

## Кластеры и фазовые переходы

Б.М. Смирнов

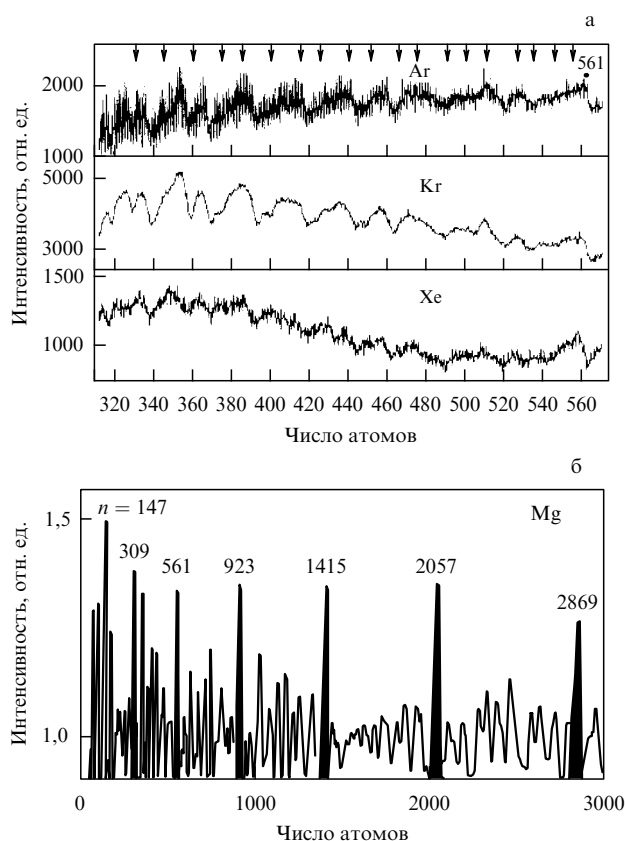
*Обсуждаются фундаментальные вопросы физики кластеров, которым отведена седьмая позиция в классификации В.Л. Гинзбурга особо важных современных проблем физики.*

PACS numbers: 36.40, – с, 61.46.Bc, 64.70.Dv

Кластеры занимают седьмую позицию в классификации современных проблем В.Л. Гинзбурга, и данный доклад посвящен некоторым фундаментальным вопросам этого направления. Кластер — система, состоящая из конечного числа одинаковых частиц (или атомов), обычно связанных. Кластеры сохраняют свою индивидуальность, пока они изолированы, и поэтому используются в форме кластерных пучков для получения новых материалов, что является одним из направлений нанотехнологий, в источниках рентгеновского излучения и нейтронов. Далее будут обсуждаться только фундаментальные вопросы физики кластеров.

Кластеры стали рассматриваться как самостоятельный физический объект начиная с 1980-х годов, когда экспериментально было показано [1], что твердые кластеры характеризуются магическими числами. При таких числах атомов в кластере различные параметры кластеров — энергия связи атомов, потенциал ионизации атомов, энергия сродства к электрону и т.д. — имеют экстремумы. Далее приводятся два примера такого типа: масс-спектр кластеров инертного газа, т.е. функция распределения по размерам для кластеров, образующихся при выходе газа из сопла (рис. 1а) [2], и масс-спектр фотоионизации (рис. 1б) [3] для пучка кластеров магния. Магические числа относятся к заполненным кластерным структурам и в рассматриваемых случаях, в которых кластер имеет оболочечную структуру, отвечают заполнению оболочек кластера.

Поскольку это свойство относится только к твердым кластерам, вид масс-спектра кластеров может быть использован для определения температуры плавления кластеров, пучок которых проходит через термостат (рис. 2а) [4]. При этом осциллирующая структура масс-спектра свидетельствует о твердом состоянии кластеров, непрерывная структура — о жидком, и переход между ними дает температуру плавления для кластера данного



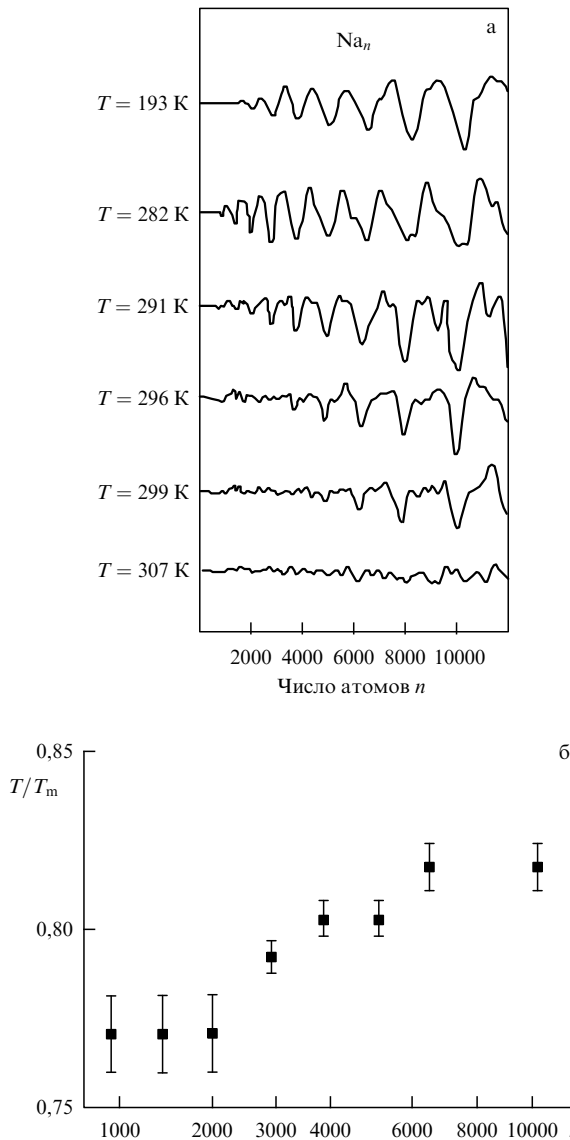
**Рис. 1.** (а) Масс-спектр кластеров инертных газов, образующихся при свободном истечении инертного газа из сопла. (б) Масс-спектр кластеров магния, образующихся в результате фотоионизации пучка кластеров магния [3]: максимумы отвечают структурам заполненного икосаэдра.

размера (рис. 2б) [4]. Что касается размера кластера, отметим, что магические числа наблюдаются в кластерах размером до нескольких десятков тысяч атомов [5].

Кластеры, являясь самостоятельным физическим объектом, в то же время могут использоваться в качестве модели макроскопических систем. При этом эволюция кластеров с относительно высокой энергией электронного возбуждения, которая заключается в изменении

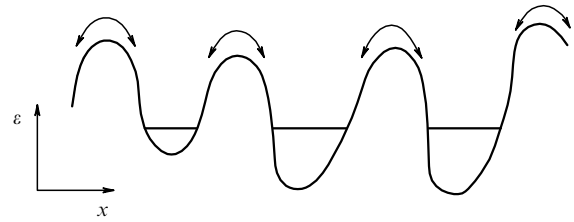
**Б.М. Смирнов.** Институт высоких температур РАН,  
127412 Москва, ул. Ижорская 13/19, Российская Федерация  
Тел./Факс (499) 190-42-44  
E-mail: bsmirnov@orc.ru

Статья поступила 15 ноября 2006 г.

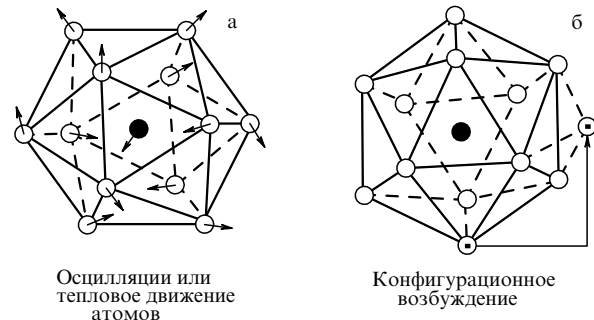


**Рис. 2.** (а) Масс-спектр кластеров натрия, образующихся в термостате при указанной температуре. (б) Температура плавления кластеров натрия по отношению к температуре плавления макроскопического натрия в соответствии с данными рис. а.

конфигурации составляющих кластер атомов, может быть описана как перемещение точки вдоль поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кластера в многомерном пространстве координат атомов. Принципиальное свойство ППЭ, установленное в 1970-х годах при первых попытках компьютерного моделирования кластера [6], состоит в большом числе ее локальных минимумов. Например, ППЭ лэннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов, имеет более тысячи локальных минимумов [6, 7], и их число экспоненциально увеличивается с возрастанием числа атомов в кластере [8, 9]. Это приводит к специфическому поведению кластеров, а также сложных молекул, включая биомолекулы, которое выражается в том, что конфигурация атомов в кластере в течение довольно длительного времени по сравнению с характерным временем осцилляций соответствует определенному локальному минимуму ППЭ, а далее происходит переход на соседний локальный минимум ППЭ через барьер (рис. 3). Такой характер эволю-



**Рис. 3.** Характер перехода через седловую точку в процессе эволюции ансамбля многих атомов.



**Рис. 4.** Типы возбуждения в кластере за счет осцилляций отдельных атомов и в результате конфигурационного возбуждения кластера [11].

ции кластеров носит название динамики седловых точек (saddle-crossing dynamics) и ведет к разделению конфигурационных и осцилляционных степеней свободы (рис. 4) [10], что является общим свойством атомных систем [11]. При этом фазовый переход связан с переходами между конфигурационными степенями свободы.

Одной из особенностей кластеров является сосуществование фаз в области фазового перехода [12], так что переход от одного агрегатного состояния к другому происходит в некоторой области значений параметра возбуждения (температуры в изотермическом случае или энергии возбуждения в адиабатическом), тогда как в макроскопической системе этот переход происходит скачком. Сосуществование фаз в области фазового перехода является свойством конечной системы, при этом исчезает различие между фазовыми переходами первого и второго рода. Этот факт, который демонстрируется на рис. 5 [12], свидетельствует о бимодальном распределении суммарной кинетической энергии атомов лэннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов, которая усреднена по осцилляциям атомов.

Характер динамического сосуществования фаз таков, что некоторое время кластер находится в одном агрегатном состоянии, а затем — в другом, и время нахождения в каждом состоянии велико по сравнению со временем осцилляций атомов, которое составляет порядка  $1/\omega_D$ , где  $\omega_D$  — дебаевская частота. Динамическое сосуществование фаз в кластере приводит к появлению ряда его характерных свойств вблизи точки фазового перехода, в частности, теплоемкость изолированного кластера, которая выражается через его среднюю температуру, связанную с кинетической энергией атомов, может быть отрицательной в области фазового перехода [9, 13]. Это означает, что увеличение энергии возбуждения изолированного кластера индуцирует частичный переход его

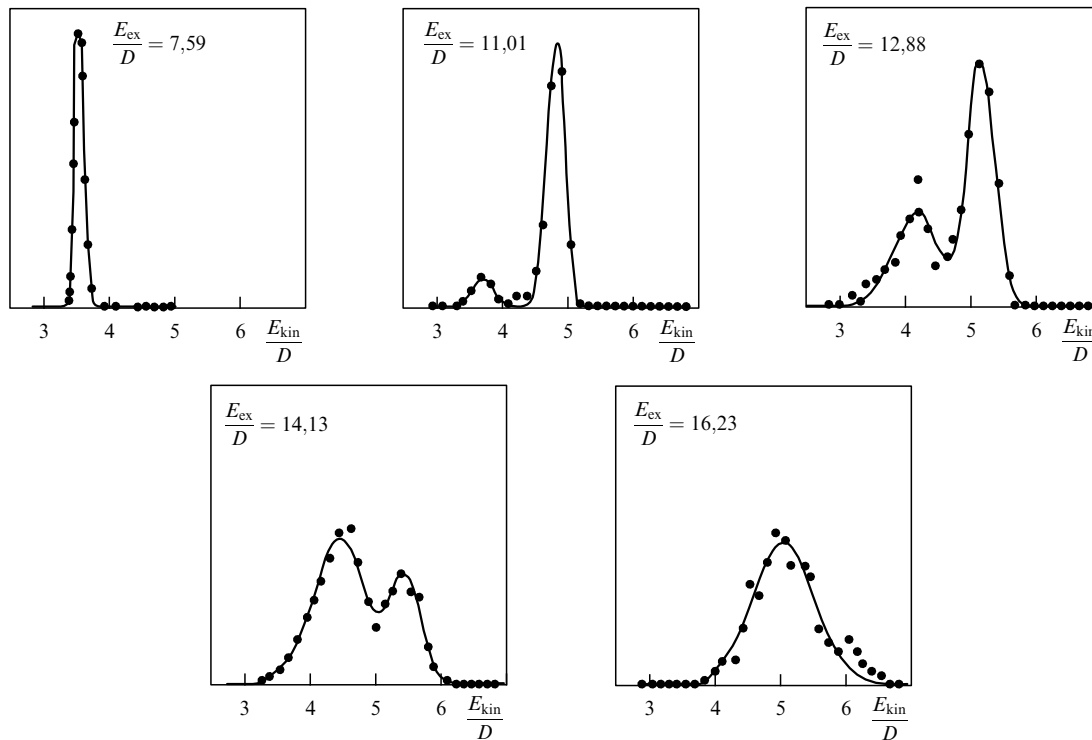


Рис. 5. Распределение по полной кинетической энергии атомов для леннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов [12].

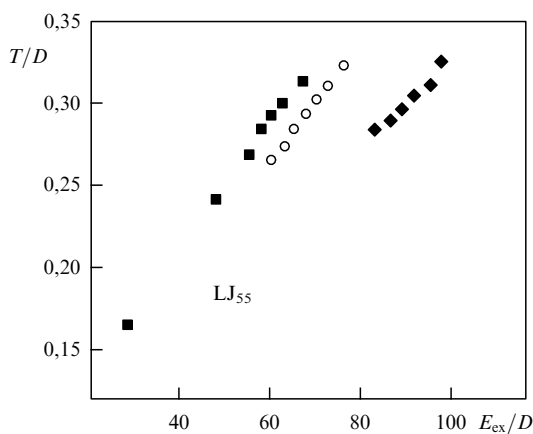


Рис. 6. Калорические кривые для леннард-джонсовского кластера, состоящего из 55 атомов [14].

тепловой энергии в энергию конфигурационного возбуждения.

Отметим, что ниоткуда не следует постулат о существовании двух агрегатных состояний простой системы атомов. Опыт, связанный с кластерами, показывает, что в некоторых случаях (леннард-джонсовский кластер, состоящий из 8 и 14 атомов) имеется только одно агрегатное (твердое) состояние, а в других случаях — несколько агрегатных состояний, как в случае леннард-джонсовского кластера, состоящего из 55 атомов (рис. 6). Калорические кривые, полученные в результате компьютерного моделирования, показывают, что имеются твердое и жидкое агрегатные состояния этого кластера, а также агрегатное состояние, характеризующееся твердым кором и жидкой поверхностью. Кстати, эксперименталь-

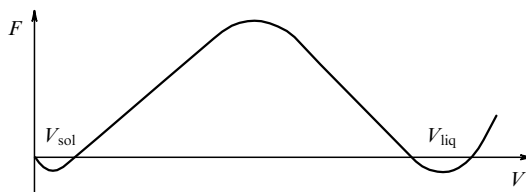


Рис. 7. Свободная энергия системы взаимодействующих атомов в зависимости от числа внутренних пустот [17].

ное исследование макроскопических систем позволяет отделить поверхностное плавление от объемного, поскольку эти явления отвечают разным температурам. Кластерный опыт углубляет наше понимание фазовых переходов в макроскопических системах и заставляет обобщить классические определения фазы и фазового перехода.

При описании эволюции кластера удобно упростить концепцию седловой динамики, вводя элементарное конфигурационное возбуждение — пустоту [15], тем самым переходя от динамического описания кластеров как систем связанных атомов к статистическому описанию. При слабом конфигурационном возбуждении твердого состояния пустота соответствует вакансии, а при заметном возбуждении становится статистической характеристикой, поскольку ее размер, форма и энергия образования изменяются во времени, причем мы имеем дело со средними характеристиками пустот. С точки зрения концепции пустот переход из жидкого состояния в твердое отвечает уходу пустот наружу [16]. При наличии двух агрегатных состояний зависимость свободной энергии конденсированных инертных газов от числа пустот внутри этой системы атомов (рис. 7) имеет два минимума — твердый и жидкий, что дает твердое и

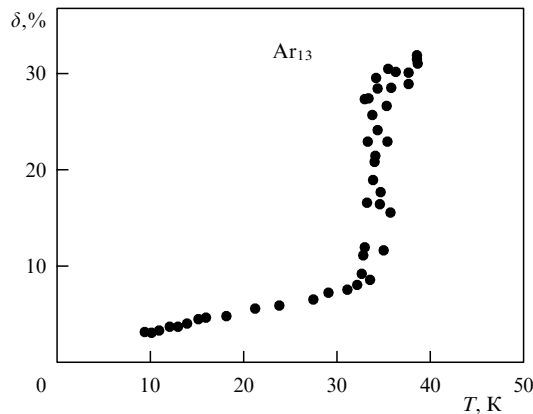


Рис. 8. Флуктуация корня квадратного из среднего квадрата расстояния между ближайшими соседями для леннард-джонсовского кластера аргона, состоящего из 13 атомов [13].

жидкое агрегатные состояния, одно из которых стабильное, другое — метастабильное.

На основе концепции пустот мы рассмотрим два аспекта агрегатных состояний. Первый связан с критерием фазового перехода. В частности, критерий Линдемана [18], который существует около века, постулирует плавление макроскопической системы атомов в случае, когда амплитуда колебания атомов составляет 10–15 % от среднего расстояния между ними. Современные критерии, возникшие с развитием компьютерных методов, используют корреляции в распределении атомов (см., например, [19]). В качестве примера на рис. 8 приводится зависимость корня квадратного из относительной флуктуации длины связи для леннард-джонсовского кластера, состоящего из 13 атомов. Эта величина имеет скачок в точке плавления. Анализируя критерии плавления, можно заметить противоречие между природой фазового перехода, связанного с конфигурационным возбуждением, и практическими критериями, которые опираются на тепловое движение атомов. Поскольку конфигурационные и осцилляционные степени свободы разделяются, фазовый переход не может быть связан с тепловым движением атомов. Этот парадокс разрешается, если обратиться к данным таблицы, в которой приводятся значения скачков энтропии при фазовом переходе для нулевой температуры и температуры плавления. Энтропия жидкого состояния как более рыхлого при повышении температуры изменяется резче, чем в случае твердого, и в этой части энтропии проявляется связь теплового движения атомов с агрегатным состоянием.

**Таблица.** Изменение удельной энтропии при плавлении для леннард-джонсовских кластеров, состоящих из 13 и 55 атомов, а также для макроскопического инертного газа [14]

	$\Delta S_0$	$\Delta S_m$	$\Delta S_0/\Delta S_m, \%$
LJ <sub>13</sub>	5,2	$7,9 \pm 0,3$	$66 \pm 3$
LJ <sub>55</sub>	$31 \pm 2$	$45 \pm 2$	$69 \pm 7$
Макроскопический инертный газ *	0,73	$1,68 \pm 0,03$	$43 \pm 1$

\*  $\Delta S_0, \Delta S_m$  — приходящиеся на один атом изменения энтропии при нулевой температуре и температуре плавления соответственно.

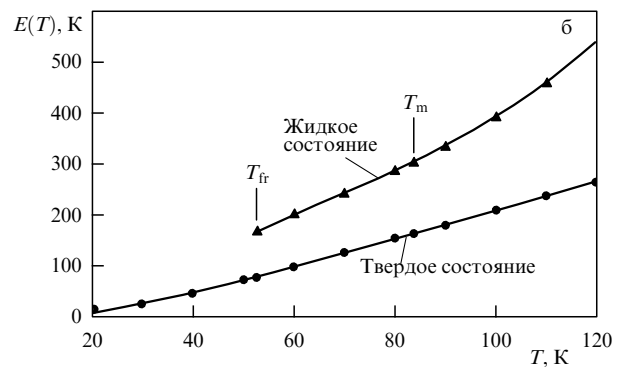
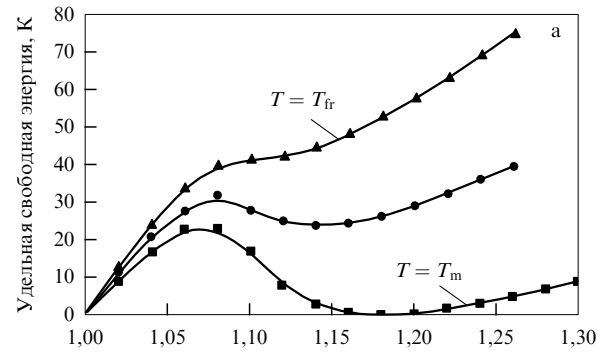


Рис. 9. (а) Кривые удельной свободной энергии аргона, построенные на основе модели пустот. (б) Калорические кривые для макроскопического аргона, полученные на основе данных рис. а [20].

Второй аспект связан с другой особенностью поведения кривой плавления для простых систем взаимодействующих частиц, таких как конденсированные инертные газы, — образованием стеклоподобных состояний. Как видно из рис. 9б, жидкий минимум для энергии Гиббса конденсированного аргона исчезает при некоторой температуре — температуре замерзания, и при меньших значениях температуры метастабильное жидкое состояние не существует.

Поскольку переход из жидкого агрегатного состояния в твердое соответствует уходу пустот наружу и диффузия пустот в атомной системе носит активационный характер, при быстром охлаждении пустоты могут быть "заморожены" внутри системы. Для простой макроскопической системы атомов, каковой являются конденсированные инертные газы, стеклоподобное состояние может быть приготовлено двумя способами — быстрым охлаждением жидкой системы или напылением атомов на подложку при низкой температуре. В обоих случаях образующаяся система атомов имеет аморфную структуру, т.е. является стеклоподобным состоянием системы атомов, которое при нагревании может перейти в твердое состояние с кристаллической структурой. На рисунке 10 показана эволюция аргона для образца, полученного при напылении аргона на подложку при температуре 10 К (температура плавления 84 К) с последующим его нагреванием, где характеристикой состояния конденсированного аргона является давление насыщенных паров аргона над образцом. Анализ "стеклянного" перехода (из стеклоподобного состояния в кристаллическое) при нагревании образца на основе концепции пустот показывает близость между параметрами экспериментального стекло-

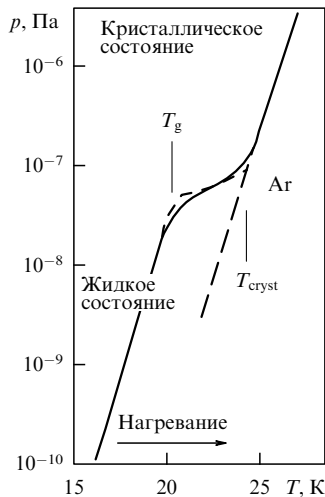


Рис. 10. Распад стеклоподобного состояния аргона, полученного при напылении атомов аргона на подложку с температурой 10 K [21, 22].

подобного состояния и параметрами замороженной жидкости.

Таким образом, проведенный анализ отдельных вопросов физики кластеров и происходящих в них фазовых переходов отражает фундаментальную природу физики кластеров.

### Clusters and phase transitions

**B.M. Smirnov**

*Institute for High Temperature, Russian Academy of Sciences,  
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation  
Tel./Fax (7-499) 190-42 44  
E-mail: bsmirnov@orc.ru*

Fundamental problems of cluster physics are reviewed that occupy item 7 in V.L. Ginzburg's list of major current problems in physics.

PACS numbers: 36.40.-c, 61.46.Bc, 64.70.Dv

Bibliography — 22 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 177 (4) 369–373 (2007)

Работа частично поддержана грантом РФФИ (06-02-16146).

### Список литературы

1. Echt O, Sattler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **47** 1121 (1981)
2. Miehe W et al. *J. Chem. Phys.* **91** 5940 (1989)
3. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **176** 343 (1991)
4. Martin T P et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2322 (1994); Martin T P *Phys. Rep.* **273** 199 (1996)
5. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **172** 209 (1990)
6. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971); **24** 645 (1975)
7. Komatsuzaki T, Berry R S *J. Chem. Phys.* **110** 9160 (1999)
8. Wales D J et al. *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
9. Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
10. Vekhter B et al. *J. Chem. Phys.* **106** 4644 (1997)
11. Smirnov B M *Principles of Statistical Physics* (Berlin: Wiley, 2006)
12. Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
13. Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **175** 367 (2005)
14. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
15. Reiss H, Frisch H L, Lebowitz J L *J. Chem. Phys.* **31** 369 (1959)
16. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer-Verlag, 2000)
17. Смирнов Б М *ЖЭТФ* **112** 1847 (1997)
18. Lindemann F A *Phys. Z.* **11** 609 (1910)
19. Zhou Y et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2323 (2002)
20. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **120** 889 (2001)
21. Gutzow I, Schmelzer J *The Vitreous State: Thermodynamics, Structures, Rheology, and Crystallization* (Berlin: Springer, 1995)
22. Kouchi A, Kuroda T *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** L807 (1990)

Received 15 November 2006

*Physics – Uspekhi* **50** (4) (2007)