\alpha$	0,165	0,159	0,151	0,151	$0,158 \pm 0,005$
$\alpha n/v_{liq}$	0,51	0,50	0,48	0,48	$0,49 \pm 0,02$
$k$	3,26	3,38	3,56	3,58	$3,44 \pm 0,15$

колебаний атомов, тепловое состояние макроскопической системы связанных атомов может играть роль в формировании жидкого состояния.

Отметим, что в точке плавления имеем одновременно

$$\mu(x_{\text{liq}}) = \mu'(x_{\text{liq}}) = 0. \quad (4.35)$$

Используя зависимость

$$g_v = 1 + a \frac{v}{n}, \quad (4.36)$$

получим из уравнения (4.35) в точке плавления

$$\frac{dU(x_{\text{liq}})}{dx} = 0, \quad (4.37a)$$

или

$$\frac{\alpha}{x_{\text{liq}}} = \frac{\ln k}{k-1}, \quad (4.37b)$$

причем  $g(v_{\text{liq}}) \gg 1$ . Отметим, что функция  $U(v/n)$  должна быть монотонной в соответствии с ее природой, так что из уравнения (4.37a) следует, что используемая модель справедлива только при  $v < v_{\text{liq}}$ . Еще одно уравнение вытекает из предположения, что минимум функции  $\ln Z_v$ , представленной на рис. 14, соответствует концентрации пустот, когда каждая пустота в среднем получает одного ближайшего соседа, т.е.  $x_{\text{min}} = 1/12$ . Тогда, пренебрегая вторым членом в уравнении (4.33) для  $U(x)$  и полагая  $g(x_{\text{min}}) \gg 1$ , или  $a \gg 12$ , получим уравнение (4.35)  $\mu'(x_{\text{min}}) = 0$  в виде

$$(1 + 12\alpha) \exp(-12\alpha) = 1 - \frac{(1 + \ln a)T_m}{\epsilon_0}.$$

Полученные путем решения данных уравнений параметры пустот для жидких инертных газов вблизи тройной точки приведены в табл. 11. Эти величины близки к полученным ранее [33–36] без использования упрощения (4.29).

Проанализируем полученные результаты под другим углом зрения. В соответствии с формулами (4.13), (4.14) представим энтропию фазового перехода твердое тело – жидкость в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_{\text{th}}, \quad (4.38a)$$

первое из которых учитывает сам факт образования внутренних пустот, а второе включает влияние на фазовый переход теплового движения атомов. По определению

$$\Delta S_0 = n \ln \left(1 + \frac{v}{n}\right) + v \ln \left(1 + \frac{n}{v}\right), \quad (4.38b)$$

и  $\Delta S_0/n = 0,73$  для полученных ранее параметров пустот в жидких инертных газах. Поскольку полный скачок энтропии при плавлении инертных газов равен  $\Delta S/n = 1,68$ , вклад теплового движения атомов в скачок энтропии составляет

$$\Delta S_{\text{th}} = 0,95.$$

Этот вклад обусловлен колебаниями атомов и составляет 56 % от полной энтропии. В результате плавления приходящийся на атом объем увеличивается, что ведет к увеличению амплитуды колебаний атомов и соответ-

ственно к росту энтропии. Если ограничиться только гармоническими колебаниями атомов, этот эффект вызывает уменьшение температуры Дебая  $\theta_D$  для этой системы атомов. Считая для простоты, что температура плавления превышает температуру Дебая, имеем следующее выражение для энтропии системы  $n$  связанных атомов [6]:

$$S_{\text{osc}} = 3n \ln \frac{T}{\theta_D} + 4n.$$

В рассматриваемом пределе, взяв  $\Delta S_{\text{th}} = S_{\text{osc}}$ , находим, что плавление должно уменьшить температуру Дебая примерно на 40 %. Сравнивая вклад плавления в полную энтропию для леннард-джонсовских кластеров и макроскопических ансамблей атомов инертных газов, находим, что этот вклад увеличивается по мере роста приведенной температуры системы. Действительно, по мере того как приведенная температура плавления изменяется от 0,3 для леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов, до 0,58 для макроскопических ансамблей атомов инертных газов, вклад колебаний атомов в скачок энтропии при плавлении изменяется соответственно от 40 % до 56 %. Эти величины включены в табл. 10.

#### 4.5. Определение агрегатного состояния и критерии плавления

В классической термодинамике фаза или агрегатное состояние макроскопической системы атомов определяется как однородное распределение атомов, находящихся в ограниченной области пространства. В рассмотренных выше терминах это означает, что возбужденное агрегатное состояние включает много пустот. Такое определение не всегда подходит для кластеров. В частности, жидкое состояние кластера, состоящего из 13 атомов, характеризуется одним элементарным конфигурационным возбуждением, причем различие между жидким и твердым состоянием кластера устанавливается на основе определенных двухчастичных корреляций в кластере (см., например, [7–9]).

Тем самым агрегатные состояния кластеров имеют свои особенности по сравнению с макроскопическими системами. Одна из них связана с динамическим сосуществованием различных фаз в кластерах [7–9, 167]; это означает, что часть времени система проводит в твердом состоянии, а другую часть времени — в жидком состоянии. Такое сосуществование частично является следствием малых характерных времен наблюдения для наночастиц по сравнению с временем перехода из одной фазы в другую. Многие, хотя и не все сорта кластеров допускают динамическое сосуществование фаз вблизи температуры плавления, которое подобно сосуществованию химических изомеров. Такое поведение означает, что различие между "фазой" и "компонентой" теряется, и правило Гиббса нарушается. Таким образом, применение классической термодинамики к кластерам требует осторожности; необходимо выяснять справедливость предположений, использованных для макроскопических частиц в применении к наночастицам. Чтобы объединить свойства кластеров и макроскопических систем в области фазового перехода, необходимо несколько изменить определение агрегатных состояний по сравнению с тем, которое дает классическая термодинамика для макроскопических систем. Агрегатное состояние кластера

следует ввести как группу конфигурационно возбужденных состояний кластера с близкими энергиями возбуждения.

Природа фазового перехода твердое тело – жидкость для кластеров с парным взаимодействием атомов связана с конфигурационным возбуждением кластера. Для анализа этого явления при реальных условиях удобно использовать критерий Линдемана [26], согласно которому фазовый переход наступает при температуре, когда относительная амплитуда колебаний атомов достигает определенной величины. Так, при плавлении макроскопической системы отношение амплитуды атомных осцилляций к расстоянию между ближайшими соседями составляет 0,10–0,15. С развитием численных методов моделирования динамики атомов в кластере были введены более точные критерии фазового перехода, использующие парные корреляции в позициях атомов. Соответствующая корреляционная функция использует параметр Эттерса – Каелберера [28–30] или параметр Берри [9, 31]. Эти параметры пропорциональны флуктуациям межатомного расстояния и дают более ясное понимание того, как твердое состояние отличается от жидкого и как происходит переход между ними в области их сосуществования.

Можно увидеть противоречие между природой фазового перехода и параметрами, характеризующими это явление. Действительно, суть плавления состоит в конфигурационном возбуждении и образовании пустот, которые его описывают, тогда как параметры, используемые для фазового перехода, в частности, параметр Линдемана, основаны на тепловом движении атомов.

Рассматриваемая концепция пустот для конфигурационного возбуждения данных систем, которая использует результаты компьютерного моделирования кластеров и параметры конденсированных инертных газов, показывает, что данное противоречие связано с характером изменения теплового движения атомов при плавлении и соответствующим вкладом теплового движения атомов в скачок энтропии при плавлении. Действительно, поскольку жидкое состояние является более рыхлым, тепловое движение атомов дает вклад в энтропию конфигурационного перехода в соответствии с формулой (4.13). В результате скачки энтропии  $\Delta S_0$  и  $\Delta S_m$  при нулевой температуре и температуре плавления различаются в соответствии с данными табл. 10. Это позволяет характеризовать фазовый переход также разностью  $\Delta S_m - \Delta S_0$ , которая определяется тепловым движением атомов. Таким образом, хотя идея критерия Линдемана и других критериев плавления не связана с природой фазового перехода, они отражают следствие этого явления. Поэтому рассматриваемые критерии плавления являются корректными.

Перейдем от описания фазового перехода как конфигурационного возбуждения кластеров к фазовому переходу в рамках классической термодинамики. При рассмотрении кластеров с парным взаимодействием атомов мы начнем со свойств поверхности потенциальной энергии кластера в многомерном пространстве атомных координат. Особенность поверхности потенциальной энергии кластера состоит в большом числе локальных минимумов, и эволюция кластера заключается в переходе между соседними локальными минимумами, причем, находясь вблизи каждого из них, кластер совершает много осцилляций и далее переходит на соседний ло-

кальный минимум. Таким способом мы отделяем атомные колебания от конфигурационного возбуждения, которое идентифицируется как определенный минимум потенциальной энергии кластера. На следующей стадии анализа, упрощая проблему, мы вводим пустоту как элементарное конфигурационное возбуждение и тем самым считаем все элементарные конфигурационные возбуждения одинаковыми. Такое предположение является более или менее справедливым, если пустоту рассматривать как результат релаксации вакансии. Тогда, основываясь на оболочечной модели кластера, можно ввести группы индивидуальных вакансий или группы идентичных пустот.

Конечно, взаимодействие между пустотами (или взаимодействие между атомами в конфигурационно возбужденном ансамбле атомов) нарушает такую картину, и соответственно описание конфигурационного возбуждения в виде независимых пустот является моделью. Однако при переходе от кластера к макроскопической системе, ограничиваясь только внутренними пустотами, получаем, что отдельные пустоты отвечают одному и тому же конфигурационному возбуждению, т.е. эти пустоты идентичны. На следующей стадии перехода к классической термодинамике будем считать, что жидкое состояние макроскопической системы связанных атомов отвечает образованию большого числа пустот в твердом агрегатном состоянии, что ведет к однородному распределению атомов в пространстве. Это соответствует определению фазы в классической термодинамике как однородного распределения атомов. К этому добавим, что жидкое состояние является термодинамически наиболее выгодным конфигурационным возбуждением и содержит оптимальное число пустот. Это означает, что оно относится к минимуму свободной энергии как функции числа пустот или же, для инертных газов, к максимуму статистической суммы в соответствии с рис. 14. Таким способом, двигаясь от динамического описания ансамбля связанных атомов, можно перейти к термодинамическому описанию, вводя по дороге дополнительные допущения. Этот путь показывает также, какие термодинамические параметры остаются полезными при описании наночастиц.

Таким образом, переход к классической термодинамике требует дополнительных предположений о свойствах ансамбля классических атомов. Вместе с тем это ведет к упрощениям и дает универсальное описание фазового перехода на основе термодинамических параметров. Возвращаясь к кластеру, мы видим, что некоторые термодинамические параметры могут быть использованы и в случае, когда классическая термодинамика принципиально неприменима. Действительно, использование энтропии кластера  $S$ , его внутренней энергии  $E$ , свободной энергии кластера  $F$  и некоторых других термодинамических параметров полезно при рассмотрении конфигурационного возбуждения кластера, хотя это и требует дополнительного анализа. В частности, мы использовали это выше в рамках приближения двух агрегатных состояний.

#### 4.6. Пустоты как элементарные конфигурационные возбуждения макроскопической атомной системы

По определению пустоты являются элементарными конфигурационными возбуждениями, и далее мы выясним строгость этого определения. Пустота была введена

как возмущенная вакансия кристаллической решетки. Действительно, стартуя от макроскопической кристаллической частицы, содержащей  $n + v$  атомов, мы удаляем из нее  $v$  атомов и получаем макроскопический кластер, содержащий  $n$  атомов и  $v$  вакансий. Считая число поверхностных атомов этого кластера относительно малым, получим, что практически все вакансии находятся внутри. Если соседние вакансии граничат, их взаимодействие ведет к сжатию кластера, и тогда вакансии трансформируются в пустоты. Конечно, параметры отдельной пустоты меняются во времени, и мы имеем дело с усредненными по времени параметрами пустот, которые одинаковы в среднем. Считаем число вакансий в начальном распределении атомов равным числу пустот после его релаксации, и поэтому в соответствии с характером релаксации средние параметры пустоты, такие, как энергия и энтропия ее образования, средний объем пустоты отличаются от этих параметров вакансии.

Рассмотрим данную проблему с других позиций. Важное свойство системы атомов с парным взаимодействием определяется тем, что основное электронное состояние атомной системы энергетически отделено от первого возбужденного состояния широкой щелью, и мы имеем дело только с основным электронным состоянием. Электронный терм основного состояния в пространстве координат атомов мы называем поверхностью потенциальной энергии. Соответственно эволюция рассматриваемой макроскопической системы атомов может быть представлена как движение вдоль поверхности потенциальной энергии в многомерном пространстве атомных координат. Свойство поверхности потенциальной энергии связано с большим числом локальных минимумов в этом пространстве (см., например, [19]). Система атомов проводит основное время в областях вблизи локальных минимумов, и малая часть этого времени тратится на переходы между соседними минимумами. Локальные минимумы поверхности потенциальной энергии характеризуют стабильные конфигурации атомов, и именно эти стабильные конфигурации атомов мы связываем с конфигурационным возбуждением системы, когда она содержит заданное число пустот.

Таким образом, число пустот как элементарных конфигурационных возбуждений связано с числом локальных минимумов поверхности потенциальной энергии. Проследим за этой связью. Пока число пустот  $v$  атомной системы очень мало по сравнению с числом атомов  $n$  (т.е. соседние вакансии не граничат), вакансии являются элементарными конфигурационными возбуждениями вместо пустот, и объем на один атом совпадает с объемом на одну пустоту. Соответственно любая перестановка атомов и пустот, когда они образуют кристаллическую решетку, ведет к стабильной конфигурации атомов. Другими словами, каждая конфигурация атомов и пустот отвечает своему локальному минимуму поверхности потенциальной энергии. При этом энергия конфигурационного возбуждения, как и изменение объема системы по сравнению с ее основным состоянием, пропорциональны числу вакансий  $v$ . Это же относится и к изменению энтропии при конфигурационном возбуждении системы атомов.

Релаксация атомной системы в случае, когда число пустот не очень мало, ведет к сжатию и переводит атомную систему к стабильной конфигурации атомов.

Считая, что каждое первоначально созданное распределение вакансий в кристаллической решетке дает свою конфигурацию атомов после релаксации, мы полагаем, что каждое начальное распределение атомов отвечает своему локальному минимуму поверхности потенциальной энергии. Отметим ближний порядок в распределении атомов в силу стабильности конфигурации атомов в каждом конечном состоянии. Таким образом, рассматривая пустоту как элементарное конфигурационное возбуждение, мы считаем пустоты независимыми, и каждый набор пустот отвечает определенному стабильному распределению атомов, т.е. определенному локальному минимуму поверхности потенциальной энергии. Это было использовано выше при нахождении параметров пустот для жидкого состояния инертных газов.

## 5. Термодинамика кластеров с парным взаимодействием атомов

### 5.1. Иерархия времен при релаксации атомов в кластерах

Проанализируем характер равновесия в кластере, опираясь на приближение двух агрегатных состояний [165], которое расширяет термодинамическую концепцию агрегатных состояний, перенося ее на кластеры. При этом будем рассматривать локальную стабильность и тепловое равновесие для двух агрегатных состояний: твердого и жидкого. Хотя кластер может иметь много агрегатных состояний, например, отвечающих плавлению разных оболочек [171, 172], используемая модель предполагает, что в заданной области параметров существенны только два агрегатных состояния. Характерное время установления равновесия между связанными атомами  $\tau_{eq}$  по порядку величины составляет

$$\tau_{eq} \sim \frac{1}{\omega_D}, \quad (5.1)$$

где  $\omega_D$  — частота Дебая, которая, грубо говоря, обратно пропорциональна периоду осцилляций атомов ( $\sim 10^{-14}$  с при комнатной температуре). Характерное время пребывания кластера в каждом агрегатном состоянии  $\tau_{ag}$  велико по сравнению с  $\tau_{eq}$ ,

$$\tau_{eq} \ll \tau_{ag}, \quad (5.2)$$

поскольку переходы между агрегатными состояниями требуют преодоления высокого энергетического барьера. Рассматривая кластер как микроканонический ансамбль атомов, мы пренебрегаем взаимодействием кластера с окружающим пространством, т.е.

$$\tau_{ag} \ll \tau_{th}, \quad (5.3)$$

где  $\tau_{th}$  — характерное время обмена энергией между кластером и окружением; в течение меньших времен кластер можно считать изолированным. Введем характерное время наблюдения кластера  $\tau$ , причем для изолированного кластера, являющегося микроканоническим ансамблем связанных атомов, имеем

$$\tau_{ag} \ll \tau \ll \tau_{th}. \quad (5.4)$$

Эта иерархия времен ведет к определенному поведению кластера. Действительно, за время порядка  $\tau_{eq}$

устанавливается тепловое равновесие для колебательного движения атомов, и тепловое движение атомов характеризуется определенной температурой [21]. В силу критерия (5.2) эта температура разная для двух агрегатных состояний изолированного кластера, и мы обозначаем ее как  $T_{\text{sol}}$  и  $T_{\text{liq}}$  соответственно для твердого и жидкого агрегатных состояний. В частности, в пределе Дюлонга–Пти, считая движение атомов комбинацией движений гармонических осцилляторов (параметр  $\eta$  в формуле (4.5) равен  $\eta = 1/2$ ), имеем для энергии кластера в соответствии с формулой (4.4)

$$E = (3n - 6) T_{\text{sol}} = \Delta E + (3n - 6) T_{\text{liq}}, \quad (5.5)$$

где  $n$  — число атомов в кластере,  $\Delta E$  — энергия фазового перехода; отсюда следует для изолированного кластера

$$\Delta T = T_{\text{sol}} - T_{\text{liq}} = \frac{\Delta E}{3n - 6}. \quad (5.6)$$

Наряду с указанными температурами можно ввести общую температуру кластера  $T$ , относящуюся к большим временам  $\sim \tau$ . Ее можно выразить через среднюю энергию отдельного атома кластера, если усреднение берется по времени  $\sim \tau$ , в течение которого кластер успевает много раз изменить свое агрегатное состояние.

## 5.2. Энтропия изолированного кластера вблизи фазового перехода

Рассмотрим изолированный кластер с парным взаимодействием атомов и выясним возможность использования термодинамики для его описания. Будем учитывать разделение конфигурационных и колебательных степеней свободы. Более того, возьмем за основу приближение двух агрегатных состояний, согласно которому реализуются только конфигурационные состояния кластера, относящиеся к твердому или жидкому агрегатному состоянию. Тем самым мы пренебрегаем остальными конфигурационными состояниями кластера в силу малой вероятности их реализации. При этих условиях кластер характеризуется двумя температурами,  $T_{\text{sol}}$  и  $T_{\text{liq}}$ , через которые могут быть выражены параметры кластера.

Начнем с определения энтропии кластера при рассматриваемых условиях, взяв за основу общее выражение для энтропии (например, [6])

$$S = -\langle \ln P \rangle = -\sum_i P_i \ln P_i, \quad (5.7)$$

где индекс  $i$  характеризует состояние кластера и  $P_i$  — вероятность нахождения кластера в этом состоянии ( $\sum_i P_i = 1$ ). Считая, что конфигурационные и колебательные степени свободы разделяются, имеем

$$P_j = w_{\text{sol}} X_j, \quad P_k = w_{\text{liq}} Y_k, \quad (5.8)$$

где вероятности нахождения кластера в твердом ( $w_{\text{sol}}$ ) и жидком ( $w_{\text{liq}}$ ) агрегатных состояниях даются формулами (4.8), (4.19),  $X_j$  — вероятность  $j$ -го колебательного состояния для твердого агрегатного состояния и  $Y_k$  — вероятность  $k$ -го колебательного состояния, когда кластер находится в жидком агрегатном состоянии. Условие нормировки для вероятностей дает

$$w_{\text{sol}} + w_{\text{liq}} = 1, \quad \sum_j X_j = \sum_k Y_k = 1. \quad (5.9)$$

Подставляя (5.8) в (5.7), получим для энтропии кластера с двумя агрегатными состояниями [175]

$$\begin{aligned} S &= -w_{\text{sol}} \sum_j X_j \ln(w_{\text{sol}} X_j) - w_{\text{liq}} \sum_k Y_k \ln(w_{\text{liq}} Y_k) = \\ &= w_{\text{sol}} S_{\text{sol}} + w_{\text{liq}} S_{\text{liq}} + S_{\text{ph}}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

где

$$S_{\text{sol}} = -\sum_j X_j \ln X_j, \quad S_{\text{liq}} = -\sum_k Y_k \ln Y_k \quad (5.11a)$$

— энтропии соответствующих агрегатных состояний, и энтропия за счет конфигурационного возбуждения равна

$$\begin{aligned} S_{\text{ph}} &= -\sum_i x_i \ln x_i = -w_{\text{sol}} \ln w_{\text{sol}} - w_{\text{liq}} \ln w_{\text{liq}} = \\ &= \ln(1 + p) - \frac{p}{1 + p} \ln p. \end{aligned} \quad (5.11b)$$

Здесь  $x_i$  — вероятность нахождения кластера в данном агрегатном состоянии, которая дается формулами (4.19). Отметим, что это выражение справедливо для равновесия в течение долгого времени, когда за время наблюдения кластер много раз меняет агрегатное состояние. Таким образом, выражения (5.11) для энтропии кластера являются суммой слагаемых, соответствующих твердому и жидкому агрегатным состояниям, а также слагаемого, учитывающего конфигурационное возбуждение кластера.

Разделим изменение энтропии на две части,  $dS = dS_{\text{th}} + dS_{\text{con}}$ , так что первая часть связана с колебаниями атомов, вторая отвечает фазовому переходу. Имеем [175]

$$dS_{\text{th}} = w_{\text{sol}} dS_{\text{sol}} + w_{\text{liq}} dS_{\text{liq}}, \quad (5.12a)$$

$$\begin{aligned} dS_{\text{con}} &= dS_{\text{ph}} + S_{\text{sol}} dw_{\text{sol}} + S_{\text{liq}} dw_{\text{liq}} = \\ &= \ln \frac{w_{\text{sol}}}{w_{\text{liq}}} dw_{\text{liq}} + \Delta S dw_{\text{liq}}. \end{aligned} \quad (5.12b)$$

Было учтено, что  $w_{\text{liq}} + w_{\text{sol}} = 1$  или  $dw_{\text{liq}} + dw_{\text{sol}} = 0$ ;  $\Delta S = S_{\text{liq}} - S_{\text{sol}}$  — скачок энтропии в результате фазового перехода. Величина  $dS_{\text{con}}$  не зависит от теплового движения атомов, тогда как величина  $dS_{\text{th}}$  определяется именно этими степенями свободы. Таким образом, фазовый переход дает дополнительный вклад в энтропию и ее вариацию.

## 5.3. Температура изолированного кластера вблизи фазового перехода

Так как тепловое движение кластера отделяется от его конфигурационного состояния, внутренняя энергия кластера  $E$  является суммой двух частей, отвечающих этим степеням свободы,

$$E = E_{\text{th}} + E_{\text{con}} = E_{\text{th}} + \Delta E w_{\text{liq}}, \quad (5.13)$$

причем второе слагаемое использует приближение двух агрегатных состояний, а также предположение, что энергия конфигурационного возбуждения  $\Delta E$  не зависит от энергии возбуждения кластера. Все параметры изолированного кластера, когда он является микроканоническим ансамблем атомов, берутся при  $E = \text{const}$ . Мы определим далее температуру кластера  $T$ , которая отно-



сится к тепловому (колебательному) движению атомов и следует из термодинамического соотношения

$$dE_{th} = T dS_{th}, \quad (5.14)$$

где  $dS_{th}$  дается формулой (5.12а).

Рассматриваемая иерархия времен в соответствии с формулами (5.2) и (5.4) ведет к двухтемпературному тепловому режиму кластера, так что при данной энергии кластера  $E$  температура для теплового движения атомов  $T_{sol}$  или  $T_{liq}$  зависит от агрегатного состояния кластера. Используем формулу (5.14) как для каждого агрегатного состояния отдельно, так и для усредненного состояния за большой промежуток времени. В первом случае имеем

$$\frac{1}{T_{sol}} = \frac{dS_{sol}}{dE_{th}}, \quad \frac{1}{T_{liq}} = \frac{dS_{liq}}{dE_{th}}. \quad (5.15)$$

Определим температуру согласно формуле (5.14) при усреднении по большому промежутку времени. Для упрощения используем дополнительное предположение, что калорические кривые для твердого и жидкого состояний кластера являются параллельными прямыми линиями, т.е. в отсутствие фазового перехода теплоемкость кластера не зависит от его внутренней энергии  $E$  в области фазового перехода

$$C_0 = \frac{dE_{th}}{dT_{sol}} = \frac{dE_{th}}{dT_{liq}}, \quad (5.16)$$

где  $C_0$  — теплоемкость кластера вдали от фазового перехода. Отсюда получим при заданной энергии кластера

$$T_{sol} = \bar{T} + \frac{\Delta T}{2}, \quad T_{liq} = \bar{T} - \frac{\Delta T}{2} \quad (5.17a)$$

и

$$\bar{T} = \frac{T_{sol} + T_{liq}}{2}, \quad \Delta T = T_{sol} - T_{liq}. \quad (5.17b)$$

Кроме того, для простоты мы считаем

$$\Delta T \ll \bar{T}. \quad (5.18)$$

Данные табл. 12, основанные на компьютерном моделировании леннард-джонсовского кластера из 13 атомов [8], показывают справедливость критерия (5.18), и малый параметр  $\Delta T / \bar{T}$  этого кластера равен 0,2. Этот

**Таблица 12.** Параметры изолированного леннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов, при температуре плавления (на основе данных [8])

Параметр	Значение
$E_m$	13,6
$\Delta E$	2,46
$\eta(E_m)$	0,39
$T_{sol}$	0,32
$T_{liq}$	0,26
$T_m$	0,29
$Z(T_m)$	0,46
$\Delta E$	8,5
$C_{max}$	18

*Примечание.* За единицу энергии принята энергия разрыва одной связи.

малый параметр показывает точность использования единой поступательной температуры. Отметим, что увеличение теплоемкости кластера вблизи температуры плавления не очень велико для рассматриваемого кластера, причем теплоемкость положительна при любой температуре в предположении, что поступательная и конфигурационная температуры кластера одинаковы. Этот вывод противоречит заключению об отрицательной теплоемкости кластера при температуре фазового перехода [180, 181], полученному на основе экспериментов [173, 174, 182, 183] для кластеров натрия. Более точная проверка требуется для анализа больших леннард-джонсовских кластеров икосаэдральной структуры с заполненными оболочками, т.е. содержащих 55 и 147 атомов.

Мы опираемся на формулу (5.14) как термодинамическое определение температуры атомов кластера и формулу (5.12а) для вариации энтропии  $dS_{th}$ , которая относится к кластеру с двумя агрегатными состояниями. Получим

$$\frac{1}{T} = \frac{w_{sol}}{T_{sol}} + \frac{w_{liq}}{T_{liq}}. \quad (5.19)$$

Отсюда находим температуру кластера на основе ее термодинамического определения, если выполняется критерий (5.18)

$$T = \bar{T} + \frac{\Delta T}{2} \frac{1-p}{1+p}. \quad (5.20)$$

Как следует из анализа, проведенного в разделе 5.1, двухтемпературное описание подходит для изолированного кластера с двумя агрегатными состояниями, если справедлив критерий (5.2), т.е. характерное время  $\tau_{eq}$  установления термодинамического равновесия для теплового движения атомов в каждом агрегатном состоянии мало по сравнению с временем  $\tau_{ag}$  пребывания кластера в каждом агрегатном состоянии. Если время наблюдения кластера велико по сравнению с  $\tau_{ag}$ , можно моделировать кластер с двумя агрегатными состояниями кластером с одним агрегатным состоянием, и тем самым ввести единую температуру кластера  $T$ . Поскольку в этом случае мы усредняем по всем степеням свободы, кластер рассматривается в рамках классической термодинамики, и температура кластера вводится соотношением (5.14), где энтропия и внутренняя энергия  $dE_{th}$  относятся к тепловому движению атомов, как это имеет место и в формулах (5.15).

Можно также определить температуру кластера через среднюю кинетическую энергию  $E_{kin}$  одного из его атомов как  $T = 2\langle E_{kin} \rangle / 3$ , где полная кинетическая энергия атома усреднена как по времени, так и по агрегатным состояниям. Тогда температура кластера с двумя агрегатными состояниями равна

$$T = w_{sol} T_{sol} + w_{liq} T_{liq}. \quad (5.21a)$$

Это кинетическое определение температуры используется в традиционной статистической физике, исходя из усреднения по большим временам. В пределе (5.18) это соотношение с учетом (5.9) и (5.17) дает

$$T = \bar{T} + \frac{\Delta T}{2} \frac{1-p}{1+p}. \quad (5.21b)$$

Как видно, кинетическая температура (5.21б) для кластера с двумя агрегатными состояниями не отличается от термодинамической (5.20) в пределе (5.18).

Отметим, что поскольку поступательная и конфигурационная степени свободы разделяются, конфигурационное возбуждение может не зависеть от температуры кластера. Поэтому можно отдельно ввести конфигурационную температуру кластера  $T_{\text{con}}$  на основе формулы, подобной (4.7)

$$T_{\text{con}} = \frac{\Delta E}{\Delta S + \ln(w_{\text{sol}}/w_{\text{liq}})}. \quad (5.22)$$

При температуре плавления температура конфигурационного возбуждения  $T_{\text{con}} = \Delta E/\Delta S$  совпадает с определенной по формулам (5.14), (5.15) при условии термодинамического равновесия. Температура плавления определяется соотношением  $\Delta F = 0$ , где  $\Delta F$  — изменение свободной энергии кластера при фазовом переходе.

Таким образом, температура кластера является параметром атомной системы, соответствующим термодинамическому равновесию. Изолированный кластер вблизи фазового перехода не является термодинамически равновесной системой и при наличии двух агрегатных состояний описывается двумя поступательными температурами, термодинамической (5.14) и кинетической (5.21а). Но если разность температур для твердого и жидкого состояний кластера относительно мала, можно рассматривать кластер как термодинамически равновесную систему с одной температурой вблизи фазового перехода. Далее, поскольку конфигурационное возбуждение не зависит от теплового движения атомов в кластере, можно ввести конфигурационную температуру, которая переходит в поступательную при термодинамическом равновесии. При этом термодинамическая и кинетическая поступательные температуры вблизи фазового перехода несколько различаются.

#### 5.4. Теплоемкость изотермического кластера вблизи фазового перехода

Теплоемкость кластера определяется на основе формулы (4.10) как

$$C = \frac{dE}{dT}, \quad (5.23)$$

где вариация  $dE$  относится к полной энергии кластера, которая включает в себя колебательное движение атомов и конфигурационное возбуждение кластера, тогда как поступательная температура кластера  $T$  характеризует только тепловое движение атомов. Это определение относится к обоим предельным случаям взаимодействия кластера с окружением, т.е. если кластер является каноническим ансамблем атомов в соответствии с критерием

$$\tau_{\text{ag}} \gg \tau_{\text{th}} \quad (5.24)$$

или же он является микроканоническим ансамблем атомов согласно критерию (5.3). В случае, когда кластер является каноническим ансамблем атомов, его температура одинакова для обоих агрегатных состояний. Тогда, вводя среднюю энергию конфигурационного возбуждения кластера как  $E_{\text{con}} = \Delta E w_{\text{liq}}$  и считая, что энергия конфигурационного возбуждения  $\Delta E$  не зависит от

температуры в области фазового перехода, получим для теплоемкости кластера на основе формул (4.10) и (4.11)

$$C = C_0 + \frac{dE_{\text{con}}}{dT} = C_0 + \frac{\Delta E^2}{T^2} \frac{p}{(1+p)^2}. \quad (5.25)$$

Теплоемкость  $C_0$ , связанная с тепловым движением атомов, не зависит от температуры в окрестности фазового перехода. Для больших кластеров, состоящих из  $n \gg 1$  атомов, величины  $C_0$  и  $\Delta E$  пропорциональны  $n$ , тогда как амплитуда резонанса теплоемкости пропорциональна  $\sim n^2$ , а его ширина  $\sim 1/n$ . Тем самым теплоемкость кластера составлена из двух частей, причем вторая часть, связанная с конфигурационным возбуждением кластера, имеет резонансную структуру, а сама теплоемкость вблизи фазового перехода может быть представлена в виде

$$C = C_0 + C_{\text{max}} \exp[-\alpha(T - T_m)^2],$$

$$C_{\text{max}} = \frac{\Delta E^2}{4T_m^2} = \left(\frac{\Delta S}{2}\right)^2, \quad \alpha = \frac{\Delta E^2}{4T_m^4} = \left(\frac{\Delta S}{2T_m}\right)^2. \quad (5.26)$$

Это соотношение справедливо при условии  $\Delta E \gg T_m$ , а резонанс реализуется в узкой области температур  $\Delta T \sim \alpha^{-1/2} \sim T_m/\Delta S \ll T_m$ . Для макроскопической системы резонанс при температуре плавления становится бесконечным, поскольку отношение второго слагаемого формулы (5.25) к первому составляет  $\sim n$ , а ширина резонанса  $\sim 1/n$ . Поэтому нахождение теплоемкости позволяет определить температуру плавления кластера с высокой точностью.

#### 5.5. Теплоемкость изолированного кластера вблизи фазового перехода

В случае изолированного кластера, когда его калорические кривые аппроксимируются двумя прямыми параллельными линиями, можно получить две зависимости для теплоемкости кластера, как это показано на рис. 15. Для случая 1 теплоемкость кластера положительна при любой температуре, тогда как для случая 2 она может быть отрицательна вблизи  $T_m$ . Принципиально возможны оба случая. Основываясь на эксперименталь-

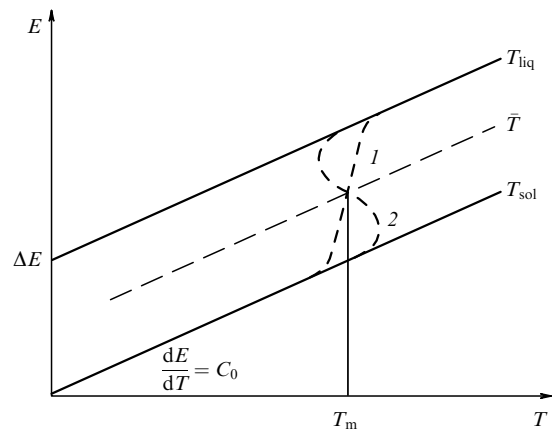


Рис. 15. Калорические кривые изолированного кластера с двумя агрегатными состояниями в одностепенном приближении [175]: 1 — случай положительной теплоемкости, 2 — случай отрицательной теплоемкости вблизи точки плавления.

ном исследовании кластеров натрия, содержащих сотни атомов, Хаберланд [180, 181] заключил, что отрицательная теплоемкость кластеров вблизи  $T_m$  предпочтительна. Хотя точность экспериментов [173, 174, 182, 183] делает этот вывод проблематичным, новые эксперименты [184, 185] поддерживают возможность отрицательной теплоемкости для изолированного кластера. Все указанные эксперименты по своей идее связывали температуру атомов кластера с их средней кинетической энергией. В проводимом теоретическом анализе кластеров с парным взаимодействием атомов мы используем как кинетическое, так и термодинамическое определение температуры кластера для случая, когда энергия конфигурационного возбуждения мала по сравнению с энергией теплового возбуждения кластера.

Следовательно, увеличение энергии кластера в области сосуществования твердой и жидкой фаз, т.е. в области фазового перехода, может вести к понижению эффективной температуры кластера. Для двухагрегатного приближения и в предположении, что калорические кривые кластера являются прямыми параллельными линиями, имеем на основе формулы (5.21a) для поступательной температуры кластера

$$dT = dT_{\text{sol}} - \Delta T dw_{\text{liq}}. \quad (5.27a)$$

Введем энергию теплового возбуждения кластера  $dE_{\text{th}} = C_0 dT_{\text{sol}} = C_0 dT_{\text{liq}}$ , которая ответственна за движение вдоль одной из параллельных калорических прямых рис. 15, а также энергию конфигурационного возбуждения  $dE_{\text{con}} = \Delta E dw_{\text{liq}}$ , ответственную за перемещение между этими прямыми. Это дает для полного изменения энергии  $dE$  изолированного кластера

$$dE = dE_{\text{th}} + dE_{\text{con}} = C_0 dT_{\text{sol}} + \Delta E dw_{\text{liq}}. \quad (5.27b)$$

При этих условиях равновесие устанавливается при каждой новой энергии кластера, а каждое малое увеличение энергии вблизи температуры плавления расходуется частично на возбуждение теплового движения атомов и частично на конфигурационное возбуждение. Если новая малая порция передаваемой кластеру энергии индуцирует конфигурационное возбуждение, так что как эта введенная в кластер энергия, так и небольшая часть тепловой энергии атомов переходят на конфигурационную степень свободы, эффективная температура кластера, определяемая через среднюю кинетическую энергию на одну степень свободы, уменьшается при увеличении энергии кластера. Этот случай известен как "S-изгиб" на калорической кривой кластера. Такое поведение кластера получено на основе как теоретического анализа [186–191], так и экспериментов [173, 174, 182–185].

Если принять, что изолированный кластер характеризуется двумя температурами, поступательной и конфигурационной, и использовать выражения (5.27) для изменения поступательной температуры  $T$  и полной энергии изолированного кластера  $E$ , получим для теплоемкости изолированного кластера

$$C = \frac{dE}{dT} = C_0 \frac{1+X}{1-X}, \quad X = \Delta T \frac{dw_{\text{liq}}}{dT_{\text{sol}}}. \quad (5.28)$$

При выводе этой формулы учитывалось, что при заданных условиях  $\Delta E = C_0 \Delta T$ . Отсюда следует, что тепло-

емкость изолированного кластера отрицательна вблизи точки плавления кластера, где  $X > 1$ .

Тем не менее постановка проблемы теплоемкости изолированного кластера некорректна по двум причинам. Во-первых, использование термодинамики при определении температуры кластера вблизи температуры плавления некорректно в принципе, и, в частности, при иерархии времен (5.2), (5.4) кластер с двумя агрегатными состояниями описывается двумя разными поступательными температурами. Поэтому рассмотрение термодинамической величины — теплоемкости кластера — при условиях нарушения термодинамического равновесия требует осторожности. Во-вторых, температура конфигурационного возбуждения не совпадает с поступательной температурой кластера. Следовательно, операция приведения кластера к термодинамически равновесной системе, описываемой одной, а не двумя температурами, как в представленном выше анализе, не является строгой. Поэтому хотя отрицательный наклон калорической кривой возможен, он не отвечает строгим термодинамическим условиям. Таким образом, можно получить отрицательную теплоемкость изолированного кластера при температуре плавления и вблизи нее, но это не соответствует термодинамическому равновесию, при котором определена теплоемкость [175].

## 6. Кинетика пустот в некоторых явлениях

### 6.1. Точка замерзания для макроскопических ансамблей атомов инертных газов

Конденсированные инертные газы, как и другие макроскопические системы атомов с парным взаимодействием, имеют два основных агрегатных состояния: твердое и жидкое. При каждой температуре одно из этих состояний стабильное, а другое может быть метастабильным, и релаксация любого конфигурационно возбужденного состояния переводит его в стабильное или метастабильное. Далее мы выясним, в какой области температур ниже температуры плавления наряду с твердым, стабильным состоянием рассматриваемой системы атомов, существует метастабильное жидкое состояние.

Используя пустоту как элементарное конфигурационное возбуждение ансамбля атомов с парным взаимодействием, определим свободную энергию системы как функцию числа пустот; минимумы свободной энергии соответствуют стабильному или метастабильному агрегатному состоянию (рис. 16). При температуре плавления минимумы свободной энергии для твердого и жидкого агрегатных состояний (или максимумы статистической суммы) совпадают. По мере уменьшения температуры минимум свободной энергии, соответствующий жидкой фазе, поднимается относительно минимума для твердой фазы, и в конечном итоге достигается критическая точка, при которой минимум, соответствующий жидкой фазе, пропадает. Соответствующая температура называется точкой замерзания (freezing point) и отвечает критической точке для калорической кривой жидкого состояния, как это показано на рис. 17 для аргона [37].

Ниже точки замерзания любое конфигурационно возбужденное состояние ансамбля связанных атомов нестабильно, и его релаксация переводит систему в окрестность глобального минимума энергии, где плот-

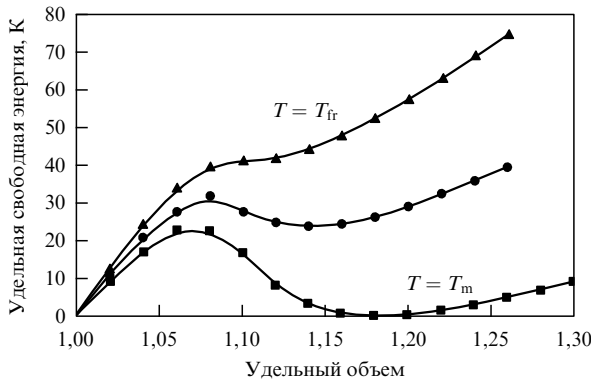


Рис. 16. Зависимость удельной свободной энергии макроскопического ансамбля атомов аргона от объема, приходящегося на один атом [37].

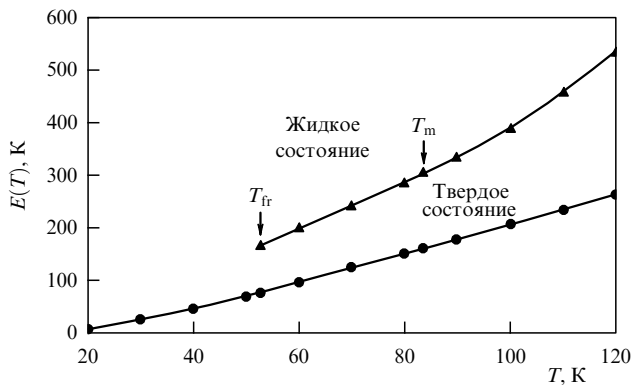


Рис. 17. Калорические кривые для макроскопического ансамбля атомов аргона [37].

ность пустот мала, причем этот переход сопровождается уходом пустот из системы. Этот процесс связан с переносом пустот, и с точки зрения свойств поверхности потенциальной энергии системы связанных атомов перенос пустот отвечает переходам между соседними локальными минимумами поверхности потенциальной энергии. Но любой переход между локальными минимумами является активационным процессом, и температурная зависимость его скорости определяется законом Аррениуса. Поэтому конфигурационно возбужденные состояния ансамбля связанных атомов при низких температурах характеризуются большим временем жизни, которое резко увеличивается с уменьшением температуры. Соответственно конфигурационно возбужденное состояние системы при низких температурах отвечает определенному стеклоподобному состоянию [38, 192–194], согласно которому это состояние термодинамически нестабильно и его время жизни становится бесконечным, когда температура стремится к нулю. Используя эту аналогию, далее будем рассматривать конфигурационно возбужденное состояние ансамбля связанных атомов при низких температурах как стеклоподобное состояние.

## 6.2. Кинетика процесса охлаждения и образование стеклоподобных состояний

Рассмотрим образование стеклоподобного состояния инертных газов при их охлаждении или же распад этого состояния при нагревании. Будем считать, что переход в

новое агрегатное состояние однородной системы атомов происходит адиабатически, когда скорость конфигурационного перехода совпадает со скоростью изменения температуры. При этом конфигурационный переход является результатом диффузии пустот к поверхности системы или от поверхности внутрь. Характерное время  $\tau_d$  диффузии пустот равно

$$\tau_d \sim \frac{l^2}{D_v}, \quad (6.1)$$

где  $l$  — характерный размер системы или расстояние от точек внутри нее до границы,  $D_v$  — коэффициент диффузии пустот внутри системы. Так как перемещение пустот отвечает обратному перемещению атомов, имеем

$$D_v \sim \omega_D a^2 \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (6.2)$$

где  $\omega_D$  — частота Дебая,  $a$  — постоянная решетки,  $T$  — текущая температура,  $E_a$  — энергия активации для перемещения пустот, которая следует из перемещения атомов и зависит от концентрации пустот. Энергия активации падает по мере роста концентрации пустот.

Считая, что скорость изменения температуры для ансамбля связанных атомов  $dT/dt$  постоянна, получим для характерного времени  $\tau_c$  процесса охлаждения

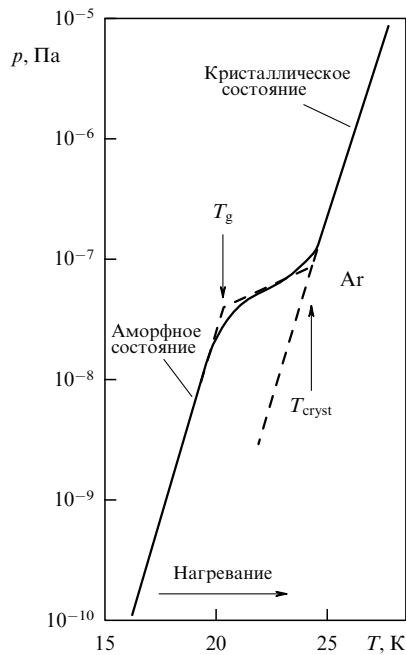
$$\frac{1}{\tau_c} \sim \frac{1}{\Delta T} \frac{dT}{dt} \sim \frac{E_a}{T^2} \frac{dT}{dt}, \quad (6.3)$$

где  $\Delta T = T^2/E_a$  — область температур, характеризующая изменение коэффициента диффузии. Определяя температуру  $T_g$  для перехода с участием стеклоподобного состояния как  $\tau_d(T_g) = \tau_c$ , получим из формул (6.1) и (6.3)

$$T_g = E_a \left[ \ln \left( \frac{\omega_D a^2}{l^2} \frac{T_g^2}{E_a (dT/dt)} \right) \right]^{-1}. \quad (6.4)$$

Формула (6.4) связывает параметры процессов, ответственных за переходы для стеклоподобного состояния. Эта формула справедлива как для охлаждения, так и для нагревания системы атомов.

Рассматривая стеклоподобное состояние ансамбля связанных атомов как содержащее замороженные пустоты, выделим два метода получения стеклоподобных состояний. В первом случае происходит быстрое охлаждение жидкого состояния, во втором случае производится напыление атомов на мишень при низкой температуре, в результате чего образуется аморфная структура атомов, соответствующая стеклоподобному состоянию. Образующая структура может перейти в кристаллическое состояние при релаксации, и этот переход облегчается при повышении температуры, пока она ниже температуры плавления. Такой характер образования стеклоподобного состояния реализован в эксперименте [195], где аморфный аргон приготавливался напылением потока атомов на медную подложку при температуре 10 К. Отметим, что для аргона тройная точка отвечает температуре  $T_{tr} = 83,7$  К (табл. 8) и точка замерзания равна 52 К [165]. Аморфный аргон образуется при указанных экспериментальных условиях,



**Рис. 18.** Температурная зависимость для давления насыщенных паров над нагретой пленкой аморфного аргона, образованной напылением аргона на медную подложку при температуре 10 К [195], и аппроксимация этой зависимости [38] предельными случаями, относящимися к стеклоподобному и кристаллическому состояниям аргона.

если скорость роста напыляемой пленки не превышает величины  $3 \times 10^{-9}$  см  $s^{-1}$ . Последующее нагревание рассматриваемой аморфной структуры, которую мы считаем стеклоподобным состоянием аргона, ведет к переходу в кристаллическое состояние, как это показано на рис. 18 [38, 195].

Выразим скорость переходов с участием агрегатных состояний конденсированных инертных газов или их стеклоподобных состояний через диффузию пустот в этих объектах к их поверхности либо от нее, что отвечает природе рассматриваемых переходов. При этом коэффициент диффузии пустот  $D_v$  в соответствии с характером этого процесса связан с коэффициентом самодиффузии атомов  $D_a$  соотношением

$$D_v = \frac{v}{n} D_a. \quad (6.5)$$

Как активационный процесс, диффузия пустот характеризуется энергией активации. Для твердого состояния

относительное число вакансий равно

$$\frac{v}{n} \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{T}\right),$$

где  $\varepsilon_v$  — энергия образования вакансии. Значения энергии активации процесса самодиффузии атомов  $E_a$  в инертных газах приведены в табл. 13 и взяты из [196], причем энергия активации для диффузии вакансий ( $E_{sol}$ ) связана с энергией образования отдельной пустоты-вакансии в твердом инертном газе  $\varepsilon_v$  соотношением ( $E_a = E_{sol} + \varepsilon_v$ ). Для жидкого состояния  $v \sim n$ , так что энергии активации для диффузии пустот и атомов одинаковы. Таблица 13 содержит параметры коэффициента самодиффузии атомов в жидких инертных газах, взятые из [197–199]. В этой таблице приводятся значения энергий активации для диффузии пустот в твердом ( $E_{sol}$ ) и жидком ( $E_{liq}$ ) инертных газах. Коэффициент диффузии пустот в твердом агрегатном состоянии инертных газов берется в виде

$$D_v = d_{sol} \exp\left(-\frac{E_{sol}}{T}\right), \quad (6.6a)$$

а для жидкого состояния он дается формулой

$$D_v = d_{liq} \exp\left(-\frac{E_{liq}}{T}\right). \quad (6.6b)$$

Параметры этих формул также приведены в табл. 13. Как видно, энергии активации процесса диффузии пустот в соответствии с природой этого процесса связаны с энергиями образования пустот, значения которых даны в табл. 11.

Отметим, что величины  $\varepsilon_{liq}$  в табл. 13 и  $\varepsilon(v_{liq})$  в табл. 11 разные. Действительно,  $\varepsilon(v_{liq})$  — средняя энергия образования пустоты, если процесс начинается с твердого состояния, тогда как энергия образования пустоты  $\varepsilon_{liq}$  отвечает этому процессу, когда система находится в жидком состоянии. В рамках рассматриваемой модели значение этой энергии приблизительно равно

$$\varepsilon_{liq} = \varepsilon(v_{liq}) - \Delta H_{fus}.$$

Можно использовать различные параметры системы, чтобы различить твердое и стеклоподобное состояния; следуя эксперименту [195], используем для этой цели давление насыщенных паров над поверхностью этой системы. Согласно закону Клапейрона–Клаузиуса [4, 6] давление насыщенных паров дается формулой

$$p(v, T) = p_v \exp\left(-\frac{\varepsilon(v)}{T}\right), \quad (6.7)$$

**Таблица 13.** Параметры процесса диффузии пустот в конденсированных инертных газах

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее значение
$D$ , К	42	143	200	278	
$E_a$ , К	$480 \pm 20$	$1900 \pm 100$	$2500 \pm 100$	$3700 \pm 100$	
$E_a/D$	$11,4 \pm 0,5$	$13,3 \pm 0,7$	$12,5 \pm 0,5$	$13,3 \pm 0,4$	$12,6 \pm 0,9$
$E_{sol}/D$	$5,3 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,7$	$5,8 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,7$
$d_{sol}$ , $10^{-4}$ см $^2$ с $^{-1}$	3	3	2	1	
$E_{liq}$ , К	113	352	402	607	
$E_{liq}/D$	2,69	2,46	2,01	2,18	$2,3 \pm 0,3$
$\varepsilon_{liq}/D$	2,1	2,0	2,1	2,1	$2,1 \pm 0,1$
$d_{liq}$ , $10^{-3}$ см $^2$ с $^{-1}$	2,7	3,7	1,5	2,2	
$l^2 (dT/dt)_{lim} $ , К см $^2$ с $^{-1}$	0,014	0,11	0,16	0,22	

где  $\varepsilon(v)$  — средняя энергия связи поверхностного атома для данной концентрации пустот, или же энергия сублимации на атом рассматриваемой макроскопической системы атомов при заданном числе пустот  $v$  внутри нее. Считая, что давление насыщенных паров в тройной точке одинаково для произвольной концентрации пустот, как это имеет место для жидкого и твердого состояний, получим для предэкспоненциального коэффициента

$$p_v = p_0 \exp\left(\frac{\varepsilon(v) - \varepsilon_{\text{sol}}}{T_{\text{tr}}}\right), \quad (6.8)$$

где  $\varepsilon_{\text{sol}}$  — энергия связи на атом для твердого состояния, причем  $\varepsilon_{\text{sol}} = \varepsilon(0)$ ,  $p_0$  — предэкспоненциальный коэффициент в формуле (6.7) для твердого состояния,  $T_{\text{tr}}$  — температура в тройной точке. Отметим, что предэкспоненциальный коэффициент в формуле (6.7) падает с увеличением концентрации пустот, и формула (6.8) справедлива для жидкого состояния.

Отсюда получим

$$\frac{p(v, T)}{p_{\text{sol}}(T)} = \exp\left[\left(\varepsilon_{\text{sol}} - \varepsilon(v)\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{tr}}}\right)\right], \quad (6.9)$$

где  $p_{\text{sol}}(T)$  — давление насыщенного пара над твердой поверхностью при данной температуре. В частности, для метастабильного жидкого состояния при температуре  $T$  ниже тройной точки формула (6.9) дает

$$\frac{p_{\text{liq}}(T)}{p_{\text{sol}}(T)} = \exp\left[\Delta H_{\text{fus}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{tr}}}\right)\right], \quad (6.10)$$

где  $\Delta H_{\text{fus}}$  — удельная энтальпия плавления.

Наряду с температурой стеклоподобного перехода, которая дается формулой (6.4) и характеризует равенство скоростей нагревания и процесса диффузии пустот, введем температуру  $T_*$ , при которой происходит изменение скорости роста давления насыщенных паров при нагревании инертного газа и которая определяется соотношением

$$p(v, T_g) = p_{\text{sol}}(T_*),$$

причем согласно формуле (6.9) имеем

$$\varepsilon(v)\left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{\text{tr}}}\right) = \varepsilon_{\text{sol}}\left(\frac{1}{T_*} - \frac{1}{T_{\text{tr}}}\right). \quad (6.11)$$

Применим полученные формулы для анализа результатов эксперимента [195] (см. рис. 18), в котором аморфный аргон был приготовлен напылением струи аргона на медную подложку при температуре 10 К (тройная точка аргона отвечает температуре  $T_{\text{tr}} = 83,7$  К). Последующее нагревание ведет к переходу в кристаллическое состояние [38, 195]. Характерная толщина образуемой пленки составляет 10 мкм, что превышает расстояние между ближайшими соседями в конденсированном аргоне более чем на три порядка величины, так что образуемая пленка может быть рассмотрена как макроскопическая. Скорость нагревания  $dT/dt \approx 2$  К мин<sup>-1</sup> ведет к стеклоподобному переходу при температуре  $T_g = 20 \pm 1$  К, и изменение в росте давления насыщенных паров наблюдается при темпе-

Таблица 14.

	$T_g$ , К	$T_*$ , К	$\varepsilon(v)$ , К	$E_a$ , К
Эксперимент [195]	$20 \pm 1$	$24 \pm 1$	$730 \pm 90$	$330 \pm 20$
Теория для жидкости	21	23	790	350

ратуре  $T_* = 24 \pm 1$  К. Результаты этого эксперимента сравниваются в табл. 14 с расчетом по формулам (6.4) и (6.11), если в этих формулах использовать концентрацию пустот, отвечающую жидкому состоянию. Кроме того, параметр  $l$  в формуле (6.1) — это толщина напыляемой пленки. Такое сравнение показывает идентичность аморфного состояния аргона, полученного напылением атомов аргона на холодную мишень, и стеклоподобного состояния аргона, которое образуется при низких температурах в результате замораживания жидкого состояния.

Обработывая экспериментальные данные [195], находим отношение энергий связи атомов для стеклоподобного и твердого состояний  $\varepsilon_v/\varepsilon_{\text{sol}} = 0,78 \pm 0,10$ . Отметим, что отношение энергий связи атомов для жидкого  $\varepsilon_{\text{liq}}$  и твердого  $\varepsilon_{\text{sol}}$  состояний составляет  $\varepsilon_{\text{liq}}/\varepsilon_{\text{sol}} = 0,85 \pm 0,10$  в среднем для инертных газов [24, 111] и  $0,86 \pm 0,02$  для аргона. Тем самым энергия связи на атом для стеклоподобного состояния  $\varepsilon_v$  в этом эксперименте совпадает с энергией связи для жидкого состояния  $\varepsilon_{\text{liq}}$  в пределах точности этих данных. Это ведет к аналогии стеклоподобного и жидкого состояний, которые существуют в разной области температур. Следовательно, данный анализ для простейшей макроскопической системы связанных атомов демонстрирует аналогию стеклоподобного и фазового переходов в рамках концепции пустот. Разница между этими явлениями связана с тем, что тепловое движение атомов несущественно для стеклоподобных состояний, поскольку они реализуются при низких температурах, тогда как оно дает вклад в параметры фазового перехода при температуре плавления.

Таким образом, концепция пустот для простых ансамблей связанных атомов описывает одновременно образование жидкого агрегатного состояния и стеклоподобного состояния. Пустоты образуются внутри макроскопических систем или на поверхности не очень больших кластеров. Тепловое движение атомов в результате их колебаний заметно влияет на энтропию конфигурационного возбуждения системы при температуре плавления и несущественно для стеклоподобных состояний, поскольку они существуют при низких температурах.

### 6.3. Стеклоподобные состояния кластеров

Исследуя кластеры с парным взаимодействием между их атомами, будем опираться на оболочечную модель кластера для основного и не сильно возбужденных состояний кластеров. В случае не очень больших кластеров имеется конечное число конфигурационно возбужденных состояний, отвечающих переходу атомов из заполненной оболочки на поверхность кластера, что ведет к образованию поверхностных пустот. Образование таких стеклоподобных состояний может быть рассмотрено как переход на локальные минимумы поверхности потенциальной энергии кластера. Поскольку соседние локальные минимумы потенциальной энергии разделены барьерами, переходы в эти состояния носят

активационный характер. Тем самым концепция пустот для жидкого и стеклоподобных состояний кластера может быть объединена с анализом эволюции кластеров как результата перехода между локальными минимумами поверхности потенциальной энергии кластера. Объединение этих концепций позволяет выполнить более детальный анализ поведения кластеров.

По аналогии с макроскопической системой связанных атомов определим стеклоподобное состояние как конфигурационно возбужденное состояние кластера при низкой температуре и, как и раньше, сосредоточим внимание на кластерах с парным взаимодействием атомов. Такой кластер может иметь более одного конфигурационно возбужденного агрегатного состояния [171, 172], которое соответствует плавлению разных оболочек. По мере роста размера кластера выделяются два жидких агрегатных состояния: объемное и поверхностное. В силу разной энергии связи для внутренних и поверхностных атомов эти агрегатные состояния различаются экспериментально [200, 201]. Ранее мы ограничились объемным жидким состоянием макроскопических инертных газов, тогда как далее мы рассмотрим кластеры с поверхностным возбуждением.

Используем принцип детального равновесия, который связывает скорости возбуждения  $v_{ex}$  и тушения  $v_q$  кластера в результате теплового движения атомов кластера [33, 202–204]; он имеет следующий вид:

$$v_{ex} = v_q g \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{T}\right), \quad (6.12)$$

где  $g$  — отношение статистических весов для возбужденного и основного состояний,  $\Delta\varepsilon$  — энергия конфигурационного возбуждения кластера. В частности, для скорости возбуждения классического атома в кластере, содержащем 13 атомов, имеем

$$v_{ex} = 12\omega_D \exp\left(-\frac{E_b}{T}\right) \alpha, \quad (6.13)$$

где  $\omega_D$  — частота Дебая, которая является характерной частотой атомных колебаний; множитель 12 учитывает, что в возбуждении может участвовать каждый атом внешней оболочки,  $E_b$  — энергия барьера для перехода из основного состояния в рассматриваемое,  $\alpha$  — геометрический фактор, т.е. область телесных углов для движения атомов, которая определяет рассматриваемый переход. Для простоты возьмем  $12\alpha = 1$  и сделаем оценку для скорости охлаждения, при которой возбужденное состояние кластера может быть заморожено

$$\frac{dT}{dt} > \frac{T_m^2}{E_a} \frac{\omega_D}{g} \exp\left(-\frac{E_a}{T_m}\right). \quad (6.14)$$

Была использована формула (6.3) и учтено, что скорость тушения максимальна при температуре плавления; энергия активации составляет  $E_a = E_b - \Delta\varepsilon \approx 0,56D$  [8] для кластера, содержащего 13 атомов.

Сравнивая критерий (6.14) с критерием образования стеклоподобного состояния макроскопической системы связанных атомов  $T_g < T_m$ , где температура  $T_g$  дается формулой (6.4), находим, что различие между рассматриваемыми критериями для макроскопической системы связанных атомов и кластером определяется двумя причинами. Во-первых, энергия активации выше для

макроскопической системы, поскольку более высокая энергия тратится на перемещение внутреннего атома по сравнению с поверхностным. В частности, для макроскопического аргона  $\exp(E_a/T_m) = 400$ ; эта величина равна 8 для леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов. Во-вторых, критерий (6.4) для образования стеклоподобного состояния макроскопической системы содержит дополнительный по сравнению со случаем кластера множитель  $l^2/a^2$ ; этот множитель отвечает за диффузию пустот к поверхности. Хотя объемная диффузия и отсутствует для кластеров не очень больших размеров, движение пустот по поверхности кластера включает много конфигураций, как это показано на рис. 19. Тогда вместо множителя  $l^2/a^2$  в формуле (6.4) для макроскопической системы следует использовать величину  $g^2$  для конфигурационного возбуждения поверхностных атомов, и статистический вес  $g$  поверхностного атома характеризует диффузию атомов на поверхности кластера. Далее, реально можно достичь более высоких значений скорости охлаждения  $dT/dt$  для кластера, поместив его в холодный буферный газ. Оценим критическую плотность холодного газа, которая обеспечивает заморозку конфигурационно возбужденного состояния кластера.

Используем простейшую модель для обмена энергией между сталкивающимися атомом и кластером [24, 33], согласно которой средняя кинетическая энергия атома  $3T_0/2$  до столкновения превращается в  $3T/2$  после столкновения, где  $T_0$ ,  $T$  — температура газа и кластера соответственно. Уравнение теплового баланса для кластера принимает вид

$$c_p \frac{dT}{dt} = \frac{3}{2} (T_0 - T) N v_T \sigma, \quad (6.15)$$

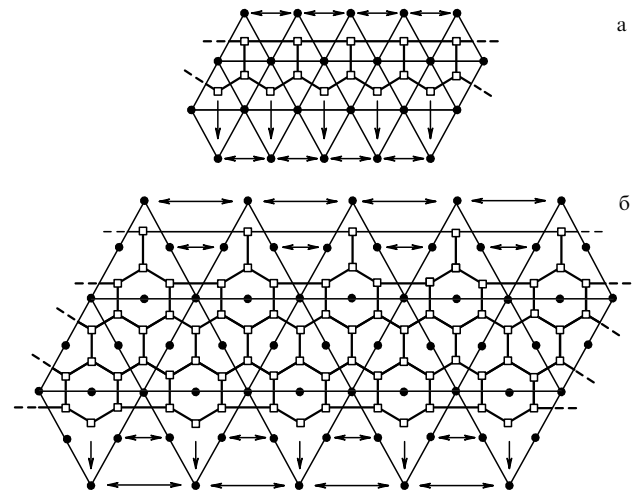


Рис. 19. Развернутый вид для икосаэдрального кластера с заполненными оболочками, содержащего 13 (а) и 55 (б) атомов [39]. Темные кружки означают положения поверхностных атомов кластера, светлые квадраты дают положения атома при перемещении по поверхности кластера; переходы этого атома на поверхности кластера показаны сплошными линиями, границы поверхностных треугольников кластера обозначены тонкими сплошными линиями. Стрелки указывают переход пробного атома в основное состояние, двойные стрелки относятся к этому атому в трехмерном случае и, как и пунктирные линии дают пути объединения атомов в кластер в трехмерном случае.

где  $c_p$  — теплоемкость кластера,  $N$  — плотность атомов газа,  $v_T$  — средняя тепловая скорость атомов,  $\sigma$  — сечение столкновения атомов с кластером. Считая атомы кластера классическими, используем закон Дюлонга и Пти для теплоемкости кластера  $c_p = 3n$ , где  $n$  — число атомов в кластере. На основании модели жидкой капли для столкновения атомов с кластером [24, 33, 111] имеем

$$\sigma = \pi r_W^2 n^{2/3},$$

где  $r_W$  — радиус Вигнера–Зейтца. Тогда критерий (6.14) принимает вид

$$\frac{dT}{dt} > n^{1/3} \frac{T_m^2}{E_a(T_m - T_0)} \frac{\omega_D}{v r_W^2} \exp\left(-\frac{E_b}{T_m}\right), \quad (6.16)$$

где  $v = \sqrt{2\pi T_0/m}$  и  $m$  — масса атома. Используем выражение  $E_b = E_a + \Delta\varepsilon$  для высоты барьера. Для определенности мы сделаем оценку для леннард-джонсовских кластеров, состоящих из 13 атомов ( $T_m = 44$  К) [155], введенных в гелий при температуре 20 К. Тогда формула (6.16) приводит к следующему критерию для плотности атомов гелия:

$$N \gg 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3},$$

который может быть выполнен в реальных условиях.

Этот пример демонстрирует возможность заморозить конфигурационное возбуждение кластера при быстром охлаждении. В частности, можно проверить возможность получения стеклоподобных состояний металлических кластеров, инжектируя жидкие кластеры в холодный газ. Определение радиального распределения плотности в кластерах с парным взаимодействием атомов также может быть основой метода детектирования конфигурационно возбужденных кластеров [201]. Таким образом, конфигурационное возбуждение малых кластеров через возбуждение поверхностных атомов является аналогом макроскопических стеклоподобных состояний с замороженными поверхностными пустотами. Стеклоподобные состояния кластеров могут быть детектированы и приготовлены путем быстрого охлаждения термодинамически стабильных или метастабильных состояний кластера.

Таким образом, показано, что концепция стеклоподобных состояний может быть перенесена от сложных систем — стекол, свойства которых зависят от позиций и взаимодействия отдельных фрагментов молекул, к рассматриваемым здесь простым системам связанных атомов. Согласно определению [38] стеклоподобное состояние является термодинамически нестабильным конфигурационно возбужденным состоянием ансамбля связанных атомов. Оно образуется при быстром охлаждении возбужденного агрегатного состояния, тогда как при медленном охлаждении образуется состояние с кристаллической структурой. Еще одна особенность стеклоподобного перехода связана с разной плотностью в начальном и конечном состояниях, так что в результате этого перехода пустоты могут уходить через поверхность системы или приходить в систему.

Проведенный анализ является дополнением к традиционной модели свободного объема, в которой переход из жидкого в стеклоподобное состояние исследуется с

точки зрения свободного объема, доступного для системы [205–207]. Выше мы сосредоточили внимание на изменении кинетики процесса с уменьшением температуры, но не выясняли, как изменяется объем пустот с изменением температуры. Тем самым наше рассмотрение и модель свободного объема относятся к разным аспектам образования стеклоподобных состояний.

Фокусируя внимание на простейших макроскопических системах связанных атомов, которыми являются конденсированные инертные газы, мы избегаем перестройки химических связей, как это имеет место в реальных стеклах [38], но перенос пустот аналогичен процессам в стеклах и носит активационный характер. В случае кластеров переходы атомов происходят на поверхности, что упрощает анализ, и соседние локальные минимумы конфигурационной энергии кластера разделены барьерами [10, 18, 19], а переходы с их участием имеют активационную природу. Тем самым рассматриваемые конфигурационно возбужденные состояния простых атомных систем отвечают определению стеклоподобных состояний. Используя природу стеклоподобных состояний этих систем как результат образования пустот, можно проанализировать стеклоподобные состояния более подробно.

#### 6.4. Рост твердого зародыша в жидкости как результат переноса пустот

Концепция пустот может быть использована при анализе явлений нуклеации в конденсированной системе атомов, поскольку эта концепция отражает физическую природу явления. В отличие от рассмотренных выше проблем, в этом случае пространственное распределение атомов неоднородно. Для определенности рассмотрим рост сферического твердого зародыша с текущим радиусом  $r_0$  в жидкости, что означает, что химический потенциал атомов твердого состояния ниже, чем для жидкого. Концентрация пустот в этом случае практически равна нулю внутри зародыша и соответствует концентрации пустот в жидкости вне его. Силы, действующие на пустоты, вызывают их перемещение и тем самым стимулируют рост зародыша. Далее мы проанализируем механизмы, вызывающие перемещение пустот, и определим скорость роста зародыша в результате этого процесса.

Поток пустот в одномерном случае дается классической формулой

$$j = -D_v N \frac{dc}{dx} + w_v N c. \quad (6.17)$$

Здесь  $x$  — координата,  $N$  — плотность атомов,  $c$  — концентрация пустот, которая вводится как отношение числа пустот к числу атомов,  $D_v$  — коэффициент диффузии пустот,  $w_v$  — дрейфовая скорость пустот. При этом коэффициент диффузии пустот связан с коэффициентом самодиффузии атомов  $D_a$  формулой (6.5), а дрейфовая скорость пустот подобным образом связана с дрейфовой скоростью  $w_a$  атомов, поскольку поток атомов  $j_a$  равен потоку пустот в обратном направлении. Поэтому имеем

$$D_v = \frac{D_a}{c}, \quad w_v = \frac{w_a}{c}. \quad (6.18)$$

Дрейфовая скорость атомов и пустот определяется силой  $d\mu/dx$ , которая связана с изменением химического



потенциала системы  $\mu$  в пространстве (соответственно действующая на пустоту сила равна  $d\mu/c dx$ ). На основе соотношения Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии, считая силу, обусловленную изменением химического потенциала  $\mu$ , малой, получим для атомов

$$w_a = \frac{D_a}{T} \frac{d\mu}{dx}. \quad (6.19)$$

Подобное соотношение имеет место между транспортными коэффициентами пустот. Учитывая эту формулу, представим поток пустот в виде

$$j = -D_v N \frac{dc}{dx} \left( 1 + \frac{c}{T} \frac{d\mu}{dc} \right). \quad (6.20)$$

Зависимость  $\mu(c)$  представлена на рис. 20; значения параметров коэффициентов диффузии пустот для твердого и жидкого агрегатных состояний инертных газов даны в табл. 13 в соответствии с формулами (6.6).

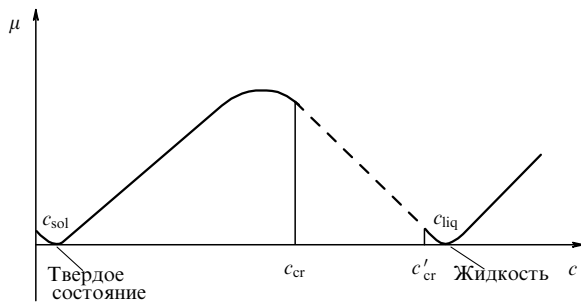
Используя одномерную модель (6.17) для роста сферического зародыша, получим для полного тока пустот через сферу радиуса  $r$

$$J = 4\pi r^2 j(r) = -4\pi r^2 D_v N \frac{dc}{dr} \left( 1 + \frac{c}{T} \frac{d\mu}{dc} \right), \quad (6.21)$$

считая полный ток не зависящим от  $r$ , поскольку пустоты не образуются в пространстве. Как видно, сферический случай сводится к ранее рассмотренному одномерному случаю введением переменной

$$x = \frac{1}{4\pi r}. \quad (6.22)$$

Рассматривая давления, соответствующие давлению инертных газов в тройной точке, мы пренебрегаем связанными с давлением членами в выражении для свободной энергии  $F$  и свободной энергии Гиббса  $G$  для системы связанных атомов, причем  $F = G$  и эти термодинамические параметры определяются только энтропийным членом. Соответственно, химический потенциал рассматриваемой системы, содержащей  $n$  атомов, имеет



**Рис. 20.** Зависимость химического потенциала от концентрации пустот для системы связанных атомов с парным взаимодействием и находящегося внутри нее газа пустот. Концентрации пустот  $c_{sol} \approx 0$  и  $c_{liq}$  относятся к твердому и жидкому агрегатным состояниям, максимум химического потенциала соответствует концентрации пустот  $c_{max}$ , и интервал между  $c'_{cr}$  и  $c_{cr}$  является нестабильным, т.е. малые неоднородности ведут к развитию неустойчивости, разделяющей систему на две фазы. Данная зависимость относится к температуре плавления.

вид

$$\mu(c) = -\frac{T \ln Z}{n} = c[\varepsilon(c) - Ts(c)]. \quad (6.23)$$

Здесь  $Z$  — статистическая сумма для газа пустот,  $\varepsilon(c)$  — энергия образования пустоты при данной концентрации пустот,  $s(c)$  — энтропия образования одной пустоты и энергия образования вакансии равна  $\varepsilon_0 = \varepsilon(0)$ . Зависимость (6.23) дается на рис. 20, и, как следует из этой зависимости и формулы (6.21), пространственное распределение концентрации пустот нестабильно при концентрациях, для которых

$$1 + \frac{c}{T} \frac{d\mu}{dc} < 0 \quad (6.24)$$

и при которых перемещение пустот направлено против их градиента. Таблица 15 дает значения критической концентрации пустот  $c_{cr}$  вблизи минимума для жидкого состояния, которая является границей его стабильности. Согласно формуле (6.24) эта концентрация удовлетворяет соотношению

$$\left( \frac{d\mu}{dc} \right)_{c_{cr}} = -\frac{T}{c_{cr}}. \quad (6.25)$$

Таким образом, в результате рассмотренной неустойчивости возникает разрыв на границе твердого зародыша и жидкого окружения, так что концентрация пустот на этой поверхности изменяется скачком от  $\mu_{sol} \approx \mu(c_{sol})$  до  $\mu_{liq} \approx \mu(c_{liq})$ . Это создает силу, действующую на жидкость, и заставляет пустоты уходить за пределы системы, что ведет к росту зародыша. Конечно, поток пустот отсутствует при равновесных условиях, когда химические потенциалы с обеих сторон поверхности разрыва, т.е. для твердой и жидкой фаз, равны. Определим силу  $F(r)$ , действующую на атомы в жидкой фазе на расстоянии  $r$  от центра зародыша, учитывая, что потенциал действия этой силы составляет

$$\Delta\mu = \mu_{liq} - \mu_{sol} = \int_{r_0}^{\infty} F(r) dr.$$

Требуя, чтобы полный ток пустот внутри жидкой фазы не зависел от расстояния до рассматриваемой точки, поскольку пустоты не образуются в пространстве, получим для силы, действующей на атомы в жидкой фазе, выражение

$$F(r) = \frac{r_0}{r^2} \Delta\mu. \quad (6.26)$$

Отсюда на основе формулы (6.18) получим для дрейфовой скорости атомов

$$w_a = \frac{r_0}{r^2} \frac{D_{liq}}{T} (\mu_{liq} - \mu_{sol}),$$

**Таблица 15.** Параметры роста твердого зародыша в жидком инертном газе и жидкого зародыша в твердом инертном газе

	$c_{liq}$	$c'_{cr}$	$\delta_{sol},$ $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$\alpha_{sol}$	$\delta_{liq},$ $10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$\alpha_{liq}$
Ne	0,31	0,25	8,2	8,0	$10 \times 10^{\pm 0,4}$	$16 \pm 2$
Ar	0,32	0,25	17	7,2	$1 \times 10^{\pm 0,5}$	$20 \pm 2$
Kr	0,32	0,26	14	6,3	$3 \times 10^{\pm 0,4}$	$17 \pm 2$
Xe	0,31	0,25	17	6,8	$0,4 \times 10^{\pm 0,3}$	$20 \pm 1$

и полный ток атомов в направлении твердого зародыша через сферу радиуса  $r$  равен

$$J = 4\pi r^2 w_a N = 4\pi r_0 N \frac{D_{\text{liq}}}{T} (\mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{sol}}).$$

Как видно, этот ток не зависит от  $r$ , что было использовано в формуле (6.26).

Поток атомов равен потоку пустот в направлении от твердого зародыша. В результате этого зародыш растет согласно формуле

$$J = 4\pi r_0^2 \frac{dr_0}{dt} N c_{\text{liq}}.$$

Это дает для скорости роста твердого зародыша

$$\frac{dr_0}{dt} = \frac{D_{\text{liq}}}{r_0 c_{\text{liq}}} \frac{(\mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{sol}})}{T}, \quad (6.27)$$

где  $D_{\text{liq}}$  — коэффициент диффузии пустот в жидком состоянии.

Определим скорость роста твердого зародыша в случае, когда текущая температура  $T$  близка к температуре плавления  $T_m$ . Это дает  $\mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{sol}} = (T_m - T)s$ , где  $s$  — энтропия фазового перехода на атом, и из формулы (6.27) следует

$$\frac{dr_0^2}{dt} = \frac{\delta_{\text{sol}}}{c_{\text{liq}}} \frac{(T_m - T)}{T} \exp \left[ -\alpha_{\text{sol}} \frac{(T_m - T)}{D} \right],$$

$$\delta_{\text{sol}} = \frac{1}{2} D_{\text{liq}} (T_m) s, \quad \alpha_{\text{sol}} = \frac{E_{\text{liq}} D}{T_m^2}. \quad (6.28)$$

Таблица 15 содержит значения параметров  $\delta_{\text{sol}}$  и  $\alpha_{\text{sol}}$  для инертных газов, как и другие их параметры.

Хотя при рассмотрении этой проблемы мы не учитываем поверхностные эффекты непосредственно, на самом деле, если их включить в выражение для химических потенциалов, они влияют на скачок химического потенциала на поверхности разрыва. В этом случае будут учтены критические явления [6, 38] в процессе роста зародыша, а скачок химического потенциала будет зависеть от радиуса зародыша. Если же этой зависимостью пренебречь, необходимо потребовать, чтобы размер зародыша существенно превышал его критический радиус. Выше мы рассматривали механизм роста твердого зародыша, когда скачок химического потенциала на границе зародыша индуцирует силу в жидком окружении, которая заставляет пустоты уходить из системы и тем самым ведет к росту зародыша. Этот механизм и полученные формулы в равной степени могут быть использованы и для анализа роста жидкого сферического зародыша в твердом окружении, скорость которого по аналогии с формулой (6.28) дается выражением

$$\frac{dr_0^2}{dt} = \frac{\delta_{\text{liq}}}{c_{\text{sol}}} \frac{(T_m - T)}{T} \exp \left[ -\alpha_{\text{liq}} \frac{(T_m - T)}{D} \right],$$

$$\delta_{\text{liq}} = \frac{1}{2} D_{\text{sol}} (T_m) s, \quad \alpha_{\text{liq}} = \frac{E_{\text{sol}} D}{T_m^2}. \quad (6.29)$$

Параметры этой формулы представлены в табл. 15 для конденсированных инертных газов. Как видно, скорость роста жидкого зародыша в твердом окружении выше, чем скорость роста твердого зародыша в жидком

окружении, поскольку коэффициенты диффузии пустот в жидкости значительно выше, чем в твердом инертном газе.

Таким образом, полагая ансамбль связанных атомов состоящим из атомов и пустот, можно описать процесс нуклеации как перенос пустот. С точки зрения поведения поверхности потенциальной энергии этой системы элементарное смещение пустоты является переходом между соседними локальными минимумами поверхности потенциальной энергии. Имеется термодинамическая неустойчивость конфигурационного возбуждения этой системы, если степень конфигурационного возбуждения изменяется в пространстве так, что агрегатное состояние меняется от твердого к жидкому. Это означает невозможность перехода от жидкого состояния к твердому в пространстве посредством непрерывного изменения плотности пустот. Поэтому при сосуществовании жидкой и твердой фаз возникает поверхность разрыва, которая разделяет твердую и жидкую фазы. Если зародыш новой фазы растет в старой фазе, то разность химических потенциалов с двух сторон от поверхности разрыва создает силу, действующую на пустоты старой фазы и заставляющую их двигаться, что обеспечивает рост новой фазы. Поскольку перемещение пустот и атомов взаимосвязано, скорость роста зародыша выражается через коэффициенты самодиффузии атомов в данной системе.

## 7. Заключение

Анализ фазового перехода между твердым и жидким агрегатными состояниями в простейших ансамблях конечного и бесконечного числа связанных атомов с точки зрения концепции пустот позволяет понять детали этого и сопутствующих явлений. Основу проводимого анализа составляют свойства поверхности потенциальной энергии ансамбля атомов в многомерном пространстве координат атомов, главное из которых состоит в существовании огромного числа локальных минимумов, разделенных барьерами. Система атомов испытывает много колебаний вблизи отдельного минимума поверхности потенциальной энергии, пока не перейдет на соседний минимум. Такое поведение системы атомов позволяет отделить тепловое движение атомов, связанное с их колебаниями, от конфигурационного возбуждения системы, которое определяется соответствующими локальными минимумами поверхности потенциальной энергии. Это ведет к ревизии понятия агрегатного состояния, которое с рассматриваемых позиций является группой конфигурационно возбужденных состояний с близкими энергиями, причем вероятность реализации этой группы конфигурационно возбужденных состояний заметна. Сравнение результатов, вытекающих из концепции пустот, с концепциями классической термодинамики дает более глубокое понимание физики фазовых переходов.

Мы основываемся на упрощенном характере конфигурационного возбуждения системы связанных атомов, которое представляется в виде набора идентичных пустот. В случае макроскопических ансамблей атомов инертных газов конфигурационное возбуждение является суммой внутренних пустот, причем для элементарной пустоты используются усредненные параметры, поскольку форма и параметры отдельной пустоты

сильно флуктуируют во времени. При этом число пустот для заданного конфигурационного состояния устанавливается как число вакансий, создаваемых на первой стадии в твердом состоянии системы, и последующая релаксация возбужденной таким способом системы атомов с отбором выделяющейся при этом энергии ведет к рассматриваемому конфигурационно возбужденному состоянию системы. Анализируя с этих позиций жидкое состояние макроскопической системы связанных атомов и уменьшая ее температуру ниже температуры плавления системы, находим, что состояние рассматриваемой системы атомов остается метастабильным только до определенной температуры — точки замерзания, а при более низких температурах оно становится термодинамически нестабильным, или стеклоподобным состоянием. Концепция пустот устанавливает связь между агрегатными и стеклоподобными состояниями макроскопических систем связанных атомов, включая макроскопические ансамбли атомов инертных газов.

Поскольку фазовый переход является коллективным явлением и одноатомные модели не подходят для его анализа, параметры пустот могут быть найдены из экспериментальных данных для конденсированных инертных газов, а также результатов компьютерного моделирования для кластеров. При этом сами пустоты являются объемными для макроскопической системы атомов и поверхностными для не очень больших кластеров. Концепция пустот позволяет проанализировать переход от кластеров к макроскопическим системам.

Концепция пустот для конфигурационного возбуждения ансамблей связанных атомов позволяет проанализировать рост зародышей новой фазы в окружении старой фазы как результат переноса пустот. Поскольку переход от жидкого состояния к твердому в пространстве путем непрерывного изменения плотности пустот невозможен, на поверхности зародыша возникает поверхность разрыва, и за счет разности химических потенциалов с двух сторон от поверхности разрыва в старой фазе возникает сила, вызывающая перемещение атомов и пустот старой фазы и создающая рост зародыша. Переход к классической термодинамике имеет место, когда химические потенциалы с обеих сторон поверхности разрыва равны, и система находится в равновесии.

Таким образом, концепция пустот расширяет наши представления о фазовом переходе и позволяет проанализировать дополнительные аспекты этого явления.

Р.С. Берри благодарен за поддержку Национальному фонду США, а Б.М. Смирнов благодарит за поддержку РФФИ (грант 03-02-16059).

## Список литературы

- Huang K *Statistical Mechanics* (New York: Wiley, 1963)
- Brout R *Phase Transitions* (New York: W.A. Benjamin, 1965)
- Kubo R *Statistical Mechanics* (Amsterdam: North-Holland, 1965)
- Ter Haar D *Elements of Thermodynamics* 2nd ed. (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1966)
- Feynman R P *Statistical Mechanics* (Reading, Mass.: W.A. Benjamin, 1972)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1976)
- Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
- Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
- Berry R S et al. *Adv. Chem. Phys.* **90** 75 (1988)
- Berry R S, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters* (Ed. J Jellinek) (Berlin: Springer, 1999) p. 1
- Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971); **24** 645 (1975)
- Hoare M R *Adv. Chem. Phys.* **40** 49 (1979)
- Ball K D, Berry R S *J. Chem. Phys.* **111** 2060 (1999)
- Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
- Corti D S et al. *Phys. Rev. E* **55** 5522 (1997)
- Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **28** 2408 (1983)
- Becker O M, Karplus M *J. Chem. Phys.* **106** 1495 (1997)
- Wales D J et al. *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
- Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
- Komatsuzaki T, Berry R S *J. Chem. Phys.* **110** 9160 (1999)
- Vekhter B et al. *J. Chem. Phys.* **106** 4644 (1997)
- Bragg W, Williams H J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **145** 699 (1934)
- Ziman J M *Models of Disorder* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979)
- Smirnov B M *Statistical Physics and Kinetic Theory of Atomic Systems* (M.: IVT RAN, 2001)
- Reiss H, Frisch H L, Lebowitz J L *J. Chem. Phys.* **31** 369 (1959)
- Lindemann F A *Z. Phys.* **11** 609 (1910)
- Hansen J-P, Verlet L *Phys. Rev.* **184** 151 (1969)
- Etters R D, Kaelberer J *Phys. Rev. A* **11** 1068 (1975)
- Etters R D, Kaelberer J B *J. Chem. Phys.* **66** 512 (1977)
- Kaelberer J B, Etters R D *J. Chem. Phys.* **66** 3233 (1977)
- Zhou Y et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2323 (2002)
- Смирнов Б М *ЖЭТФ* **112** 1847 (1997)
- Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
- Смирнов Б М *Георг. матер.* **35** 672 (1999)
- Smirnov B M, in *Nucleation Theory and Applications: Research Workshop, Dubna, Russia, April 1999* (Eds J W P Schmelzer, G Röpke, V B Priezzhev) (Dubna: JINR, 1999) p. 355
- Berry R S, Smirnov B M, in *Nucleation Theory and Applications: Research Workshop, Dubna, Russia, April 2000* (Eds J W P Schmelzer, G Röpke, V B Priezzhev) (Dubna: JINR, 2002) p. 340
- Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **120** 889 (2001)
- Gutzow I, Schmelzer J *The Vitreous State* (Berlin: Springer, 1995)
- Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **122** 298 (2002)
- Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **118** 5979 (2003)
- Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976)
- Echt O, Sattler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **47** 1121 (1981)
- Echt O et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** 860 (1982)
- Ding A, Hesslich J *Chem. Phys. Lett.* **94** 54 (1983)
- Harris I A, Kidwell R S, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **53** 2390 (1984)
- Phillips J C *Chem. Rev.* **86** 619 (1986)
- Harris I A et al. *Chem. Phys. Lett.* **130** 316 (1986)
- Miehle W et al. *J. Chem. Phys.* **91** 5940 (1989)
- Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
- Kim S S, Stein G D *J. Colloid. Interface Sci.* **87** 180 (1982)
- Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **78** 5067 (1983)
- Farges J et al. *J. Chem. Phys.* **84** 3491 (1986)
- Lee J W, Stein G D *J. Phys. Chem.* **91** 2450 (1987)
- Farges J et al. *Adv. Chem. Phys.* **70** 45 (1988)
- Bartell L S *Chem. Rev.* **86** 491 (1986)
- Van de Waal B W *J. Chem. Phys.* **98** 4909 (1993)
- Easter D C et al. *Chem. Phys. Lett.* **157** 277 (1989)
- Easter D C, Whetten R L, Wessel J E *J. Chem. Phys.* **94** 3347 (1991)
- Beck S M, Hecht J H *J. Chem. Phys.* **96** 1975 (1992)
- Martin T P et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2322 (1994)
- Martin T P *Phys. Rep.* **273** 199 (1996)
- Смирнов Б М *УФН* **162** (12) 97 (1992)
- Ino S *J. Phys. Soc. Jpn.* **27** 941 (1969)
- Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 119 (1992)
- Смирнов Б М *УФН* **163** (10) 29 (1993)
- Doye J P K, Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **103** 4234 (1995)
- Kittel Ch *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1986)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика: нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1974)
- Wang S-W, Falicov L M, Searcy A W *Surf. Sci.* **143** 609 (1984)
- Raoult B et al. *Philos. Mag. B* **60** 881 (1989)
- Смирнов Б М *ТВТ* **33** 700 (1995)
- Kihara T, Koba S *J. Phys. Soc. Jpn.* **7** 348 (1952)

73. Bunn Ch *Crystals* (New York: Academic Press, 1964)
74. Leibfried G *Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle* (Handbuch der Physik, Bd. VII, Teil 2) (Berlin: Springer, 1955)
75. Mackay A L *Acta Cryst.* **15** 916 (1962)
76. Смирнов Б М *УФН* **164** 1165 (1994)
77. Smirnov B M *Chem. Phys. Lett.* **232** 395 (1995)
78. Smirnov B M *Phys. Scripta* **51** 402 (1995)
79. Lennard-Jones J E *Proc. R. Soc. London Ser. A* **106** 636 (1925)
80. Jones J E, Ingham A E *Proc. R. Soc. London Ser. A* **107** 463 (1924)
81. Northby J A et al. *Z. Phys. D* **12** 69 (1989)
82. Xie J et al. *J. Chem. Phys.* **91** 612 (1989)
83. van de Waal B W *J. Chem. Phys.* **90** 3407 (1989)
84. Бэрри Р С, Смирнов Б М, Стрижев А Ю *ЖЭТФ* **112** 1082 (1997)
85. Smirnov B M, Strizhev A Yu, Berry R S *J. Chem. Phys.* **110** 7412 (1999)
86. Бэрри Р С, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **117** 562 (2000)
87. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **113** 728 (2000)
88. Northby J A *J. Chem. Phys.* **87** 6166 (1987)
89. Van de Waal B W *Z. Phys. D* **20** 349 (1991)
90. Aziz R A, Slaman M J *Chem. Phys.* **130** 187 (1989)
91. Aziz R A, Slaman M J *J. Chem. Phys.* **92** 1030 (1990)
92. Dham A K et al. *Mol. Phys.* **67** 1291 (1989)
93. Dham A K et al. *Chem. Phys.* **142** 173 (1990)
94. Смирнов Б М *УФН* **171** 1291 (2001)
95. Beck T L, Doll J D, Freeman D L *J. Chem. Phys.* **90** 5651 (1989)
96. Leitner D M, Doll J D, Whitnell R M *J. Chem. Phys.* **94** 6644 (1991)
97. Леонас В Б *УФН* **107** (3) 29 (1972)
98. Сена Л А *Единицы физических величин и их размерности* (М.: Наука, 1977)
99. Окунь Л Б *Физика элементарных частиц* (М.: Наука, 1984)
100. Krainov V P *Qualitative Methods in Physical Kinetics and Hydrodynamics* (New York: American Institute of Physics, 1992)
101. Moses A J *The Practicing Scientist's Handbook* (New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1978)
102. Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E *The Properties of Gases and Liquids* 4th ed. (New York: McGraw-Hill, 1987)
103. Rabinovich V A et al. *Thermophysical Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon* (Washington, DC: Hemisphere Publ. Corp., 1988)
104. Emsley J *The Elements* 2nd ed. (Oxford: Clarendon Press, 1991)
105. Barin I *Thermochemical Data of Pure Substances* 2nd ed. (Weinheim: VCH, 1993)
106. Lide D R (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* 79th (London: CRC Press, 1998–1999)
107. Smirnov B M *Phys. Scripta* **58** 595 (1998)
108. Schubert E, Creuzburg M, Müller-Lierheim W *Phys. Status Solidi B* **76** 301 (1976)
109. Bostanjonglo O, Kleinschmidt B *Z. Phys. A* **21** 276 (1977)
110. Sonnenblick Y et al. *Chem. Phys. Lett.* **52** 276 (1977)
111. Smirnov B M *Physics of Ionized Gases* (New York: John Wiley, 2001)
112. Smirnov B M *Physics of Atoms and Ions* (New York: Springer, 2003)
113. Bernal J D *Nature* **183** 141 (1959)
114. Scott G D *Nature* **178** 908 (1960)
115. Bernal J D, Mason J *Nature* **188** 908 (1964)
116. Hoover W G, Ree F H *J. Chem. Phys.* **49** 3609 (1968)
117. Rintoul M D, Torquato S *Phys. Rev. Lett.* **77** 4198 (1996)
118. Rintoul M D, Torquato S *Phys. Rev. E* **58** 532 (1998)
119. Hirschfelder J O, Curtiss Ch F, Bird R B *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954)
120. Goettel K A et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 665 (1989)
121. Reichlin R et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 669 (1989)
122. Eremets M I et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2797 (2000)
123. Boehler R et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 5731 (2001)
124. Jephcoat A P et al. *Phys. Rev. Lett.* **59** 2670 (1987)
125. Cynn H et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 4552 (2001)
126. Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B *Phys. Rev. Lett.* **87** 165505 (2001)
127. Weitz D A, Oliveria M *Phys. Rev. Lett.* **52** 1433 (1984)
128. Weitz D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **53** 1657 (1984)
129. Weitz D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1416 (1985)
130. Keefer K D, Schaefer D W *Phys. Rev. Lett.* **56** 2376 (1986)
131. Aubert C, Cannell D S *Phys. Rev. Lett.* **56** 738 (1986)
132. Dimon P et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 595 (1986)
133. Wilcoxon J P, Martin J E, Schaefer D W *Phys. Rev. A* **39** 2675 (1989)
134. Pusey P N, van Megen W *Nature* **320** 340 (1986)
135. Pusey P N, van Megen W *Phys. Rev. Lett.* **59** 2083 (1987)
136. Pusey P N et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 2753 (1989)
137. Zhu J et al. *Nature* **387** 883 (1997)
138. Chu J H, Lin I *Phys. Rev. Lett.* **72** 4009 (1994)
139. Thomas H et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 652 (1994)
140. Hayashi Y, Tachibana K *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L804 (1994)
141. Melzer A, Trottenberg T, Piel A *Phys. Lett. A* **191** 301 (1994)
142. Цытович В Н *УФН* **167** 57 (1997)
143. Нефедов А П, Петров О Ф, Фортгов В Е *УФН* **167** 1215 (1997)
144. Morfill G E et al. *Phys. Plasma* **6** 1769 (1999)
145. Shukla P K, Mamun A A *Introduction to Dusty Plasma Physics* (Bristol: IOP Publ., 2001)
146. Фортгов В Е и др. *УФН* **174** 495 (2004)
147. Morfill G E et al. *Phys. Scripta* **T107** 59 (2004)
148. Ichimaru K *Rev. Mod. Phys.* **34** 1 (1982)
149. Kremer K, Robbins M O, Grest G S *Phys. Rev. Lett.* **57** 2694 (1986)
150. Meijer E J, Frenkel D *J. Chem. Phys.* **94** 2269 (1991)
151. Фортгов В Е, Якубов И Т *Неидеальная плазма* (М.: Энергоатомиздат, 1994)
152. Hamaguchi S, Farouki R T, Dubin D H E *Phys. Rev. E* **56** 4671 (1997)
153. Vaulina O, Khrapak S, Morfill G *Phys. Rev. E* **66** 016404 (2002)
154. Khrapak S A et al. *Phys. Rev. E* **66** 046414 (2002)
155. Rytönen A, Valkealahti S, Manninen M *J. Chem. Phys.* **106** 1888 (1997)
156. Стишов С М *УФН* **114** 3 (1974)
157. Van Vitzburg W, Stryland J C *Can. J. Phys.* **46** 811 (1968)
158. Crawford R K, Daniels W B *Phys. Rev. Lett.* **21** 367 (1968)
159. Стишов С М, Федосимов В И *Письма ЖЭТФ* **14** 326 (1971)
160. Cheng V M, Daniels W B, Crawford R K *Phys. Lett. A* **43** 109 (1973)
161. Zha C, in S et al. *J. Chem. Phys.* **85** 1034 (1986)
162. Jephcoat A P, Beresin S, in *Proc. US-Japan Conf. Mineral Physics, Washington, 1997*
163. Alder B J, Hoover W G, Young D A *J. Chem. Phys.* **49** 3688 (1968)
164. Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* **55** 1128 (1971)
165. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **114** 6816 (2001)
166. Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **69** 1664 (1992)
167. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4283 (1990)
168. Natanson G, Amar F, Berry R S *J. Chem. Phys.* **78** 399 (1983)
169. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Chem. Phys. Lett.* **107** 227 (1984)
170. Davis H L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **86** 6456 (1987)
171. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **71** 3987 (1993)
172. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
173. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 99 (1997)
174. Schmidt M et al. *Nature* **393** 238 (1998)
175. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **125** 414 (2004)
176. Berry R S *Chem. Rev.* **93** 2379 (1993)
177. Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **166** 419 (1990)
178. Cheng H-P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
179. Beck T L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **87** 545 (1987)
180. Haberland H, in *Metal Clusters* (Ed. W Ekardt) (Chichester: Wiley, 1999)
181. Haberland H, in *Atomic Clusters and Nanoparticles: Les Houches, Session LXXIII, 2–28 July 2000* (Eds C Guet et al.) (Berlin: Springer, 2001)
182. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1191 (2001)
183. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 203402 (2001)
184. Gobet F et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 183403 (2002)
185. Reyes-Nava J A, Garzón I L, Michaelian K *Phys. Rev. B* **67** 165401 (2003)
186. Bixon M, Jortner J *J. Chem. Phys.* **91** 1631 (1989)
187. Labastie P, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **65** 1567 (1990)
188. Wales D J *Mol. Phys.* **78** 151 (1993)
189. Wales D J, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **73** 2875 (1994)
190. Umirzakov I H *Phys. Rev. E* **60** 7550 (1999)
191. Mülken O, Stamerjohanns H, Borrmann P *Phys. Rev. E* **64** 047105 (2001)

192. Eitel W *The Physical Chemistry of the Silicates* (Chicago: Univ. of Chicago Press, 1954)
193. Bondi A *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses* (New York: Wiley, 1968)
194. Feltz A *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper* (Berlin: Akademie-Verlag, 1983)
195. Kouchi A, Kuroda T *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** L807 (1990)
196. Смирнов Б М *УФН* **125** 331 (1978)
197. Naghizadeh J, Rice S A *J. Chem. Phys.* **36** 2710 (1962)
198. Bewilogua L, Gladun L, Kubsch B J. *Low Temp. Phys.* **4** 299 (1971)
199. Schmidt W F *Liquid State Electronics of Insulating Liquids* (Boca Raton: CRC Press, 1997)
200. Harms J, Toennies J P, Dalfovo F *Phys. Rev. B* **58** 3341 (1998)
201. Harms J et al. *Phys. Rev. B* **63** 184513 (2001)
202. Smirnov B M *Plasma Chem. Plasma Proc.* **13** 673 (1993); Смирнов Б М *УФН* **163** (10) 29 (1993)
203. Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994)
204. Смирнов Б М *УФН* **170** 495 (2000)
205. Cohen M H, Grest G S *Ann. New York Acad. Sci.* **371** 199 (1981)
206. Fox T G (Jr), Flory P J *J. Appl. Phys.* **21** 581 (1950)
207. Fox T G (Jr), Flory P J *J. Phys. Chem.* **55** 221 (1951)

### Phase transitions and adjacent phenomena in simple atomic systems

#### R.S. Berry

*Department of Chemistry, University of Chicago,  
5735 South Ellis Av., Chicago, IL 60637, USA,  
Tel. 01-773-702-7021  
Fax 01-773-834-4049  
E-mail: berry@uchicago.edu*

#### B.M. Smirnov

*Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences  
Izhorskaya ul. 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation  
Tel./Fax (7-095) 190-4244  
E-mail: smirnov@oivtran.iitp.ru*

Clusters and bulk systems of bound atoms with pairwise interactions have two types of excitations, configurational, due to change of the atomic configurations and thermal, associated with atomic vibrations. The configurational excitation is responsible for phase transitions in such systems and can be considered as the transition from the global minimum of the potential energy surface of atoms in a multidimensional space of atomic coordinates to its local minima. From this standpoint various aspects of aggregate states of atomic clusters are considered including coexistence of the liquid and solid cluster phases, the freezing point as the temperature of transition from the metastable state of the liquid state to unstable state, the glassy states as unstable configurationally excited states with large lifetimes, the phase transition under high pressures when the order distribution of atoms is violated for the solid state. The concept of voids as elementary configuration excitations allows us to consider the glass-solid transition and processes of the growth of nuclei of a new phase as a result of void transport. The degree of violation of thermodynamics for clusters and bulk systems near the phase transition is analyzed. It is shown that thermal motion of atoms gives a significant contribution to the entropy jump of the phase transition, that allows us to use the Lindemann criterion for the phase transition and other criteria which use parameters of thermal motion of atoms, though the nature of the phase transition is determined by configuration excitation.

PACS numbers: 36.40.Ei, 61.72.Ji, 64.70.Dv, 64.70.Pf

Bibliography — 207 references

*Received 13 July 2004, revised 22 November 2004*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **175** (4) 367–411 (2005)

*Physics – Uspekhi* **48** (4) (2005)