

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ**Фазовые переходы в кластерах различных типов**

Р.С. Берри, Б.М. Смирнов

Рассмотрены свойства кластеров в области фазового перехода, которые для малых кластеров, содержащих менее 100 атомов, определяются сосуществованием фаз. Хотя фазовый переход связан с изменением конфигурационного состояния, а конфигурационная степень свободы кластера отделяется от колебательных (тепловых) степеней свободы при низких температурах, тем не менее тепловое движение атомов даёт заметный вклад в энтропию перехода. В противоположность диэлектрическим кластерам, для которых конфигурация атомов в жидкоком агрегатном состоянии мало изменяется при нагревании, жидкое состояние металлических кластеров включает в себя большое число конфигурационных состояний, и эта смесь конфигураций атомов зависит от температуры. В данном обзоре проанализированы особенности диэлектрических и металлических кластеров в области фазового перехода, а также характер перехода диэлектрик–металл для кластеров. Рассмотрены экспериментальные аспекты исследования металлических кластеров и их использование в нанотехнологии для создания кластерных катализаторов.

PACS numbers: 36.40.Ei, **61.46.–w**, 64.70.Hz

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200902b.0147

Содержание

1. Введение (147).
2. Особенности кластерных агрегатных состояний и фазовых переходов (148).
 - 2.1. Общие принципы эволюции кластеров.
 - 2.2. Конфигурационное возбуждение кластеров.
3. Плавление кластера, состоящего из 13 атомов (152).
 - 3.1. Агрегатные состояния кластеров, состоящих из 13 атомов.
 - 3.2. Фазовые переходы в металлических кластерах, содержащих 13 атомов.
 - 3.3. Характер сосуществования фаз в кластерах, состоящих из 13 атомов.
4. Фазовые переходы в больших диэлектрических кластерах (164).
 - 4.1. Сосуществование фаз в диэлектрических кластерах.
 - 4.2. Характер плавления диэлектрических кластеров.
 - 4.3. Роль ангармонизма колебаний атомов в плавлении кластеров.
 - 4.4. Теплоёмкость кластера в области плавления.
5. Плавление и свойства металлических кластеров (167).
 - 5.1. Свойства металлических кластеров.
 - 5.2. Взаимодействия в металлических кластерах.
 - 5.3. Структура кластеров золота и фазовые переходы.
 - 5.4. Экспериментальные методы анализа металлических кластеров.

6. Заключение (174).
- Список литературы (175).

1. Введение

Во многих случаях большие однородные кластеры как системы одинаковых связанных атомов являются удобными моделями для макроскопических атомных систем, которые соответствуют кластерам бесконечных размеров. В то же время кластер является специфическим физическим объектом, некоторые свойства которого отсутствуют в макроскопических атомных системах, так что исследование свойств кластера имеет самостоятельное значение. Наиболее интересным отличительным свойством твердого кластера являются магические числа. Кластеры с магическим числом атомов характеризуются максимумами энергии связи атомов кластера, потенциала ионизации кластера, энергии сродства к электрону как функции числа атомов. Это относится и к заселенности состояний кластера данного размера, когда кластеры находятся в равновесии в газе или плазме. Соответственно магические числа определяются как локальные максимумы в масс-спектрах кластеров [1–7] и наблюдаются также в спектрах фотоионизации кластеров [8–10] и в экспериментах по дифракции электронов, взаимодействующих с кластерами [11–16], хотя такие эксперименты требуют специального анализа [17, 18]. Существование магических чисел является основной причиной немонотонной зависимости различных параметров (например, температуры плавления) от числа атомов в кластере.

Другое специфическое свойство состоит в сосуществовании фаз кластера в некоторой области внешних параметров вблизи температуры плавления. Это свойство относится к кластерам малых размеров и было

Р.С. Берри (R.S. Berry). Department of Chemistry,
University of Chicago, 929 East 57th St., Chicago, IL 60637, USA
Тел. (01) 773-702-7021. Факс (01) 773-834-4049

E-mail: berry@uchicago.edu

Б.М. Смирнов. Объединенный институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская 13/19, 127412 Москва, Российская Федерация
Тел./Факс (499) 190-42-44
E-mail: bmsmirnov@gmail.com

Статья поступила 24 июля 2008 г.,
после доработки 27 октября 2008 г.

открыто при компьютерном моделировании малых леннард-джонсовских (ЛД) кластеров [19–22]; далее оно было сформулировано и описано при компьютерном моделировании ЛД-кластеров с заполненными атомными оболочками [23–28]. Данное явление означает, что кластер может находиться в различных фазовых состояниях. В частности, в случае твёрдой и жидкой фаз кластер проводит часть времени в твёрдом состоянии, а другую часть времени — в жидким состоянии; время перехода между этими состояниями относительно невелико. Существование фаз в окрестности фазового перехода является универсальным свойством малых систем. В области существования фаз свободные энергии кластера, относящиеся к разным фазовым состояниям, оказываются близкими. Это является ключом для количественного описания существования фаз в кластере.

При анализе фазовых переходов для простых атомных систем [29–32] разделим степени свободы кластера на два типа — колебательные и конфигурационные, считая их независимыми [33]. Фазовый переход связан с конфигурационным возбуждением, как это будет показано в разделе 2.1 для кластера, содержащего 13 атомов. Отметим, что тепловое движение атомов в кластере благодаря колебаниям кластера также является важным для фазового перехода между твёрдым и жидким состоянием [32, 34].

Переходя от кластеров с простым характером взаимодействия (например, с парным взаимодействием атомов) к металлическим кластерам, необходимо включить в рассмотрение также электронные степени свободы, которые могут стать важными для фазового перехода. Электронный спектр многоатомной системы, определяемый валентными электронами взаимодействующих атомов, представляет собой полосы в пространстве энергий, состоящие из близко расположенных уровней. Для металлической системы энергетическая полоса заполнена электронами не полностью, т.е. заполненная часть полосы не отделена энергетической щелью от возбужденных электронных состояний, и переход из занятых в свободные состояния требует малой энергии. Кроме того, полосы с разными квантовыми числами электронов могут перекрываться. Эти факты имеют принципиальное значение для характера плавления металлических кластеров. Далее мы проанализируем роль электронных переходов в фазовом переходе в металлических кластерах.

Чтобы понять принципиальные особенности рассматриваемой проблемы, мы остановимся на различных предельных случаях. Будем сравнивать леннард-ジョンсовские и металлические кластеры, а также рассмотрим подробно ЛД-кластер, содержащий 13 атомов, как кластер наименьшего размера с заполненной атомной оболочкой, так что нижнему конфигурационно возбужденному состоянию кластера соответствует максимальная относительная энергия возбуждения. Для описания характера плавления этого кластера и существования фаз мы используем язык классической термодинамики как наиболее простой и универсальный метод интерпретации результатов. Будут использованы и другие подходы, такие как динамика и кинетика эволюции кластера на основе свойств поверхности потенциальной энергии кластера. Сопоставление различных концепций, моделей и подходов для диэлектричес-

кого и металлического кластеров позволяет понять разные аспекты фазового перехода в кластерах. Это и является целью данной работы.

2. Особенности кластерных агрегатных состояний и фазовых переходов

2.1. Общие принципы эволюции кластеров

Начнем с общих концепций и моделей для кластеров с парным взаимодействием атомов, используя для кластера — системы связанных одинаковых атомов — как динамическое, так и термодинамическое описание. Классическая термодинамика, которая была развита в XIX веке [35, 36] и на которую мы будем далее опираться, имеет дело с атомными частицами, движущимися по классическим законам, и использует концепции агрегатного состояния и фазового перехода для системы частиц как целого. Для макроскопической атомной системы фаза, или агрегатное состояние, вводится как пространственно однородное распределение атомов с границами, и фазовый переход между агрегатными состояниями имеет ступенчатый характер при изменении температуры или энергии системы. Переход от макроскопических систем к кластерам требует модификации этого определения фазы таким образом, чтобы для очень большого кластера это определение переходило в приведённое выше. Тогда удобно ввести агрегатное состояние как набор конфигурационных состояний с близкими энергиями возбуждения [32]. При этом сами кластеры занимают промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и макроскопическими твёрдыми телами или жидкостями, с другой стороны.

Динамическое описание эволюции кластеров основано на методах молекулярной динамики (МД), так что уравнения движения для каждого атома решаются последовательно через короткие промежутки времени. На основе таких расчётов может быть разрешён ряд вопросов, относящихся к природе фазовых переходов. В частности, на основе динамического анализа системы ограниченного числа связанных атомов можно понять, почему фазовые переходы существуют в кластерах и отсутствуют в атомах и молекулах. Анализ поведения атомов в кластере на основе метода МД позволяет установить связь между характером взаимодействия атомов в кластере и агрегатными состояниями кластера. Тем самым такой анализ даёт возможность детально понять различные аспекты физики агрегатных состояний кластера и фазовых переходов. Классическое моделирование динамики кластеров даёт пространственное распределение атомов и их распределение по скоростям в каждый момент времени, т.е. обширную информацию о поведении кластера. При переходе к термодинамике остается малая часть этой информации, однако при этом выделяются наиболее важные характеристики объекта.

Компьютерное моделирование кластеров методом МД с классическим описанием атомов наиболее удобно для систем с парным взаимодействием атомов. Чаще всего для этой цели используется потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса [37, 38], имеющий вид

$$U(R) = D \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right], \quad (2.1)$$

где R — расстояние между атомами, R_0 — равновесное расстояние между атомами в двухатомной молекуле, D — глубина потенциальной ямы. Хотя этот потенциал не описывает даже конденсированные инертные газы [32, 39, 40] и поэтому не относится к реальным системам, он удобен как модельный, поскольку содержит одновременно короткодействующую и дальнодействующую части, и поэтому может быть использован для модельного описания систем слабо взаимодействующих атомов или молекул, в частности, конденсированных инертных и молекулярных газов.

Переход от результатов динамического анализа кластера к термодинамическому оставляет малую часть полученной информации, которая тем не менее позволяет описать поведение кластера в области сосуществования фаз. Основными термодинамическими параметрами в случае сосуществования твёрдого и жидкого агрегатных состояний являются температура кластера (или температуры твёрдого и жидкого состояний для кластера — микроканонического ансамбля атомов), энергия и энтропия перехода, а также вероятности нахождения кластера в твёрдом и жидкок состояниях при данной температуре (или энергии атомов) кластера и параметр ангармонизма для твёрдого и жидкого состояний при этой температуре. На основе этих параметров можно составить картину эволюции кластера в области сосуществования фаз. Эти данные могут быть дополнены информацией второго плана, вытекающей из результатов динамического моделирования кластера, которая в данном случае может включать среднее время жизни каждого агрегатного состояния при данной температуре, распределение по временам жизни и другим параметрам кластера и т.д. Эта информация даёт более детальное описание поведения кластера.

Такое сочетание динамического и термодинамического описаний поведения кластера открывает возможность для понимания микроскопической природы агрегатных состояний кластера и фазового перехода. При этом принципиально, что, как это следует из результатов компьютерного моделирования малых ЛД-кластеров методами молекулярной динамики [19, 20], и Монте-Карло [21, 22], по мере изменения температуры кластера или полной энергии атомов фазовый переход происходит непрерывно, а не скачком. Последующее детальное исследование характера сосуществования фаз с помощью компьютерного моделирования ЛД-кластеров методом МД [23–28] даёт современное понимание этой проблемы.

В противоположность нашему пониманию фазовых переходов в макроскопических системах, которое получено на основе концепций классической термодинамики и экспериментальных данных, представления о фазовых превращениях в кластерах основаны на других методах. В случае фазового перехода в макроскопических атомных системах ярким примером классической термодинамики является правило Гиббса [35, 36], согласно которому число степеней свободы атомной системы f , число компонент c и число фаз p в условиях равновесия связаны соотношением $f = c - p + 2$. Эти знания, полученные на основе классической термодинамики для макроскопических систем, должны быть учтены и для кластеров с поправкой на размер атомной системы.

Важным элементом при описании диэлектрических кластеров является концепция поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кластера. Основой этой концепции

является приближение Борна–Оппенгеймера для многоатомных систем, в которых электроны быстро перераспределяются по мере изменения атомной конфигурации за счёт движения ядер, так что каждая конфигурация атомов ведет к определённому равновесному электронному распределению и электронной энергии независимо от истории создания данной конфигурации. Это справедливо, когда энергия электронного возбуждения велика по сравнению с тепловой энергией, так что реализуется только нижнее электронное состояние системы. В таком случае эволюцию атомной системы можно рассматривать как движение в многомерном пространстве атомных координат вдоль одной ППЭ, что соответствует адиабатическому приближению, в котором ППЭ не зависит от атомных скоростей. Это позволяет перейти от описания движения системы в фазовом пространстве атомов к эволюции атомной системы в пространстве только атомных координат.

При анализе эволюции кластера как движения вдоль ППЭ принципиальное значение имеют свойства ППЭ, которые для диэлектрического кластера с парным взаимодействием атомов в первую очередь связаны с большим числом локальных минимумов [41–45]. В частности, для ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов, число геометрически различаемых локальных минимумов, которые могут влиять на характер эволюции кластера, составляет порядка тысячи [41, 47]. Более того, имеется примерно $n!$ перестановочных изомеров кластера, содержащего n атомов [43–45, 48, 49]. Рассматриваемый далее характер эволюции диэлектрического кластера как движения вдоль ППЭ в рамках адиабатического приближения справедлив, если характерная тепловая энергия атомов мала по сравнению с высотой барьера между соседними локальными минимумами ППЭ. Тогда время нахождения кластера в окрестности данного локального минимума велико по сравнению с временем перехода в область соседнего локального минимума. Это позволяет рассматривать каждый локальный минимум как текущее конфигурационное состояние кластера с соответствующей энергией возбуждения конфигурационного состояния, так что можно разделить колебательные и конфигурационные степени свободы кластера [33]. Этот характер эволюции кластера является основой при анализе диэлектрических кластеров.

Положения барьеров между соседними локальными минимумами ППЭ определяют скорости переходов между ними, и концепция ППЭ для анализа эволюции кластера справедлива при нулевой температуре. При конечных температурах кластера требуется более детальное знание топографии ППЭ. Однако даже ограниченная информация о ППЭ может дать качественное или полу-количественное описание переходов между локальными минимумами ППЭ. Седловая структура ППЭ является ключевой и неотъемлемой характеристикой динамики кластера [43–46], поскольку она ответственна за нахождение вблизи каждого локального минимума в течение долгого времени. Поэтому динамика эволюции диэлектрического кластера, которая определяется переходами между локальными минимумами ППЭ, часто называется седловой динамикой (saddle-crossing dynamics) [47].

2.2. Конфигурационное возбуждение кластеров

Можно выделить две степени свободы диэлектрического кластера: тепловую, связанную с колебаниями атомов в

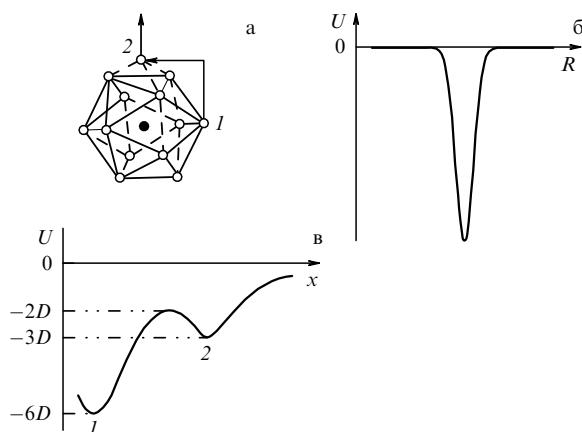


Рис. 1. Конфигурационное возбуждение кластера из 13 атомов с короткодействующим взаимодействием между атомами — ближайшими соседями. (а) Характер конфигурационного возбуждения кластера. (б) Парный потенциал взаимодействия атомов. (в) Сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты перехода. Цифры 1 и 2, указанные на рис. 1а, отвечают стабильным конфигурациям атомов, которые в свою очередь соответствуют агрегатным состояниям кластера.

кластере, и конфигурационную. Рисунок 1а демонстрирует основное конфигурационное состояние кластера, состоящего из 13 атомов, в котором доминирует взаимодействие между ближайшими соседями, а также характер конфигурационного возбуждения кластера; рис. 1б содержит вид потенциала взаимодействия между атомами в кластере. В результате конфигурационного возбуждения атом переходит из поверхностной оболочки кластера (положение 1) на поверхность кластера (положение 2), где он образует связи с тремя соседними атомами. Отметим, что короткодействующее взаимодействие атомов в кластере означает взаимодействие между атомами — ближайшими соседями, что для парного характера взаимодействия соответствует малой ширине ямы на рис. 1б по сравнению с расстоянием между ближайшими соседями.

Проанализируем конфигурационное возбуждение кластера, представленное на рис. 1а, более детально. Атом на поверхностной оболочке кластера имеет шесть ближайших соседей, т.е. шесть связей, когда он находится в позиции 1, а после перехода на поверхность кластера (позиция 2) он имеет три связи. Поэтому, если не учитывать тепловое движение атомов (т.е. при нулевой температуре), энергия рассматриваемого конфигурационного возбуждения равна $3D$, где D — энергия разрыва одной связи. Однако при оптимальном переносе атома из начального состояния в конечное в процессе переноса можно сохранить только две связи. Это означает, что начальное и конечное состояния разделены барьером высотой D , т.е. этот барьер находится выше основного конфигурационного состояния (начальное состояние) на величину $4D$. Приведенные значения энергий относятся к короткодействующему взаимодействию атомов в кластере при нулевой температуре. При наличии дополнительного дальнодействующего взаимодействия и конечной температуре эти величины несколько изменятся, однако характер соотношения между приведенными величинами сохранится.

Это простое представление позволяет описать характер переходов между конфигурационными состояниями

данного кластера. Наряду с возбуждением кластера возможен обратный переход, когда находящийся на поверхности кластера атом возвращается в состав оболочки кластера, а через некоторое время другой атом переходит на поверхность. Таким способом осуществляется равновесие между основным и нижним конфигурационным состоянием данного кластера. При этом переходы поверхностного атома в конфигурационно возбужденном состоянии по поверхности кластера требуют преодоления барьера величиной D в случае короткодействующего взаимодействия атомов. Соответственно эти перемещения атома по поверхности кластера осуществляются эффективнее, чем переходы между основным и возбужденным конфигурационным состоянием кластера и тем более по сравнению с обменом своими позициями для двух атомов в основном конфигурационном состоянии. Поэтому, связывая агрегатное состояние кластера с подвижностью атомов в этом состоянии, основное конфигурационное состояние кластера можно отнести к твердому агрегатному состоянию, а нижнее конфигурационное состояние, возмущенное за счёт взаимодействия атомов, — к жидкому агрегатному состоянию. Присутствие дальнодействующего взаимодействия в кластере принципиально не изменит этой картины, если взаимодействие между ближайшими соседями доминирует.

Можно рассмотреть динамику переходов в кластере с других позиций, основываясь на свойствах поверхности потенциальной энергии кластера в многомерном пространстве координат атомов [48, 49]. Рисунок 1в содержит сечение ППЭ в случае перехода между двумя локальными минимумами ППЭ. В частности, переход, представленный на рис. 1в, соответствует переходу на рис. 1а. При этом направление x (рис. 1в) соединяет точки 1 и 2 (рис. 1а). Это устанавливает аналогию между фазовым переходом и переходом между конфигурационными состояниями кластера, отвечающими локальным минимумам ППЭ. Отметим, что использование ППЭ для описания эволюции кластера пригодно для диэлектрических кластеров. В случае металлических кластеров имеется много конфигурационных возбуждений кластера, примыкающих по энергии к нижнему конфигурационно возбуждённому состоянию, а сам переход в конфигурационно возбуждённое состояние связан с изменением координат, по крайней мере, нескольких атомов. Поэтому техника ППЭ описания фазовых переходов для металлических кластеров мало продуктивна. В этом случае удобнее опираться на спектр электронов кластера, который в пространстве энергий состоит из полос. Если валентная полоса заполнена не полностью, кластер проявляет металлические свойства. Верхнее занятное электроном состояние носит название НМО-уровня (highest occupied molecular orbital). При низких температурах уровни энергии электронов ниже НМО-уровня заняты, так что свойства кластера определяет поведение электронов на НМО-уровне. Такое описание металлического кластера оказывается более продуктивным, чем на основе ферми-поверхности для электронов.

Важным элементом при моделировании кластеров является приведение результатов компьютерного моделирования методом МД к термодинамическому описанию, т.е. установление связи между динамическим и термодинамическим описаниями кластера. Действитель-

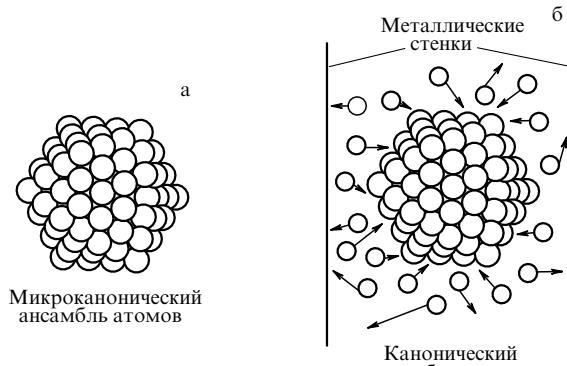


Рис. 2. Взаимодействие кластера с окружением, когда он является микроканоническим (а) или каноническим (б) ансамблем атомов, т.е. характеризуется постоянной энергией и постоянной температурой соответственно.

но, динамический характер эволюции кластера включает в себя обширную информацию, и при выделении наиболее важной и принципиальной её части следует представить результаты в термодинамических терминах. Кроме того, характер эволюции кластера зависит от внешних условий, в которых находится кластер. Рисунок 2 выделяет наиболее распространённые случаи взаимодействия кластера с окружением, когда он является микроканоническим и каноническим ансамблем атомов. При этом микроканоническим ансамблем является изолированный кластер, находящийся в вакууме, а кластер, находящийся в термостате, является каноническим ансамблем. В эксперименте последний случай можно осуществить, поместив кластер в металлическую трубу, стенки которой поддерживаются при определённой температуре, и заполнив её гелием (рис. 2б). Столкновение атомов гелия со стенками и кластером установит температуру кластера равной температуре трубы. Отметим, что возможность нахождения кластера в разных агрегатных состояниях не следует из общих соображений. Согласно опыту исследований кластеры имеют, по крайней мере, два агрегатных состояния. Мы будем далее ориентироваться на случай кластера с двумя агрегатными состояниями — твёрдым и жидким.

Проанализируем динамику эволюции кластера с двумя агрегатными состояниями при типичных условиях, которые соответствуют следующей иерархии характерных времён в кластере:

$$\tau \ll \tau_{\text{ag}}, \quad (2.2)$$

где τ_{ag} — типичное время нахождения кластера в каждом агрегатном состоянии, τ — характерное время столкновения атомов внутри кластера, которое ответственно за установление термодинамического равновесия для атомов в кластере. Отметим, что этот режим не зависит от природы конфигурационно возбуждённого состояния, т.е. критерий (2.2) относится одновременно как к диэлектрическому, так и к металлическому кластеру.

Рассмотрим поведение кластера при различных внешних условиях. Для изолированного кластера (когда он является микроканоническим ансамблем атомов и его полная энергия сохраняется во времени) за время его нахождения в каждом агрегатном состоянии успевает

установиться термодинамическое равновесие согласно критерию (2.2). Поэтому состояние кластера описывается двумя температурами, T_{sol} для твёрдого и T_{liq} для жидкого агрегатного состояния. Эти температуры (согласно кинетическому определению температуры) могут быть связаны с полной кинетической энергией атомов кластера K , усреднённой за времена, превышающие характерный период колебаний кластера. Это соотношение имеет вид

$$K = \frac{3n - 6}{2} T,$$

где n — число атомов кластера и $3n - 6$ — число колебательных степеней свободы. В частности, для кластера, содержащего 13 атомов,

$$K_{\text{sol}} = \frac{33}{2} T_{\text{sol}}, \quad K_{\text{liq}} = \frac{33}{2} T_{\text{liq}}. \quad (2.3)$$

Если кластер находится в термостате, т.е. является каноническим ансамблем атомов, его температура одинакова для обоих агрегатных состояний, тогда как энергия кластера разная. Если кластер является микроканоническим ансамблем, то в окрестности температуры плавления имеет место сосуществование фаз, и единая термодинамическая температура кластера, которая связана со средней кинетической энергией атомов и получена усреднением за большой период времени, равна

$$T = w_{\text{sol}} T_{\text{sol}} + w_{\text{liq}} T_{\text{liq}}. \quad (2.4)$$

Здесь w_{sol} , w_{liq} — вероятности нахождения кластера в твёрдом и жидком агрегатном состояниях соответственно.

Рассматривая поведение изолированного диэлектрического кластера и характеризуя его одной поверхностью потенциальной энергии, имеем для полной энергии атомов кластера

$$E = U + K, \quad (2.5)$$

где K — полная кинетическая энергия атомов, U — внутренняя потенциальная энергия кластера, которая может быть связана с определённым локальным минимумом ППЭ. Введём агрегатные состояния кластера, включая в каждое из них области вблизи локальных минимумов ППЭ с близкими энергиями. Тем самым мы определяем агрегатное состояние как набор состояний с близкими потенциальными энергиями [50–52], т.е. относящимися к соответствующим локальным минимумам ППЭ.

Ограничиваюсь двумя агрегатными состояниями, имеем для полной энергии атомов кластера в твёрдом E_{sol} и жидком E_{liq} агрегатных состояниях:

$$E_{\text{sol}} = E_0 + K_{\text{sol}} + U_{\text{sol}}, \quad E_{\text{liq}} = E_0 + \Delta E + K_{\text{liq}} + U_{\text{liq}}, \quad (2.6)$$

где E_0 — полная энергия атомов в твёрдом состоянии при нулевой температуре, ΔE — энергия конфигурационного возбуждения жидкого состояния, K_{sol} , K_{liq} — полная кинетическая энергия атомов соответственно для твёрдого и жидкого состояния, U_{sol} и U_{liq} — суммарная потенциальная энергия атомов для твёрдого и жидкого состояния, отвечающая осцилляциям атомов.

На основе этих определений представим термодинамическую модель кластера в области сосуществования фаз в случае двух агрегатных состояний [50–52] и с помощью этой модели перейдём от динамического описания кластера к термодинамическому. Разделяя колебательные и конфигурационные степени свободы кластера [33], будем считать тепловое движение атомов, обусловленное колебаниями вблизи выбранного локального минимума ППЭ, классическим; при этом термодинамическое равновесие устанавливается между колебательными модами в соответствии с критерием (2.2). Тогда для каждого состояния можно построить строгую термодинамическую теорию [53], если считать колебания кластера гармоническими. В реальной ситуации необходимо учесть слабый ангармонизм колебаний кластера, характеризуя его в среднем параметром ангармонизма η , который является отношением средней суммарной кинетической энергии атомов K для заданного агрегатного состояния к полной энергии возбуждения состояния $U + K$. Для чисто гармонической системы этот параметр равен 1/2. Отметим, что параметры рассматриваемого кластера как системы большого числа связанных атомов характеризуются флуктуациями большой амплитуды, тогда как в данной версии термодинамического описания кластера флуктуациями пренебрегается. Поэтому анализируемые величины являются усреднёнными по большому промежутку времени, значительно превышающему характерный период колебаний атомов в кластере.

Таким образом, переходя от динамического описания кластера к термодинамическому в рамках указанных предположений, мы имеем дело с усреднёнными значениями энергий; параметр ангармонизма вводится как

$$\eta_{\text{sol}} = \frac{K_{\text{sol}}}{K_{\text{sol}} + U_{\text{sol}}}, \quad \eta_{\text{liq}} = \frac{K_{\text{liq}}}{K_{\text{liq}} + U_{\text{liq}}}. \quad (2.7)$$

Поскольку плотность атомов в жидким состоянии ниже, чем в твёрдом, то $\eta_{\text{liq}} < \eta_{\text{sol}}$ при любой температуре, при которой оба агрегатных состояния существуют. В случае гармонических колебаний атомов в кластере $\eta = 1/2$, и формула (2.6) принимает вид

$$E_{\text{sol}} = E_0 + \frac{3n - 6}{2} T_{\text{sol}}, \quad E_{\text{liq}} = E_0 + \Delta E + \frac{3n - 6}{2} T_{\text{liq}}, \quad (2.8)$$

где n — число атомов кластера. В области сосуществования фаз параметр ангармонизма близок к 1/2, но его небольшое отличие от половины существенно влияет на свойства кластера.

Отметим, что равновесие между двумя агрегатными состояниями диэлектрического кластера, которое определяет сосуществование фаз, выражается через энтропию перехода, т.е. разность энтропий двух агрегатных состояний. Для макроскопической системы связанных атомов температурная зависимость энтропии перехода несущественна, поскольку область температур для фазового перехода узкая; однако для кластеров она может быть существенной. Энтропия перехода складывается из части, связанной с конфигурационным возбуждением атома, и части, определяемой колебаниями атомов в кластере. Первая часть не зависит от температуры, вторая часть равна нулю, если принять, что колебания в каждом агрегатном состоянии гармонические. Тем

самым ангармонизм колебаний определяет ту часть энтропии перехода, которая связана с тепловым движением атомов. При этом жидкое состояние как более рыхлое характеризуется меньшим значением параметра ангармонизма. Поскольку вклад теплового движения в энтропию перехода существен, отклонение параметра ангармонизма η , определяемого формулой (2.7), от величины 1/2 имеет принципиальное значение как для самой энтропии перехода, определяющей температуру плавления, так и для температурной зависимости энтропии в области фазового перехода, ответственной за характер сосуществования фаз.

3. Плавление кластера, состоящего из 13 атомов

3.1. Агрегатные состояния кластеров, состоящих из 13 атомов

Кластер из 13 атомов является удобной атомной системой для изучения свойств кластеров. В основном состоянии, практически независимо от характера взаимодействия между атомами, этот кластер имеет структуру икосаэдра с заполненными атомными оболочками. Большая энергетическая щель отделяет основное состояние от нижнего конфигурационно возбужденного состояния, что позволяет выделить конфигурационное возбуждение 13-атомного кластера прямым способом. Кроме того, малое число атомов в кластере делает его удобным для компьютерного моделирования. В то же время такое число атомов достаточно для описания кластера в рамках классической термодинамики. Взаимодействие атомов в процессе их движения создает статистическое равновесие для осцилляций кластера и позволяет описать тепловое движение атомов определенной температурой системы атомов. Статистическое распределение атомов устанавливается скорее, чем переходы с изменением конфигурации атомов. Это позволяет оптимальным способом проанализировать роль конфигурационного возбуждения для фазовых переходов кластера, содержащего 13 атомов.

Начнём с состоящего из 13 атомов ЛД-кластера (т.е. кластера с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса между атомами) или кластера с парным взаимодействием атомов, где доминирует взаимодействие между ближайшими соседями (короткодействующее взаимодействие атомов в кластере). Тогда можно простым способом сконструировать конфигурационно возбужденное состояние, показанное на рис. 1а, как результат образования возмущённой вакансии на атомной оболочке. Для образования из основного конфигурационного состояния (твёрдого агрегатного состояния) этого нижнего конфигурационного состояния (жидкого агрегатного состояния) в рамках данной модели необходимо перевести один атом из оболочки кластера на его поверхность так, чтобы он не граничил с образованшейся вакансией. После этого атомы несколько сдвинутся в результате их взаимодействия, и образованная таким образом конфигурация атомов с учётом этих перемещений будет отвечать нижнему конфигурационно возбуждённому состоянию.

Отметим, что принципиальное свойство кластера, связанное с сосуществованием фаз в области плавления, было открыто именно для кластера, содержащего 13

атомов [19–25, 27, 28]. Основой для анализа сосуществования фаз было компьютерное моделирование кластера методами МД, и далее в обзоре термодинамические параметры кластера восстанавливались из результатов компьютерного моделирования.

Эволюция кластера в конфигурационно возбуждённом состоянии определяется, главным образом, движением атома, находящегося на поверхности кластера, и его обменом с поверхностными атомами. Процесс перемещения атома по поверхности кластера происходит эффективнее, чем перемещение атомов, находящихся на поверхностной оболочке кластера с вакансиями. Поэтому конфигурационное возбуждение на рис. 1а может быть рассмотрено как жидкое агрегатное состояние кластера. Согласно рис. 1 нижнее конфигурационное состояние кластера из 13 атомов, имеющего заполненную атомную оболочку, включает возбуждение одной элементарной конфигурации. Хотя не все конфигурационные возбуждения эквивалентны, модель, представляющая конфигурационное возбуждение диэлектрического кластера как сумму одинаковых элементарных возбуждений, привлекательна. При этом конфигурационное возбуждение отделено от теплового возбуждения кластера. Разделение степеней свободы кластера позволяет понять природу конфигурационного возбуждения для кластера из 13 атомов. Если в потенциале взаимодействия атомов кластера присутствует дальнодействующая часть, но взаимодействие между ближайшими соседями доминирует, характер конфигурационного возбуждения одинаков для разных потенциалов взаимодействия атомов, как это показано на рис. 1 для кластера, содержащего 13 атомов.

Динамика эволюции кластера может быть рассмотрена на основе поведения поверхности потенциальной энергии кластера в многомерном пространстве координат атомов [48, 49, 54]. Этот подход удобен для кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов, где взаимодействие между ближайшими соседями доминирует. Если дальнодействующее взаимодействие атомов также присутствует, то именно как энергия возбуждения кластера, равная $3D$ для кластера с короткодействующим взаимодействием (D — энергия разрыва одной связи); высота барьера D относительно конечного состояния изменяется при сохранении общей картины конфигурационного возбуждения кластера. На рисунке 3 [55] приведены возбуждённые конфигурации кластера, энергии возбуждения этих конфигураций и энергии седловых точек при конфигурационном возбуждении для ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов. Сравнение со случаем короткодействующего взаимодействия атомов показывает одинаковый характер возбуждения в этих случаях, но разные значения ответственных за это параметров.

Рассмотрим сосуществование фаз в ЛД-кластере, заключающееся в том, что часть времени кластер находится в твёрдом состоянии, другую часть — в жидком. Если пренебречь флуктуациями, то изменение во времени полной кинетической или полной потенциальной энергии атомов в кластере имеет вид, представленный на рис. 4а, который соответствует выполнению критерия (2.2). В действительности с учётом флуктуаций эти величины меняются во времени в соответствии с рис. 4б, в [56, 59]. Тем не менее эти данные могут аппроксимироваться зависимостью, приведённой на рис. 4а.

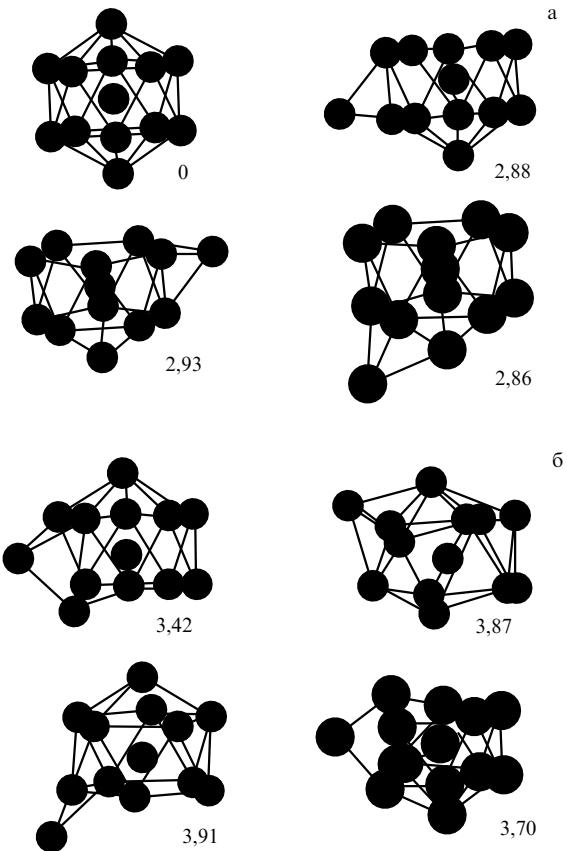


Рис. 3. Атомные конфигурации (а) в возбуждённых состояниях ЛД-кластера из 13 атомов и (б) для седловых точек этого кластера [55]. Энергия выражена в единицах D — энергии разрыва одной связи.

Компьютерное моделирование методом МД для ЛД-кластера из 13 атомов было проведено при условиях, когда он является как микроканоническим [23], так и каноническим ансамблем атомов [56]. Используем результаты этих исследований для анализа поведения кластеров в области сосуществования фаз. Существование двух агрегатных состояний в этом случае следует из рис. 5, который дает распределение потенциальной энергии атомов для ЛД-кластера из 13 атомов, когда он является каноническим ансамблем атомов, причём максимумы этого распределения относятся к агрегатным состояниям кластера. Бимодальный вид этих распределений свидетельствует о существовании двух агрегатных состояний в области сосуществования фаз. Общим в характере сосуществования фаз является то, что в жидком состоянии пространственное распределение атомов является более разреженным, чем в твёрдом состоянии. Поэтому параметр ангармонизма и вклад теплового движения в скачок энтропии при фазовом переходе определяется жидким состоянием.

Из компьютерного моделирования ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов и являющегося микроканоническим ансамблем атомов [23], можно определить как энергию конфигурационного возбуждения ΔE , так и значения параметра ангармонизма для твёрдого η_{sol} и жидкого η_{liq} состояний кластеров при различных температурах. Отметим, что в формулах (2.3) температуры твёрдого T_{sol} и жидкого T_{liq} агрегатных состояний выражаются через полную кинетическую энергию атомов в твёрдом K_{sol} и жидком K_{liq} агрегатном состояниях

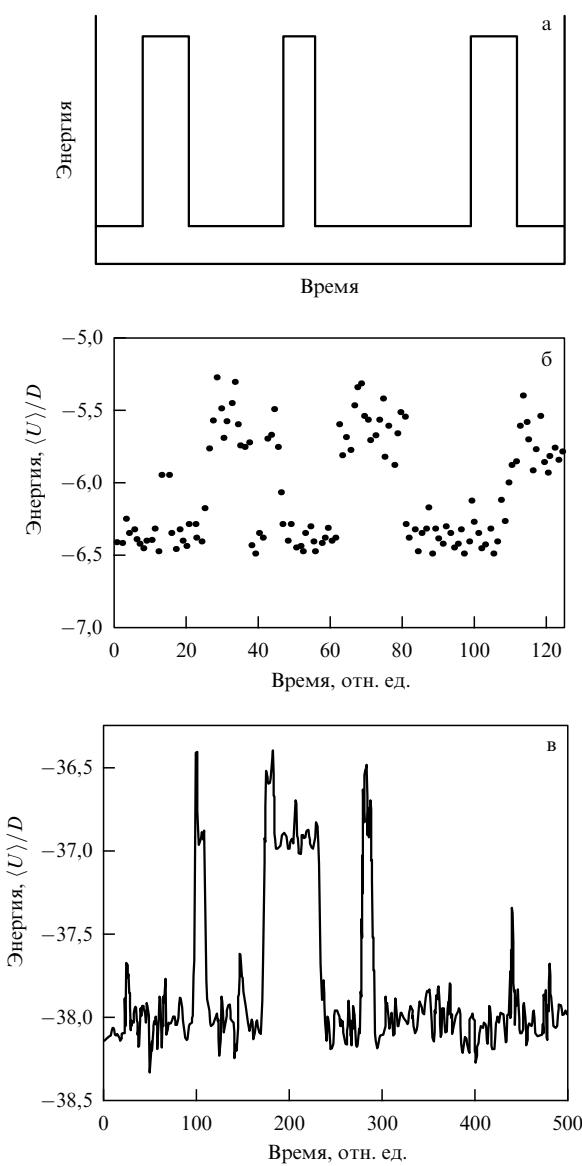


Рис. 4. Изменение во времени суммарной потенциальной энергии атомов кластера. (а) Усредненная по флюктуациям энергия в области сосуществования фаз. (б) Усредненная по колебаниям кластера энергия атомов изотермического ЛД-кластера из 13 атомов (по данным компьютерного моделирования [56]). (в) Та же величина для изолированного ЛД-кластера из 13 атомов (согласно компьютерному моделированию [59]) при энергии возбуждения кластера $10,8 D$, которая ниже энергии возбуждения при плавлении кластера ($13,8 D$).

при каждой энергии возбуждения кластера $E_{\text{ex}} = E - E_0$. Обработка данных [23] компьютерного моделирования ЛД-кластера показывает, что энергия фазового перехода ΔE практически не зависит от энергии возбуждения кластера и составляет [32, 57, 58]

$$\Delta E = (2,40 \pm 0,05) D. \quad (3.1)$$

Рисунок 6 [29, 32] содержит температурные зависимости параметра ангармонизма η для ЛД-кластера из 13 атомов. Эти данные получены из обработки результатов компьютерного моделирования [23], когда кластер является микроканоническим ансамблем атомов, и приведены к температурам соответствующих агрегатных состояний. Отметим, что параметр ангармонизма η ,

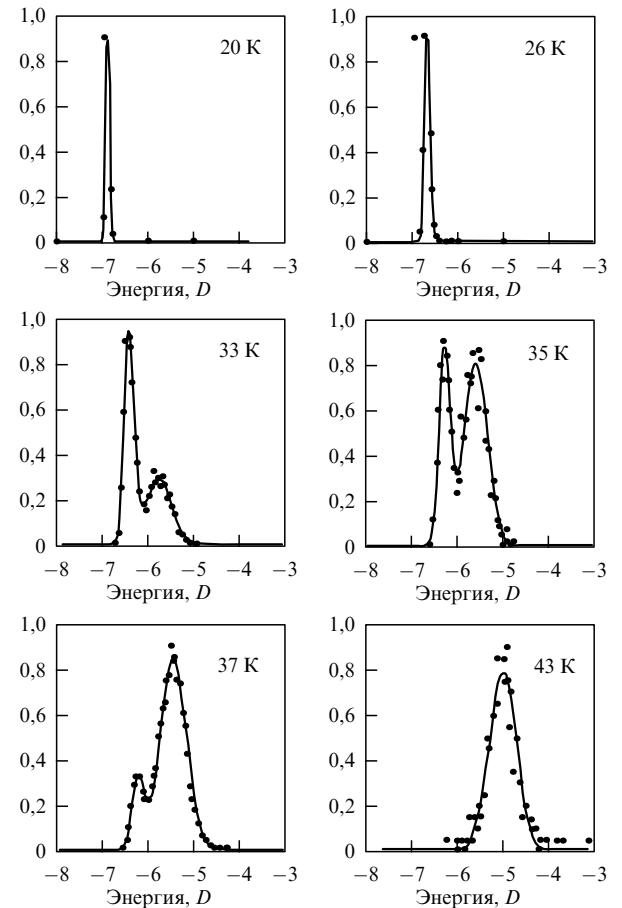


Рис. 5. Распределение по суммарной потенциальной энергии для атомов изотермического ЛД-кластера из 13 атомов и приведённую к взаимодействию атомов аргона [56]. Потенциальная энергия усреднена по промежутку времени, значительно превышающему характерный период колебаний кластера, но значительно меньшему характерному времени жизни агрегатных состояний. Энергия выражена в единицах D — энергии разрыва одной связи.

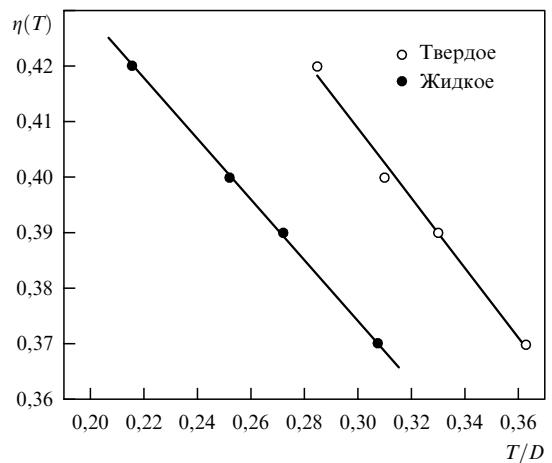


Рис. 6. Температурная зависимость параметра ангармонизма для твёрдого и жидкого агрегатных состояний изолированного ЛД-кластера, содержащего 13 атомов [29, 32].

определенный согласно формулам (2.7) для рассматриваемого ЛД-кластера, в анализируемом адиабатическом случае одинаков для твёрдого и жидкого агрегатного состояния: $\eta_{\text{sol}}(T_{\text{sol}}) = \eta_{\text{liq}}(T_{\text{liq}})$ в пределах точности этих

Таблица 1. Параметры изолированного ЛД-кластера из 13 атомов (по результатам компьютерного моделирования [23]); энергии и температуры выражены в единицах разрыва одной связи D

E_{ex}/D	11	12,9	14,1	16,2
K_{sol}/D	4,63	5,11	5,44	6,00
K_{liq}/D	3,56	4,15	4,48	5,07
T_{sol}/D	0,285	0,310	0,330	0,363
T_{liq}/D	0,216	0,252	0,272	0,307
η	0,42	0,40	0,39	0,37
p	0,1	0,4	1,8	4,0
$\Delta E/D$	2,5	2,4	2,5	2,5
$\Delta T/D$	0,059	0,058	0,058	0,056
$\Delta S(T_{\text{liq}})$	$6,9 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,4$	$8,5 \pm 0,3$	$8,6 \pm 0,3$

величин. Это отражает тот факт, что ангармонизм колебаний для более рыхлого жидкого состояния кластера проявляется при более низких температурах, чем для твёрдого состояния. В дополнение к этому в табл. 1 приведены некоторые параметры ЛД-кластера из 13 атомов. Отметим, что температурная зависимость параметра ангармонизма для жидкого состояния, приведённая на рис. 6, согласуется с результатами, которые следуют из данных компьютерного моделирования для этого кластера [56], когда он является каноническим ансамблем атомов.

Введём температуру плавления кластера T_m , находящегося при изотермических условиях, как

$$T_m = \frac{\Delta E}{\Delta S},$$

где ΔE , ΔS — скачки внутренней энергии и энтропии кластера при фазовом переходе. Используя полученное ранее значение (3.1) для изменения энергии при плавлении ΔE для ЛД-кластера из 13 атомов, которое считаем не зависящим от температуры, и пренебрегая температурной зависимостью для скачка энтропии ΔS , возьмём его значение при нулевой температуре, $\Delta S = \ln 180 = 5,2$. Тогда получим $T_m \approx 0,5D$. Если использовать данные табл. 1, согласно которым $\Delta S \approx 8$, получим для температуры плавления $T_m \approx 0,3D$. Расхождение этих результатов свидетельствует о том, что при анализе фазового перехода важно учитывать температурную зависимость параметров кластера, включая энтропию фазового перехода. Отметим, что если кластер моделируется суммой гармонических осцилляторов для твёрдого и жидкого состояний, то скачок энтропии не зависит от температуры. Это свидетельствует о важности параметров ангармонизма для твёрдого и жидкого агрегатных состояний при анализе фазового перехода.

К термодинамическим параметрам ЛД-кластера из 13 атомов, полученным из результатов компьютерного моделирования изолированного кластера, можно добавить информацию, которая следует из компьютерного моделирования кластера при изотермических условиях [56] согласно формуле (3.1). На основе таких расчётов можно построить калорические кривые $E_{\text{sol}}(T)$ и $E_{\text{liq}}(T)$ для твёрдого и жидкого агрегатных состояний. При этом разность этих величин определяется формулой

$$E_{\text{liq}} - E_{\text{sol}} = \Delta E + \frac{33}{2} T \left[\frac{1}{\eta_{\text{liq}}(T)} - \frac{1}{\eta_{\text{sol}}(T)} \right]. \quad (3.2)$$

Поскольку при изотермических условиях $T_{\text{sol}} = T_{\text{liq}} = T$, имеем $\eta_{\text{sol}}(T) > \eta_{\text{liq}}(T)$. Согласно формуле (3.1) разность

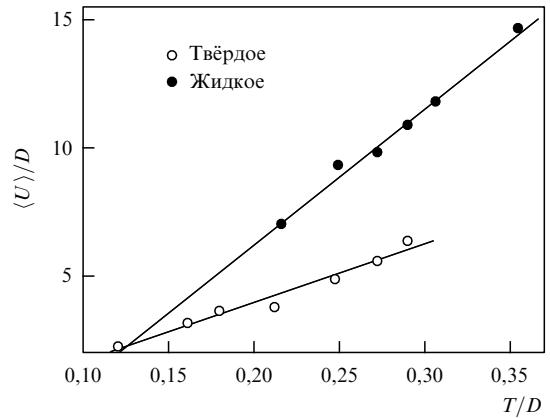


Рис. 7. Усреднённая по осцилляциям кластера суммарная потенциальная энергия атомов для изотермического ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов.

энергий превышает энергию фазового перехода [32] для изолированного кластера. Параметры η_{sol} и η_{liq} в области сосуществования фаз приведены на рис. 6 и позволяют также определить разность энергий $E_{\text{sol}}(T)$ и $E_{\text{liq}}(T)$ на основе данных для изолированного кластера [23]. Из результатов проведённого анализа следует также, что параметры ангармонизма для твёрдого и жидкого агрегатных состояний кластера при постоянной энергии его возбуждения (т.е. для изолированного кластера) одинаковы в пределах точности проводимых операций, тогда как температура жидкого состояния несколько ниже.

Рисунок 7 содержит полные потенциальные энергии атомов для ЛД-кластера из 13 атомов, являющегося каноническим ансамблем атомов. Энергии получены на основе компьютерного моделирования [56] методом МД, а приведённые зависимости являются аналогом калорических кривых и подсчитаны так, что при нулевой температуре для твёрдого состояния $U_{\text{sol}} = 0$. Эти зависимости позволяют проверить точность модели, согласно которой твёрдое и жидкое агрегатные состояния кластера являются суммой слабо ангармонических осцилляторов. В пределе низких температур теплоёмкость кластера в твёрдом и жидком состояниях $C = K/T = 33/2$ в соответствии с определением температуры кластера, где K — кинетическая энергия кластера. Ангармоническая модель даёт для потенциальной энергии твёрдого V_{sol} и жидкого V_{liq} агрегатных состояний:

$$V_{\text{sol}} = C \left[\frac{1}{\eta_{\text{sol}}(T)} - 1 \right], \quad V_{\text{liq}} = \Delta E + C \left[\frac{1}{\eta_{\text{liq}}(T)} - 1 \right]. \quad (3.3)$$

На рисунке 8 приведены температурные зависимости для величин

$$\xi_{\text{sol}} = \frac{U_{\text{sol}}(T)}{V_{\text{sol}}(T)}, \quad \xi_{\text{liq}} = \frac{U_{\text{liq}}(T) - \Delta E}{V_{\text{liq}}(T) - \Delta E}. \quad (3.4)$$

Эти параметры равны единице в рамках модели гармонических осцилляторов. Как следует из анализа рис. 8, модель слабо ангармонических осцилляторов более или менее справедлива для твёрдого агрегатного состояния, в то время как для жидкого состояния условия этой модели выполняются хуже. Причина такого поведения в том, что атом, совершивший переход на поверхность кластера,

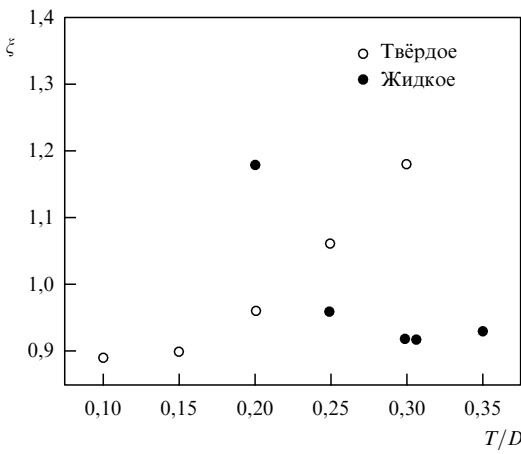


Рис. 8. Отношение (3.4) суммарной потенциальной энергии атомов кластера к его значению (3.3), относящемуся к слабо ангармонической модели для ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов, в случае твёрдого и жидкого агрегатных состояний.

передвигается по ней более или менее свободно, а не совершают слабо ангармонических колебаний.

Приведённая информация о ЛД-кластере из 13 атомов дополняется данными о характере равновесия между агрегатными состояниями кластера при заданной температуре. Введём константу равновесия p как

$$p = \frac{w_{liq}}{w_{sol}}, \quad (3.5)$$

где w_{sol} и w_{liq} — вероятности нахождения кластера соответственно в твёрдом и жидким состояниях. Согласно характеру существования фаз, когда основное время кластер находится в одном из агрегатных состояний, имеем соотношение $w_{sol} + w_{liq} = 1$, которое даёт

$$w_{sol} = \frac{1}{1+p}, \quad w_{liq} = \frac{p}{1+p}. \quad (3.6)$$

Введём конфигурационную температуру T_{con} , которая может отличаться от колебательной температуры и дается соотношением

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta E}{T_{con}} + \Delta S\right), \quad (3.7)$$

где ΔS — изменение энтропии кластера в результате фазового перехода. Ясно, что если кластер находится в термодинамическом равновесии, то конфигурационная температура T_{con} совпадает с колебательной температурой T . Если кластер является микроканоническим ансамблем атомов, колебательные температуры в твёрдом T_{sol} и жидком T_{liq} агрегатных состояниях разные, и их разность для рассматриваемого кластера равна

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{C} = \frac{2\Delta E}{33}, \quad (3.8)$$

если мы считаем колебания классическими, т.е. теплоёмкость кластера, содержащего 13 атомов, $C = 33/2$. В частности, для ЛД-кластера из 13 атомов разность температур в твердом и жидком состояниях

$$\Delta T \approx 0,06D,$$

где D — энергия разрыва одной связи. Очевидно, что конфигурационная температура T_{con} находится между температурой твёрдого T_{sol} и жидкого T_{liq} агрегатных состояний. Далее мы определим конфигурационную температуру для ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов.

Воспользуемся принципом детального равновесия для перехода между твёрдым и жидким агрегатными состояниями, который при равновесных условиях выражается как

$$w_{sol}v_{sol}(T_{sol}) = w_{liq}v_{liq}(T_{liq}), \quad (3.9)$$

где v_{sol} — частота перехода из твёрдого состояния в жидкое, v_{liq} — частота перехода из жидкого состояния в твёрдое. Значения этих частот связаны принципом детального равновесия [40, 57, 60–62]

$$\frac{v_{sol}(T)}{v_{liq}(T)} = g \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{T} + \Delta S\right), \quad (3.10)$$

где g — отношение статистических весов для жидкого и твёрдого агрегатных состояний, которое связано с энтропией перехода ΔS соотношением $\Delta S = \ln g$, и ΔE — энергия конфигурационного возбуждения. Учитывая наиболее сильную температурную зависимость для частот перехода и активационный характер перехода между агрегатными состояниями кластера, имеем

$$v_{sol}(T) \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{T} - \frac{E_b}{T}\right), \quad v_{liq}(T) \sim \exp\left(-\frac{E_b}{T}\right), \quad (3.11)$$

где T — колебательная температура для начального агрегатного состояния, ΔE — энергия конфигурационного возбуждения кластера, E_b — энергия барьера, который разделяет локальные минимумы ППЭ, относящиеся к разным агрегатным состояниям. Отсюда получим для константы равновесия между агрегатными состояниями изолированного кластера

$$p = \frac{w_{liq}}{w_{sol}} = \exp\left[\Delta S - \frac{\Delta E}{T_{sol}} - E_b\left(\frac{1}{T_{sol}} - \frac{1}{T_{liq}}\right)\right]. \quad (3.12)$$

Сравнивая выражение (3.12) с определением конфигурационной температуры (3.7), получим

$$T_{con} = \frac{T_{sol}}{1 + (E_b/\Delta E)(\Delta T/T_{liq})}. \quad (3.13)$$

Соотношение (3.13) для изолированного ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов, с учётом параметров $E_b = 0,56D$, $\Delta E = 33\Delta T/2\eta$ имеет вид

$$T_{con} = \frac{T_{sol}}{1 + 0,034D\eta/T_{liq}}. \quad (3.14)$$

Отсюда следует, что конфигурационная температура рассматриваемого кластера ближе к температуре твёрдого, чем жидкого состояния кластера. В частности, при температуре плавления константа равновесия $p = 1$ и имеем $T_{con} = 0,95T_{sol}^m = 0,315D$ [32], а также $T_{liq}^m = 0,82T_{sol}^m$ ($T_{sol}^m = 0,33D$, $T_{liq}^m = 0,27D$, $\eta_{sol}(T_{sol}^m) = \eta_{liq}(T_{liq}^m) = 0,39$).

Используя выражение (3.12) для константы равновесия p , относящейся к переходу между твёрдым и жидким

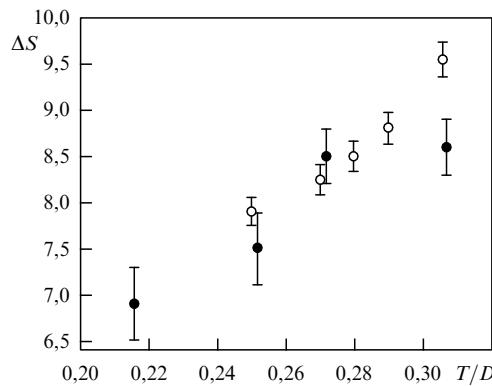


Рис. 9. Энтропия перехода при плавлении ЛД-кластера из 13 атомов при изотермических условиях. Заполненные кружки — данные компьютерного моделирования для изолированного кластера [23], приведённые к условиям изотермического кластера, а открытые кружки — обработка результатов компьютерного моделирования для изотермического ЛД-кластера из 13 атомов [56].

агрегатными состояниями, и восстанавливая значения константы равновесия из результатов компьютерного моделирования, можно определить величину энтропии перехода ΔS при различных температурах в области сосуществования фаз. При этом скачок энтропии относится к температуре жидкого состояния T_{liq} при анализе изолированного кластера методом компьютерного моделирования [23], если далее изменение энтропии привести к изотермическим условиям перехода. Значения изменения энтропии при фазовом переходе для различных температур кластера приведены в табл. 1 и на рис. 9. Данные для изменения энтропии дополняются на рис. 9 результатами компьютерного моделирования изотермического кластера [56]. В этом случае константа равновесия

$$p(T) = \exp \left[\frac{E_{\text{sol}} - E_{\text{liq}}}{T_{\text{con}}} + \Delta S(T) \right]. \quad (3.15)$$

В изотермическом случае мы используем в качестве энергии возбуждения кластера энергию конфигурационного возбуждения ΔE , а не разность внутренних энергий кластера $E_{\text{liq}} - E_{\text{sol}}$. Эти величины различаются при ангармоническом характере колебаний атомов в кластере. Отметим, что степень совпадения расчётной температурной зависимости скачка энтропии для изолированного и изотермического кластеров (см. рис. 9) свидетельствует о точности проведённых операций.

Компьютерное моделирование ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов, методом МД даёт полезный опыт в изучении кластеров в области сосуществования фаз. Динамический анализ даёт детальную информацию об эволюции кластера. В этом отношении термодинамический подход не может конкурировать с динамическим, однако использование термодинамических параметров приводит описание поведения кластера к простым и стандартным схемам на основе ограниченного числа параметров. Переход к термодинамическому описанию с использованием компьютерного моделирования на основе метода МД позволяет представить характер сосуществования фаз в кластере на простом языке.

Наряду с этим переход от динамического описания кластера к термодинамическому позволяет разработать

простые модели для описания поведения кластера в области фазового перехода. Соответствующий опыт, полученный из анализа ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов, показывает, что особенности поведения в области фазового перехода могут быть связаны с ангармоническим характером колебаний атомов в кластере, причём этот ангармонизм мал и наиболее существен для жидкого состояния кластера. Введение параметра ангармонизма в модель сосуществования фаз позволяет установить заметный вклад теплового движения атомов в скачок энтропии при фазовом переходе, причём этот вклад резко увеличивается с ростом температуры кластера.

3.2. Фазовые переходы в металлических кластерах, содержащих 13 атомов

Можно ожидать, что анализ металлических кластеров сложнее, чем диэлектрических, в силу дополнительной степени свободы в металлических кластерах благодаря переходам электронов. Однако, если температура кластера достаточно мала, электроны занимают нижнюю часть своей спектральной полосы, так что поведение кластера будет определяться поверхностью потенциальной энергии кластера с невозбуждёнными электронами. Тогда ППЭ для диэлектрических и металлических кластеров подобна, и можно ожидать одинакового поведения таких кластеров. Эта аналогия проявляется для кластеров, содержащих 13 атомов, в том, что их основное состояние отвечает структуре икосаэдра для конфигурации атомов. Тем не менее существенное различие для этих типов кластеров относится к их конфигурационному возбуждению. Конфигурационно возбуждённое состояние металлических кластеров характеризуется относительно невысокой энергией возбуждения и большим числом конфигурационно возбуждённых состояний, как это показано на рис. 10б. Это различие проявляется и в способе компьютерного моделирования кластеров. В противоположность компьютерному моделированию ЛД-кластеров, где каждое агрегатное состояние в области сосуществования фаз изучалось отдельно, при исследовании металлических кластеров это разделение не проводится, т.е. выходные параметры усреднены по агрегатным состояниям кластера. Для возбуждённого агрегатного состояния усреднение по конфигурациям оправдано даже для кластера, состоящего из 13 атомов, поскольку число конфигурационно возбуждённых состояний не мало. Однако основное состояние этого кластера со структурой икосаэдра отделено от возбуждённых состояний энергетической щелью достаточной величины, чтобы его можно было исследовать отдельно; это позволило бы получить более богатую информацию об агрегатных состояниях кластера и переходах между ними.

Для моделирования металлических кластеров необходимо ввести электрон-электронное взаимодействие с учётом эффектов от статистики Ферми–Дирака для электронов. Кроме того, используемую модель удобно применить также для макроскопического металла, изменив параметры которого позволяют скорректировать параметры потенциала взаимодействия атомных частиц в металлических кластерах. Этот потенциал взаимодействия может быть использован для анализа различных свойств металлических кластеров. В перечисленных ниже работах проведены расчёты на основе

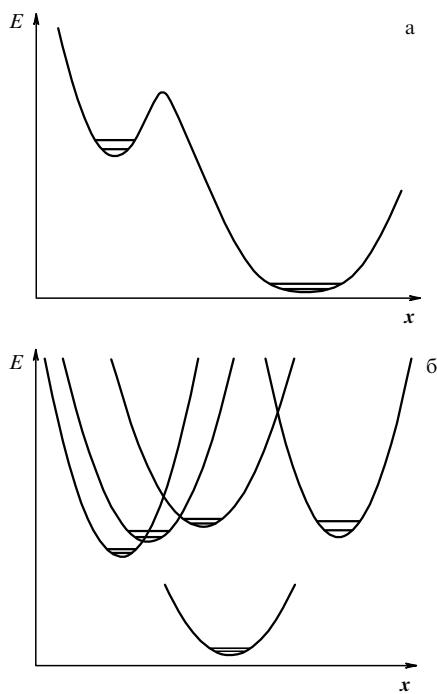


Рис. 10. Характер конфигурационного возбуждения кластера из основного конфигурационного состояния. (а) Диэлектрический кластер с нижним конфигурационно возбуждённым состоянием, отделённым от следующего энергетической щелью. (б) Металлический кластер со многими ППЭ. Координата для каждого случая соединяет локальные минимумы основного и рассматриваемого конфигурационного состояния.

указанных подходов для металлических кластеров, содержащих 13 атомов: Au [63–71], Mo [72, 73], Pt [74, 75], Al [76–78], Ni [79], Rh [80], Ni, Ag, Au [81], Pd [82], Al, Ni, Cu, Ag, Pd, Pt, Au, Pb [83, 84], Nb [85], Cu, Ag, Au [86, 87], Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd [88] и Ni, Ag, Au [89]. Хотя этот список может быть расширен, он демонстрирует широкий фронт исследований кластеров, содержащих 13 атомов.

Отметим, что 13 является магическим числом как для указанных выше кластеров, так и для кластеров Fe, Ti, Zr, Nb, Ta [90] с конфигурацией икосаэдра для основного (твёрдого) состояния кластеров. Другими словами, практически для всех металлических кластеров, состоящих из 13 атомов, структура икосаэдра отвечает глобальному минимуму ППЭ. Этот факт подвергался сомнению в случае 13-атомного кластера золота, которому соответствует наиболее низкая энергия возбуждения конфигурационного состояния. Согласно расчётам [63–65, 67, 68] структура икосаэдра соответствует глобальному минимуму ППЭ кластера, тогда как в соответствии с расчётом [63, 69, 86] структура икосаэдра отвечает нижнему конфигурационно возбуждённому состоянию этого кластера. Это расхождение показывает также, что последовательность конфигурационных состояний кластера, полученных при компьютерном моделировании, зависит от выбранной модели взаимодействия атомов в кластере. В любом случае энергетическая щель между основным и возбуждённым конфигурационными состояниями мала, и для данного кластера оказываются существенными релятивистские эффекты, ответственные за гибридизацию s и d валентных электронных оболочек атомов кластера. Это приводит к смешиванию

структур кластера даже при низких температурах. При этом наряду со структурами кубооктаэдра и додекаэдра, характерными для диэлектрических кластеров, аморфные и плоскостные структуры могут принимать участие в смешении структур кластера золота, хотя моделирование рассматриваемых кластеров отсутствует для сильно коррелированного электронного базиса.

В случае, если энергетическая щель между основным и первым конфигурационно возбуждённым состоянием почти исчезает из-за смешивания структур, возникает вопрос об отсутствии фазового перехода для кластеров золота и других металлических кластеров при отсутствии спаривания электронов. Действительно, если энергия возбуждения кластера мала и спектр конфигурационного возбуждения почти непрерывен, возникает вопрос, каким способом можно энергетически разделить агрегатные состояния кластера, составляя их из конфигурационных состояний. При этом мы опираемся на факт существования твёрдого и жидкого агрегатных состояний, как это имеет место во всех случаях, когда соответствующий анализ проводился либо экспериментально, либо на основе численного моделирования кластера. Мы не можем в простой форме разделить агрегатные состояния металлического кластера при нулевой температуре, как в случае диэлектрических кластеров, однако на основе компьютерного моделирования можно утверждать, что металлические кластеры из 13 атомов имеют два различных агрегатных состояния. Это следует, в частности, из поведения температурной зависимости теплоёмкости кластера, которая имеет характерную резонансную структуру, типичную для случая фазовых переходов. Тем не менее возможно, что существование двух агрегатных состояний металлических кластеров связано с поведением электронной компоненты при различных конфигурациях атомов.

Рассмотрим конкретные методы и результаты моделирования металлических кластеров, дающие представление об их свойствах. Потенциал взаимодействия в металлических кластерах, конечно, более сложный, чем в диэлектрических. Дополнительно к взаимодействию между атомными остатками и электронами он включает также обменное взаимодействие, отвечающее за спаривание электронов. Тем не менее он может быть введен простым способом как сумма парных потенциалов взаимодействия. Разделяя потенциал взаимодействия на взаимодействие с участием атомных остатков и взаимодействие из-за корреляции электронов, можно представить его в простой форме [91]:

$$U = \sum_{i,k} V(r_{ik}) - a \sum_i \sqrt{N_e}, \quad (3.16)$$

где r_{ik} — расстояние между атомными остатками i и k , $V(r)$ — потенциал взаимодействия между двумя атомными остатками в кластере при расстоянии r между ними, a — численный коэффициент и N_e — плотность электронов. Первое слагаемое этой формулы ответственно за отталкивание между атомными остатками, и его зависимость от расстояния между атомными остатками r имеет вид $V(r) \sim r^{-n}$, где n — подходящий показатель. Корреляция между электронами, описываемая вторым слагаемым формулы (3.16), зависит от плотности электронов в атомных остатках, поскольку электроны к ним притягиваются. В частности, основанный на этих концепциях потенциал взаимодействия

Саттона – Чена имеет вид [92]

$$U = D \left[\sum_{i \neq k} \left(\frac{R_e}{r_{ik}} \right)^n - C \sum_{i \neq k} \left(\frac{R_e}{r_{ik}} \right)^m \right]. \quad (3.17)$$

Как видно, несмотря на различный характер взаимодействия в металлических и диэлектрических кластерах, мы получили потенциальную энергию системы взаимодействующих атомов в форме, подобной леннард-джонсовским системам. Параметры этого потенциала могут быть определены при использовании его для макроскопических металлов. Проводя такую операцию, мы тем самым считаем, что металлический кластер является элементом, вырезанным из макроскопического металла, конечно, с учётом изменений за счёт поверхностных эффектов.

Таким образом, мы приходим к выводу, что ППЭ металлических кластеров, полученная на основе простых модельных соображений, оказывается подобной ППЭ диэлектрических кластеров, состоящих из слабо взаимодействующих атомов, где парный характер взаимодействия атомов является строгим. При этом рассматриваемая форма потенциала взаимодействия (3.17) для металлических атомов является эмпирической, и его параметры могут быть установлены при анализе на его основе свойств макроскопических металлов. Конечно, и другие формы потенциала взаимодействия могут быть использованы при анализе металлических кластеров (например, [75, 93–98]), причём параметры потенциалов взаимодействия определяются сравнением найденных на их основе параметров макроскопических металлов с реальными значениями этих параметров. Таблица 2 [89, 99] содержит параметры потенциала взаимодействия Саттона – Чена для некоторых металлов, которые будут рассмотрены далее; эти параметры подгоняются под свойства соответствующих макроскопических металлов.

Таблица 2. Параметры потенциала взаимодействия (3.17) для макроскопических металлов [89, 99]

	n	m	D , мэВ	C	R_e , Å
Ni	9	6	16	39	3,52
Ag	12	6	2,5	144	4,09
Au	10	8	13	34	4,08

Потенциал взаимодействия Саттона – Чена позволяет проанализировать свойства металлических кластеров по аналогии с ЛД-кластерами. Далее мы воспользуемся результатами [70, 71, 89] компьютерного моделирования для металлических кластеров, содержащих 13 атомов, на основе этого потенциала взаимодействия. Сравнение систем двух типов позволяет взглянуть на свойства металлических и диэлектрических кластеров с единой позиции.

При анализе металлических кластеров мы будем использовать аналогию с диэлектрическими кластерами, для которых фазовый переход основан на конфигурационном возбуждении, как это представлено на рис. 1в. Тогда глобальный минимум ППЭ металлических кластеров из 13 атомов отвечает структуре икосаэдра, и этот минимум отделён энергетической щелью от конфигурационно возбуждённых состояний, энергии которых достаточно близки и могут быть эффективно рассмотре-

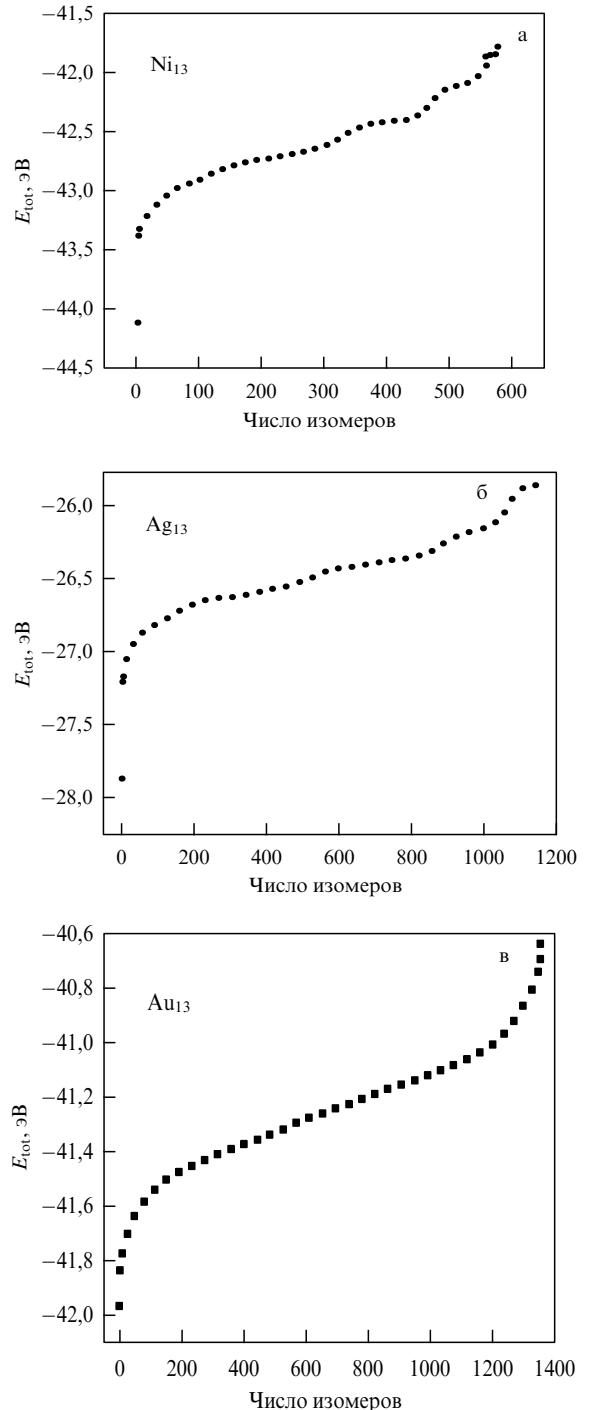


Рис. 11. Число изомеров для металлических кластеров, содержащих 13 атомов, с энергией возбуждения ниже указанной [89].

рене в виде непрерывной полосы для спектра кластера в соответствии с рис. 10б. Число возможных конфигурационных состояний кластера, энергия возбуждения которых не превышает заданную (т.е. число изомеров), увеличивается с ростом энергии возбуждения, как это показано на рис. 11. Поэтому жидкое состояние металлических кластеров является смесью различных конфигураций атомов, число которых увеличивается с ростом возбуждения. Хотя свойства этих состояний определяются главным образом взаимодействием электронов, жидкое состояние металлических кластеров аналогично случаю ЛД-кластеров в плане изменения конфигурации

атомов при фазовом переходе. По этой причине оба типа кластеров имеют два агрегатных состояния несмотря на то, что жидкое состояние металлических кластеров включает другие конфигурации атомов и использует другой характер взаимодействия.

Величину, которая характеризует фазовый переход, удобно связать с изменением характера движения атомов при фазовом переходе. Подходящим для этого параметром являются флуктуации длины связи между атомами. Естественно, в жидком состоянии атомы имеют более высокую подвижность внутри кластера, так что этот параметр резко возрастает при плавлении. Обычно относительное среднеквадратичное отклонение от среднего значения длины связи δ используется как индикатор такого поведения атомов. Оно определяется как

$$\delta = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j} \left[\frac{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}{\langle r_{ij}^2 \rangle} \right]^2, \quad (3.18)$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j , n — число атомов в кластере; скобки означают усреднение по

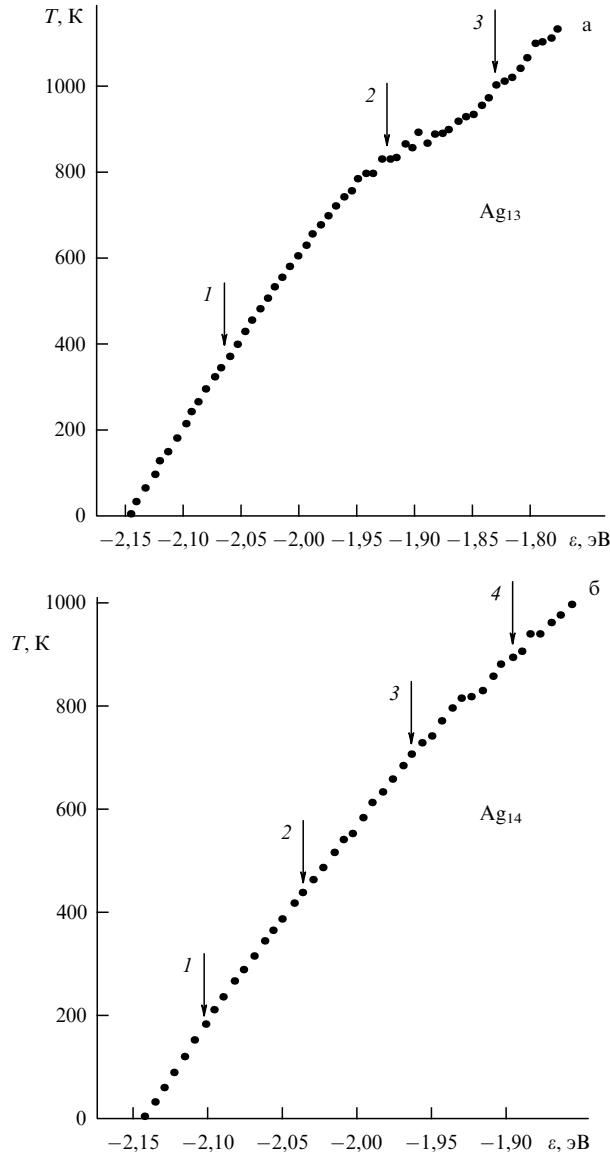


Рис. 12. Калориметрические кривые для кластеров Ag_{13} (а) и Ag_{14} (б) [89].

быстрым осцилляциям атомов. Этот подход был впервые введен Линдеманом [100], который использовал флуктуации для амплитуды колебаний отдельных атомов системы, но далее был заменен флуктуациями в положениях соседних атомов [21, 22, 101, 102]. Формула (3.18) дает наиболее распространенную форму используемой корреляционной функции [23, 103]. Для твердого состояния кластера параметр (3.18) менее 0,1 и при переходе к жидкому состоянию резко возрастает. На рисунке 12 приведена калориметрическая кривая для кластеров серебра, содержащих 13 и 14 атомов [89], где указаны точки, представляющие интерес для фазового перехода. Рисунок 13 даёт температурную зависимость для при-

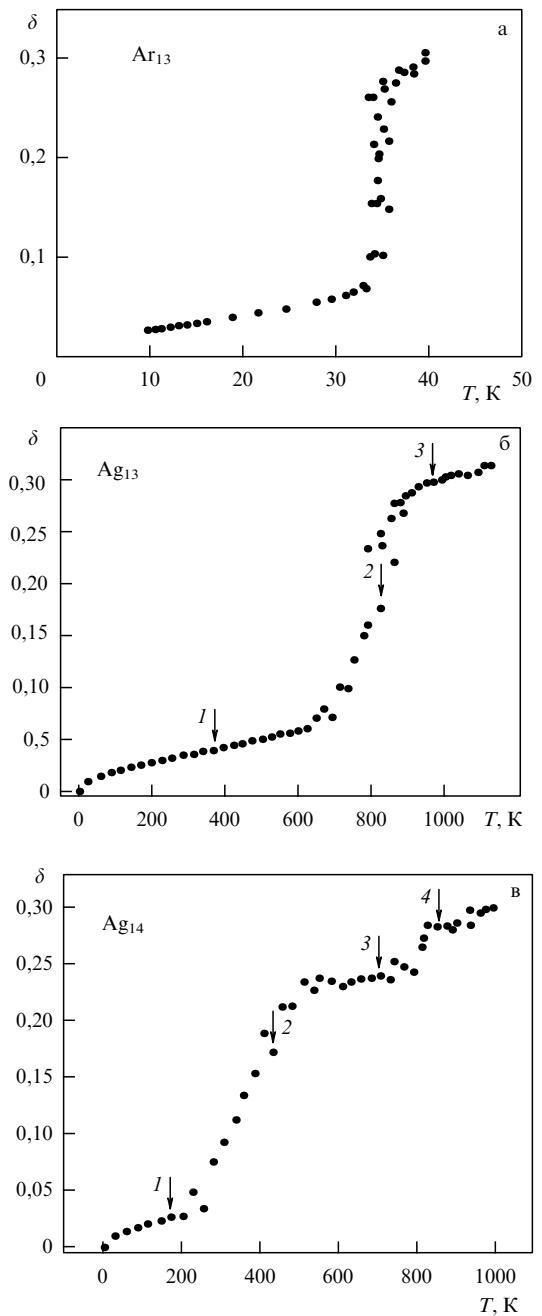


Рис. 13. Параметр δ для атомов — ближайших соседей, определённый в соответствии с формулой (3.18) для ЛД-кластера Ag_{13} [105] (а), для металлических кластеров Ag_{13} [89] (б) и Ag_{14} [89] (в).

ведённой флуктуации длины связи δ , определённой формулой (3.18), для кластеров Ar_{13} , Ag_{13} и Ag_{14} . Как видно, параметр δ испытывает скачок вблизи температуры плавления для данного кластера. Этот скачок может быть использован для определения температуры плавления на основе компьютерного моделирования, хотя сам фазовый переход распределён по некоторому температурному интервалу. На основе поведения параметра δ можно заключить, что фазовый переход реализуется для различных металлических кластеров.

Точки, отмеченные на рис. 12, указывают области различных состояний кластера. В частности, при температурах, соответствующих точке 1, реализуется твёрдое состояние кластера, точка 2 характеризует плавление кластера, и точка 3 лежит в жидкой области. В случае кластера Ag_{14} структура параметра δ более сложная и свидетельствует о двухстадийном плавлении кластера. В частности, второй скачок параметра δ вблизи точки 4 свидетельствует о появлении новой группы структур кластера. Вопрос о реализации различных фаз в областях около 3 и 4 остается открытым.

В кластерах больших размеров, т.е. для 45 или более атомов, отчётливо проявляется существование более двух фаз [26, 27]. Кластеры, состоящие из 13 атомов и имеющие структуру икосаэдра с заполненными атомными оболочками, демонстрируют более простой характер плавления, протекающий при более высоких температурах, чем в случае кластеров с близкими размерами и с незаполненной последней оболочкой. Это иллюстрируется на рис. 14, где показаны температуры плавления ЛД-кластеров, параметры которых приведены к случаю взаимодействия атомов аргона, а также температуры плавления некоторых металлических кластеров разных размеров согласно расчетам [89]. Кластеры с магическими числами атомов характеризуются более высокими температурами плавления, чем кластеры соседних размеров.

Следует отметить малую относительную энергию плавления металлических кластеров по сравнению с диэлектрическими, в частности, ЛД-кластерами. Как следует из рис. 12, плавление металлического кластера слабо заметно на калорической кривой в силу малой энергии плавления. В дополнение к этому табл. 3 содержит энергию связи атома ε_0 и энергию плавления ΔH_{fus} для макроскопического аргона и некоторых металлов. Эти данные подтверждают вышеуказанное замечание и делают проблематичной возможность различать твёрдое и жидкое состояния металлических кластеров при компьютерном моделировании в отличие от ЛД-кластеров, где это различие весьма заметно.

Хотя ЛД- и диэлектрические кластеры имеют структуру икосаэдра или гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, как и металлические кластеры, эти типы кластеров принципиально различаются по структуре нижних конфигурационно возбуждённых состояний. Ранее (согласно рис. 1а) было показано, что нижнее конфигурационно возбуждённое состояние ЛД-кластера из 13 атомов имеет структуру C_5 , тогда как конфигурационное возбуждение металлических кластеров включает изменение позиций многих атомов с низкими барьерами между различными структурами, и как результат — возможное возбуждение сразу многих структур. В частности, как было показано ранее, число нижних конфигурационных возбуждений при нулевой темпера-

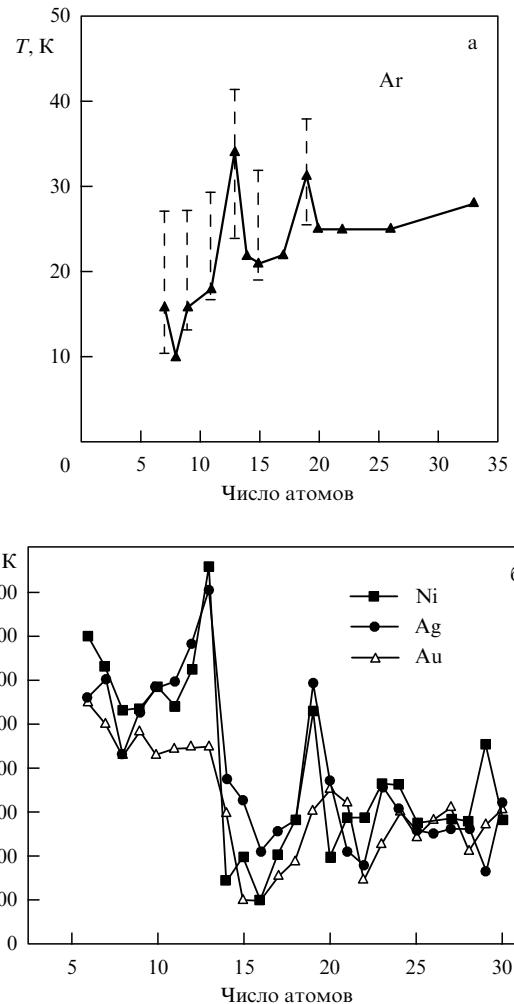


Рис. 14. (а) Температуры плавления (треугольники) для ЛД-кластеров с параметрами взаимодействия атомов аргона для ряда размеров и область существования фаз [105]. (б) Температуры плавления кластеров никеля, серебра и золота [89].

Таблица 3. Параметры макроскопических систем

Объёмная среда	ε_0 , эВ	ΔH_{fus} , эВ	$\Delta H_{fus}/\varepsilon_0$, %
Ar	0,068	0,0123	18
Ni	4,13	0,181	4,4
Cu	3,40	0,138	4,1
Ag	2,87	0,120	4,2
Au	3,65	0,130	3,6

туре для ЛД-кластера, содержащего 13 атомов, равно $12 \times 15 = 180$, где 12 — число поверхностных атомов кластера, 15 — число позиций атома, совершающего переход, в полостях на поверхности кластера, где он образует связь с тремя поверхностными атомами. Для металлических кластеров число конфигурационно возбуждённых нижних состояний кластера значительно больше — обычно порядка 1000 [89].

Отметим, что для осуществления фазового перехода между твёрдым и жидким состояниями требуется, чтобы глобальный минимум энергии кластера был отделен заметной энергетической щелью от нижних возбуждённых состояний. Таблица 4 даёт полную энергию связи

Таблица 4. Энергия связи атомов E_b и энергия конфигурационного возбуждения ΔE для металлических кластеров из 13 атомов

Кластер	Ni ₁₃	Ag ₁₃	Au ₁₃
E_b , эВ	44,11	27,87	41,96
$\Delta\varepsilon$, эВ	0,73	0,66	0,11
$\Delta\varepsilon/E_b$, %	1,6	2,4	0,26

атомов в кластере E_b при нулевой температуре и энергию возбуждения нижнего конфигурационного состояния ΔE для ряда металлических кластеров, содержащих 13 атомов (согласно расчетам [89]). Во всех этих случаях нижнее конфигурационное состояние имеет структуру икосаэдра.

Проанализируем характер плавления кластера Ag₁₃ на основе данных компьютерного моделирования. Калорическая кривая на рис. 12 для этого кластера [89] характеризуется температурой плавления $T_m = 820$ К и энергией возбуждения кластера при температуре плавления $E_{ex} = 2,89$ эВ. Отметим, что энергия связи в этом кластере составляет 2,144 эВ на атом и меньше, чем $\varepsilon_b = E_b/n = 2,87$ эВ для макроскопического серебра. Это соотношение является типичным свойством малых систем [104]. Из калорической кривой трудно определить энергию плавления кластера в силу малости этой величины, и мы берем её пропорциональной энергии связи атомов в кластере. Используя данные для макроскопических металлов, имеем на основе табл. 3 и 4 для энергии плавления 0,090 эВ на атом или 1,16 эВ на кластер. Полная кинетическая энергия атомов кластера в твёрдом агрегатном состоянии $E_{kin} = 1,16$ эВ при температуре плавления, как это следует из определения температуры плавления кластера. Отсюда находим параметр ангармонизма кластера при температуре плавления: $\eta = E_{kin}/E_{ex} = 0,40$. Это совпадает с соответствующей величиной для ЛД-кластера ($\eta = 0,39$) в пределах точности используемых величин. Для сравнения приведём значения параметров для ЛД-кластера: $E_b = 44,34D$, $\Delta\varepsilon = 2,86D$, $\Delta\varepsilon/E_b = 6,4\%$.

Таблица 5. Параметры фазовых переходов для металлических кластеров, содержащих 13 атомов

Кластер	Ni ₁₃	Ag ₁₃	Au ₁₃
T_m , К	860	420	440
ΔE , эВ	1,5	1,5	0,68
δT_m , К	200	60	400
ΔS_0	6,4	7,1	7,2
ΔS_m	20	41	18
$\Delta S_0/\Delta S_m$, %	32	17	40

На основе представленных результатов можно сформулировать характер изменения параметров кластера вблизи температуры плавления T_m . Используем стандартное соотношение между параметрами кластера при температуре плавления

$$\Delta S = \ln g(E_{ex}, T_m) = \frac{\Delta E}{T_m}, \quad (3.19)$$

где ΔS — скачок энтропии при фазовом переходе и $g(E_{ex})$ — отношение статистических весов для жидкого и твёрдого агрегатных состояний при температуре плавле-

ния. Для кластера Ag₁₃, используя значение энергии перехода при плавлении $\Delta E = 1,16$ эВ, получим при температуре плавления $T_m = 820$ К на основании формулы (3.19) $\Delta S = 16,4$ или, соответственно, для числа жидких состояний $g = 1,3 \times 10^7$. Это значение на несколько порядков величины выше, чем характерное число конфигурационных возбуждений $\sim 10^3$ (суммарная потенциальная энергия атомов кластера при температуре плавления $U = 0,6E_{ex} = 1,72$ эВ). Отсюда следует, что тепловое движение атомов в металлическом кластере даёт гораздо больший вклад в энтропию перехода, чем в случае ЛД-кластеров.

Основываясь на результатах компьютерного моделирования кластеров, содержащих 13 атомов [70, 71, 75, 89], можно предложить простую модель для фазового перехода в металлических кластерах, которая следует из положения потенциальных кривых, представленных на рис. 10б. Жидкое состояние включает в себя все конфигурационно возбужденные состояния, энергия которых ниже заданной. Связь между энергией возбуждения кластера E_{ex} и числом конфигурационных состояний n с энергией возбуждения ниже указанной представим в виде

$$E_{ex} = \Delta E + \varepsilon \frac{n - n_{max}}{2}, \quad n \leq n_{max}. \quad (3.20)$$

На основе этого соотношения построим статистическую функцию жидкого состояния кластера

$$Z_{liq} = Z_{th} \int \exp\left(-\frac{E_{ex}}{T}\right) dn = Z_{th} \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) F\left(\frac{\varepsilon}{2T}\right),$$

$$F(x) = \frac{1}{x \cosh x}. \quad (3.21)$$

Здесь Z_{th} — часть статистической суммы, ответственная за тепловое движение атомов в жидким состоянии по отношению к твёрдому. Обработав калорическую кривую кластера, взятую из результатов моделирования [89] для изотермического случая, и используя при этом приведённую зависимость энергии возбуждения от числа изомеров (3.20), можно разделить изменение энтропии при фазовом переходе на часть, относящуюся к конфигурационному возбуждению кластеров, и часть, связанную с тепловым движением атомов; результаты приведены в табл. 5. Отметим, что вклад в энтропию за счёт теплового движения атомов для металлических кластеров больше, чем для ЛД-кластеров. Согласно использованной модели параметры жидкого состояния чувствительны к температуре кластера, тогда как в рамках классической термодинамики эти параметры в области фазового перехода не изменяются.

Таким образом, с энергетической точки зрения плавление ЛД- и металлических кластеров идентично. Действительно, в обоих случаях жидкое состояние отделено от твёрдого энергетической щелью, и плавление связано с изменением конфигурации атомов кластера. Однако конфигурации атомов в металлических кластерах изменяются по мере возбуждения кластера, тогда как у ЛД-кластеров число конфигураций жидкого состояния с возбуждением не меняется. Это ведёт к разному характеру изменения энтропии при плавлении и разным относительным значениям энергии плавления для этих типов кластеров. Тем не менее в рамках классической термодинамики фазовый переход для ЛД- и металлических кластеров может быть рассмотрен с единых позиций.

Что касается методов компьютерного моделирования ЛД- и металлических кластеров, то в первом случае можно разделить твёрдое и жидкое агрегатные состояния, что позволяет получить более детальную информацию о свойствах кластера в области фазового перехода и, в частности, определить температурную зависимость скачка энтропии при фазовом переходе в области сосуществования фаз. Отсутствие фазового разделения при динамическом компьютерном моделировании металлических кластеров даёт более грубую информацию о термодинамических свойствах кластеров в области фазового перехода.

3.3. Характер сосуществования фаз в кластерах, состоящих из 13 атомов

В проведённом анализе мы рассматриваем сосуществование фаз в кластере на примере кластеров, содержащих 13 атомов, поскольку в этом случае область сосуществования фаз наибольшая в силу максимальной энергетической щели между основным и первым конфигурационно возбуждённым состоянием. К тому же 13 — магическое число атомов в кластере — практически не зависит от характера взаимодействия между атомами и соответствует заполненной атомной оболочке со структурой икосаэдра для твёрдого состояния атомов. Тем не менее сосуществование фаз характерно и для кластеров других размеров, хотя для кластера из 13 атомов оно выглядит наиболее ярко.

На рисунке 14а показана зависимость температуры плавления от размера для ЛД-кластеров (согласно [105]). Здесь также указана область температур, где фазы сосуществуют. Максимальные температуры плавления относятся к заполненным атомным оболочкам с магическими числами атомов в кластере ($n = 13, 19$). Более того, этим числам соответствуют наиболее широкие области сосуществования фаз. Наоборот, для ЛД-кластеров, содержащих 8, 14 и 17 атомов, сосуществования фаз не наблюдается [56], т.е. функция распределения кластеров по полной кинетической или потенциальной энергии атомов характеризуется одним максимумом. Можно объяснить различное поведение кластеров с заполненными и незаполненными атомными оболочками характером конфигурационного возбуждения. Действительно, сравнивая кластеры из 13 и 14 атомов и определяя жидкое состояние как состояние, при котором атомы могут свободно перемещаться по поверхности кластера, находим, что при таком переходе атома в кластере из 13 атомов энтропия имеет скачок, равный $\Delta S = -\ln(12 \times 15) = 5,2$, тогда как для кластера, содержащего 14 атомов, этот скачок энтропии заметно меньше и соответствует перемещению поверхностного атома по поверхности кластера. Переход от нахождения поверхностного атома в одной яме к свободному перемещению атома по поверхности кластера (что отвечает поверхностному плавлению кластера) может осуществляться плавно по мере увеличения температуры кластера. Следовательно, в случае кластера, содержащего 14 атомов, возможно плавное изменение энтропии по мере возбуждения кластера, когда сосуществование фаз отсутствует. Таким образом, характер сосуществования фаз зависит от структуры кластера и характера конфигурационного возбуждения. С этих позиций трудно объяснить отсутствие области сосуществования фаз для кластера из 17 атомов, поскольку для свободного пере-

мещения поверхностного атома по поверхности необходимо разорвать его связи с другими поверхностными атомами.

В этом контексте возникает вопрос, что такое жидкое агрегатное состояние кластера. Ранее для этой цели мы использовали разные определения в зависимости от рассматриваемых свойств кластера. При анализе кластера из 13 атомов мы определяли конфигурационное возбуждение атомов в соответствии с рис. 1а. С других позиций жидкое состояние можно определить по высокой подвижности поверхностного атома или атомов на поверхности кластера. Такое определение является общим для поверхностного жидкого состояния. Тогда поверхностное плавление кластера, содержащего 14 атомов, соответствует переходу поверхностного атома, который в твёрдом состоянии имеет связь с тремя поверхностными атомами, а в жидком состоянии он может более или менее свободно перемещаться по поверхности кластера, переходя между соседними ямами. По мере роста температуры или энергии кластера, содержащего 14 атомов, переход из одного состояния в другое происходит более или менее плавно, и сосуществование фаз, которые отличаются подвижностью атомов на поверхности кластера, отсутствует. В случае кластера, содержащего 13 атомов, плавление связано с переходом атома из поверхностной оболочки на поверхности кластера, так что сосуществование этих фаз возможно в определённом интервале температур или энергий возбуждения кластера.

Следует различать поверхностное и объёмное плавление. Для рассмотренных выше случаев кластеров, содержащих 13 и 14 атомов, имеет место поверхностное плавление, т.е. в жидком состоянии атом или атомы имеют высокую подвижность на поверхности кластера. Поверхностное плавление имеет место и в больших кластерах, содержащих две (и более) атомные оболочки [26, 27, 106], и в макроскопических системах атомов. Объёмное плавление связано с внутренними атомами и не так наглядно, как поверхностное. В этом случае жидкое состояние системы связанных атомов характеризуется более высоким объёмом, чем твёрдое. Увеличение среднего объёма, приходящегося на один атом, ведёт к увеличению энтропии системы, но также и к уменьшению энергии связи на атом. Можно ожидать оптимальное по отношению к химическому потенциалу системы состояние, стабильное или метастабильное, которое отлично от твёрдого состояния. Это и есть жидкое состояние. Из этих рассуждений следует, что сам факт существования жидкого состояния требует определённых условий для взаимодействия атомов, т.е. возможны условия, когда жидкое состояние системы связанных атомов отсутствует. В частности, в рамках модели пустот для конфигурационного возбуждения кластеров требование на характер взаимодействия атомов, когда жидкое состояние существует, сформулировано в [32]. Отметим, что в реальных системах атомов различных элементов жидкое объёмное состояние существует.

Очевидно, что определение жидкого состояния через высокую подвижность атома на поверхности имеет аналогию с критерием Линдемана. Этот критерий для связанных систем атомов с парным взаимодействием [100] постулирует, что фазовый переход твёрдое тело — жидкость происходит, когда амплитуда колебаний атомов составляет 10–15 % от расстояния между ближай-

шими соседями. В обобщенном критерии Линдемана [100] амплитуда колебаний атомов заменена флуктуацией длины связи между ближайшими соседями [21–23, 102, 103], т.е. корреляцией в положениях ближайших соседей. Обычно для этой цели используется относительное среднеквадратичное отклонение от среднего расстояния между атомами, которое даётся формулой (3.18). Эта величина берётся для определённого масштаба времени, так что атомы изменяют свои положения в жидким агрегатном состоянии и сохраняют начальные положения для твёрдого состояния. Тогда фазовый переход ведёт к сильному увеличению параметра δ , как это демонстрируется на рис. 13.

Рассмотрим жидкое состояние с других позиций. Если кластер находится в твёрдом состоянии, атомы колеблются в своих ямах, т.е. спектр кластера состоит из определённого набора характеристических частот, уширенных за счёт теплового движения атомов. Переход в жидкое состояние сопровождается изменением спектра колебаний кластера. Это демонстрируется данными рис. 15, на котором представлен спектр осцилляций кластера Al_{13}^- при нескольких температурах [78]. Как видно, спектр колебаний кластера меняется с температурой. Рассмотренный пример показывает также, что концепция поверхности потенциальной энергии не подходит для жидкого состояния данного металлического кластера из-за перемешивания атомных конфигураций с низко лежащими электронными состояниями. Поэтому

спектр колебаний жидких металлических кластеров заметно меняется с изменением температуры или степени возбуждения кластера.

4. Фазовые переходы в больших диэлектрических кластерах

4.1. Сосуществование фаз в диэлектрических кластерах
 Специфическое явление сосуществования твёрдой и жидкой фаз при плавлении кластеров особенно ярко проявляется для кластеров, содержащих 13 атомов, когда доминирует взаимодействие между ближайшими соседями. В частности, это явление было открыто при анализе ЛД-кластера, содержащего 13 атомов [23–25, 27, 28]. В случае сосуществования фаз время нахождения кластера в твёрдом и жидким состояниях значительно превышает время перехода между этими состояниями, и относительная вероятность нахождения кластера в каждом агрегатном состоянии определяет термодинамические свойства кластера, усреднённые по большим временным по сравнению с временем однократного нахождения в каждом состоянии. Сосуществование фаз влияет на термодинамические параметры кластера, и для кластера, содержащего 13 атомов, этот эффект усиливается по следующим причинам [31, 32]. Во-первых, твёрдое состояние кластера соответствует структуре икосаэдра с одной заполненной оболочкой, и на поверхности кластера практически все атомы находятся в одинаковом положении. Поэтому основное состояние этого кластера отделено от нижнего конфигурационно возбуждённого состояния большой энергетической щелью, что обеспечивает большое время пребывания кластера в каждом агрегатном состоянии в сравнении с временем перехода между ними, отвечающим изменению конфигурации атомов. Во-вторых, поскольку в твёрдом состоянии большая часть атомов находится на поверхностной оболочке кластера, переход в жидкое состояние характеризуется большим изменением энтропии кластера. Это уменьшает скорость перехода между агрегатными состояниями и увеличивает время жизни для каждого состояния.

Проанализируем первый общий принцип сосуществования фаз, согласно которому время нахождения в каждом агрегатном состоянии значительно превышает характерное время перехода между этими состояниями. Время нахождения в данном агрегатном состоянии обратно пропорционально времени перехода из этого состояния, что в свою очередь пропорционально $\exp(-E_a/T)$. Здесь E_a — энергия активации для данного перехода, которая превышает разность энергий рассматриваемых агрегатных состояний ΔE , и T — температура кластера, выраженная в энергетических единицах. Характерное время перехода между агрегатными состояниями (время изменения конфигурации атомов от одного агрегатного состояния к другому) имеет величину порядка времени свободного перемещения атомов на расстояние, близкое к расстоянию между ближайшими соседями в кластере. Это время составляет ~ 1 пс при комнатной температуре и слабо зависит от температуры. Таким образом, критерий сосуществования фаз требует, чтобы энергетическая щель между агрегатными состояниями значительно превышала тепловую энергию атомов, что обеспечивает долгое нахождение в каждом

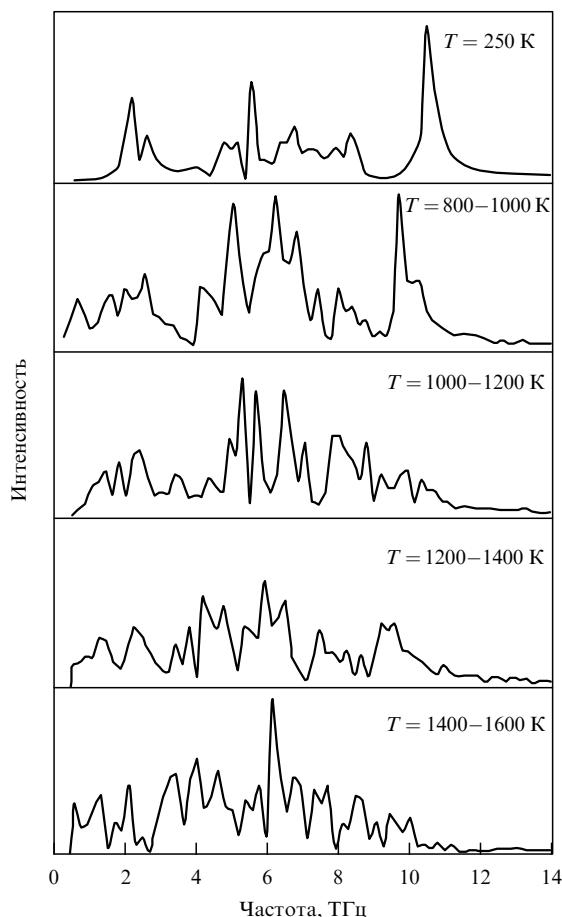


Рис. 15. Колебательный спектр кластера Al_{13}^- при различных температурах [78].

агрегатном состоянии по сравнению с временем свободного перемещения атомов на атомные расстояния. Поэтому концепция сосуществования фаз реализуется для кластеров различных размеров, включая макроскопические системы атомов, если энергия возбуждения нижнего агрегатного состояния превышает тепловую энергию атомов при температуре плавления.

Рассмотрим особенности фазовых переходов для больших диэлектрических кластеров, где взаимодействие между ближайшими соседями доминирует. Они отличаются от кластера, содержащего 13 атомов, в двух отношениях [32], а именно возможностью иметь несколько агрегатных состояний и большими флуктуациями энергии агрегатных состояний, сравнимыми или превышающими разделяющую их энергетическую щель. Продемонстрируем эти особенности на примере ЛД-кластера, состоящего из 55 атомов, который был исследован в большом числе работ [26, 27, 107–112]. В твёрдом состоянии этот кластер имеет заполненные атомные оболочки, отвечающие структуре икосаэдра, причём основное состояние отделено от нижнего конфигурационно возбуждённого состояния широкой энергетической щелью, что обеспечивает большое время жизни как основного, так и конфигурационно возбуждённых состояний, а также ведёт к сосуществованию фаз. Но в противоположность кластеру, содержащему 13 атомов, в данном случае имеется несколько агрегатных состояний. Действительно, кластер, содержащий 55 атомов, с доминирующим взаимодействием между ближайшими соседями имеет в основном состоянии структуру икосаэдра с одним центральным атомом, с 12-ю атомами на внутренней оболочке кластера и 42-мя поверхностными атомами. Поэтому в данном случае возможны три агрегатных состояния, выделенные в работах [27, 111] из калорических кривых кластера (зависимость от температуры для полной энергии атомов кластера). Нижнее по энергии — твёрдое состояние кластера, т.е. основное конфигурационное состояние. Второе агрегатное состояние характеризуется твёрдой сердцевиной и жидким поверхностным слоем, а третье — это жидкое состояние кластера.

Другая особенность агрегатных состояний 55-атомного ЛД-кластера связана с большой флуктуацией параметров для каждого состояния. Рисунок 4 даёт временнюю зависимость для полной потенциальной энергии ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов, при различных внешних условиях; подобные зависимости могут быть получены для суммарной кинетической энергии атомов кластера на основе моделирования методом МД. Значения рассматриваемых величин усреднены по интервалу времени, равному нескольким периодам осцилляций атомов в кластере. Приведённые результаты позволяют выделить агрегатное состояние в данном интервале времени. Такую же зависимость можно построить для кластеров других размеров, например, из 55 атомов, но результаты в этом случае оказываются более сложными. Например, для кластеров, содержащих около 50 атомов, можно выделить твёрдую, жидкую и промежуточную фазы с жидкой поверхностью и твёрдой сердцевиной путем стандартного компьютерного моделирования [26, 27, 106]. Параметры каждой из этих фаз могут быть, в принципе, получены на основании метода МД.

Можно определить параметры фазового перехода и другим способом. Область температур для сосущество-

вания фаз характеризуется резонансной температурной зависимостью теплоёмкости кластера, находящегося при изотермических условиях. Переход между агрегатными состояниями в области сосуществования фаз характеризуется изменениями конфигурации атомов кластера. Так, в случае ЛД-кластера, содержащего 55 атомов, первое конфигурационно возбуждённое состояние кластера соответствует переходу 5–7 атомов поверхностной оболочки на поверхность кластера [32]. Эти атомы называются поплавками (floaters) [26, 110]; они возникают на поверхности кластера и исчезают в процессе его эволюции.

4.2. Характер плавления диэлектрических кластеров

В зависимости от поведения поверхности потенциальной энергии в многомерном пространстве координат атомов кластеры можно разделить на две группы. В диэлектрических кластерах, для которых короткодействующее взаимодействие атомов (т.е. взаимодействие между ближайшими соседями) доминирует, имеется определённое число локальных минимумов ППЭ для кластера данного размера и характера взаимодействия атомов. В процессе эволюции и перехода между агрегатными состояниями, который соответствует и переходу между локальными минимумами ППЭ, кластер находится на одной ППЭ. В случае металлических кластеров имеется много ППЭ, на которых кластер может находиться даже при низких температурах. Сначала мы рассмотрим диэлектрические кластеры.

Проанализируем характер сосуществования фаз для больших диэлектрических кластеров на основе ранее приведённых результатов. Строго говоря, область сосуществования находится выше температуры замерзания (freezing point), ниже которой жидкое состояние теряет фазовую стабильность, и верхним пределом плавления, при котором теряется стабильность твёрдого состояния как агрегатного состояния [25, 28]. Будем считать это условие выполненным, и для определённости введём область сосуществования фаз как

$$0,1 \leq p \leq 10, \quad (4.1)$$

где параметр p определяется формулой

$$p = \frac{w_{\text{liq}}}{w_{\text{sol}}} = \exp \left(-\frac{\Delta E}{T} - \Delta S \right), \quad (4.2)$$

и w_{sol} , w_{liq} — вероятности того, что кластер находится при данной температуре соответственно в твёрдом или жидком состоянии, ΔE — изменение внутренней энергии кластера в результате фазового перехода, ΔS — скачок энтропии при фазовом переходе. Введём ширину области сосуществования фаз как

$$\delta T = T_1 - T_2,$$

где $p(T_2) = 0,1$, и $p(T_1) = 10$. Получим

$$\delta T \approx \frac{5}{\Delta S}, \quad (4.3)$$

где ΔS — изменение энтропии при фазовом переходе при температуре плавления.

Применим формулы (4.1)–(4.3) к состоящему из 13 атомов ЛД-кластеру с параметрами аргона. При изо-

термических условиях, когда кластер является гиббсовским каноническим ансамблем атомов, для температуры плавления кластера $T_m = 37$ К и изменения энтропии при температуре плавления $\Delta S \approx 9$ находим, что согласно формуле (4.3) сосуществование фаз происходит в интервале температур 28–46 К. В соответствии с данными табл. 5 для никелевого кластера, состоящего из 13 атомов, температура плавления $T_m = 860$ К. Используя значение для изменения энтропии при фазовом переходе согласно табл. 5, находим на основании формулы (4.3), что сосуществование фаз в этом случае происходит в области температур 740–980 К. Далее, для состоящего из 55 атомов ЛД-кластера с параметрами аргона имеем $T_m = 44$ К и $\Delta S = 45 \pm 2$. В этом случае согласно формулам (4.1) и (4.3) сосуществование фаз происходит в области температур 40–48 К. Как видно, область сосуществования фаз для металлических кластеров уже, чем для диэлектрических. Для малых кластеров эта область значительно шире, чем для больших. Как следует из проведённого анализа, сосуществование фаз наиболее важно для малых диэлектрических кластеров с числом атомов менее 100.

4.3. Роль ангармонизма колебаний атомов в плавлении кластеров

При анализе ЛД-кластера, содержащего 13 атомов, была подчёркнута роль ангармонизма колебаний атомов в фазовом переходе. Действительно, верхнее состояние фазового перехода соответствует более низкой плотности атомов, и ангармонизм колебаний атомов в этом состоянии значительно сильнее, чем в нижнем твёрдом состоянии перехода. Поэтому температурная зависимость энтропии фазового перехода может быть связана с ангармонизмом атомных колебаний в верхнем состоянии перехода. Отметим, что ангармонизм колебаний атомов ЛД-кластера, содержащего 13 атомов, как это следует из данных компьютерного моделирования [23] методом МД, относительно мал [57]. Тем не менее он существен для скачка энтропии в области сосуществования фаз [31, 32].

Как показано для больших кластеров [112], ангармонизм осцилляций атомов в области фазового перехода определяется в основном областями ям на ППЭ кластера. Влияние ангармонизма осцилляций атомов на параметры фазового перехода некоторых ЛД-кластеров иллюстрируется в табл. 6. Расчёты выполнены при изотермических условиях для ЛД-кластера, состоящего из n атомов и имеющего заполненные оболочки икосаэдра. Вклад ангармонизма осцилляций атомов в параметры кластера зависит от характера взаимодействия атомов в кластере [66, 113].

Таблица 6. Влияние ангармонизма колебаний атомов на температуру плавления T_m и разность энергий для состояний перехода при температуре плавления L_m

Кластер	T_m, D	L_m, D
ЛД ₁₃ , гарм.	0,35	2,9
ЛД ₁₃ , ангарм.	0,29	3,7
ЛД ₅₅ , гарм.	0,34	13
ЛД ₅₅ , ангарм.	0,30	16

Примечание. T_m и L_m выражены в единицах энергии разрыва одной связи D .

Роль квантового характера осцилляций атомов кластера в области фазового перехода рассмотрена в работе [114] для ЛД-кластеров, состоящих из 19, 31, 38 и 55 атомов. Показано, что квантовые поправки могут быть существенны для нулевых колебаний и играют важную роль при смешивании структур кластера, когда кластер имеет ядро со структурой икосаэдра и поверхность с ГЦК-структурой. Этот метод был распространён на кластеры с глобальными минимумами энергии для структур, отличных от икосаэдра [115].

4.4. Теплоёмкость кластера в области плавления

Теплоёмкость кластера при постоянной энергии (когда кластер является микроканоническим ансамблем атомов) представляет особый интерес, поскольку теплоёмкость такого кластера может быть отрицательной. Важно, что в этом случае температуры твёрдого T_{sol} и жидкого T_{liq} агрегатных состояний разные. Усредненная параметры кластера по большому времени, можно ввести среднюю температуру кластера

$$T = w_{sol} T_{sol} + w_{liq} T_{liq}, \quad (4.4)$$

где w_{sol} , w_{liq} — вероятности нахождения кластера соответственно в твёрдом и жидком состояниях, и тем самым рассматривать изолированный кластер как термодинамическую систему, характеризуемую определённой температурой. Представим калорические кривые (температурные зависимости для энергии кластера в данном агрегатном состоянии) в виде прямых линий (рис. 16). Если кластер нагревается начиная с низких температур, то его температура соответствует $T = T_{sol}$ при низких температурах и $T = T_{liq}$ при высоких температурах. Переход между этими областями в окрестности фазового перехода может привести к так называемой S-образной калорической кривой [49, 53], которая отвечает отрицательной теплоёмкости вблизи плавления. Анализ [32, 49] показывает реальность такого характера калорической кривой.

Отметим, что отрицательная теплоемкость кластера вблизи температуры плавления не противоречит общим физическим принципам. Действительно, теплоёмкость выражается через производную от полной кинетической энергии атомов кластера, и отрицательная теплоёмкость

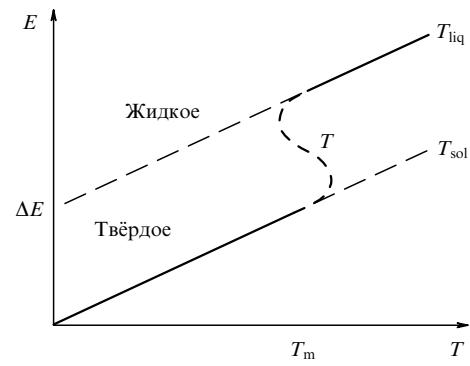


Рис. 16. Калорические кривые для кластера с двумя агрегатными состояниями в области плавления. S-образный переход между прямыми, относящимися к твёрдому и жидкому состояниям, свидетельствует об отрицательном значении теплоёмкости вблизи температуры плавления кластера.

означает, что увеличение полной энергии кластера индуцирует рост энергии конфигурационного возбуждения за счёт уменьшения полной кинетической энергии атомов кластера. Возможно, это явление может относиться и к макроскопическим системам. В частности, в случае

$$1 \gg \frac{T_{\text{sol}} - T_{\text{liq}}}{T_{\text{sol}}} \gg \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad (4.5)$$

где n — число атомов кластера, теплоёмкость при температуре плавления равна $-C_0$ [30, 32], где C_0 — теплоёмкость кластера вдали от температуры плавления. Критерий (4.5) не выполняется для ЛД-кластера, состоящего из 13 атомов, и ряда других кластеров, но отрицательная теплоёмкость подтверждается экспериментами [116, 117] с заряженными кластерами натрия.

5. Плавление и свойства металлических кластеров

5.1. Свойства металлических кластеров

При анализе диэлектрических и металлических кластеров мы пренебрегали электронным возбуждением, т.е. считали, что электроны не участвуют в возбуждении кластера. Тогда по аналогии с диэлектрическими кластерами свойства металлического кластера удобно анализировать на основе поведения его поверхности потенциальной энергии как функции координат атомов. Исследование рассмотренных ранее металлических кластеров, состоящих из 13 атомов и содержащих атомы первой группы периодической системы элементов с одним валентным электроном, свидетельствует о существовании большого числа изомеров с малой величиной энергии возбуждения (рис. 10б). При этом разность энергий для соседних минимумов ППЭ металлических кластеров относительно мала. Взаимодействие между атомами в металлическом кластере не ограничивается короткодействующим взаимодействием, как в случае диэлектрических кластеров, а энергия возбуждения основного конфигурационного состояния для металлического кластера относительно мала. Кроме того, разность энергий возбуждения для большого числа конфигурационных состояний металлического кластера также относительно мала, что ведет к эффективному перемешиванию конфигурационных возбуждённых состояний. При этом число последних резко возрастает с увеличением энергии возбуждения. Тем самым жидкое агрегатное состояние металлического кластера как совокупность большого числа конфигурационных состояний меняется с изменением энергии возбуждения. К этому следует добавить, что время жизни агрегатных состояний металлического кластера значительно меньше, чем в случае диэлектрических кластеров, что делает проблематичным выделение твёрдого и жидкого агрегатных состояний в области сосуществования фаз, как это имеет место для диэлектрических кластеров.

Таким образом, металлические кластеры характеризуются близостью энергий для нижних возбуждённых конфигурационных состояний, так что составленное из них жидкое агрегатное состояние отвечает изменяющейся конфигурации ядер в кластере по мере изменения возбуждения кластера. Учёт электронной степени свободы усиливает это свойство металлического кластера. В качестве примера удобно рассмотреть поведение класте-

ров щелочных металлов, для которых электронная полоса, созданная валентными электронами, наполовину заполнена, что приводит к непрерывному электронному спектру при каждой конфигурации ядер [118]. Это в свою очередь усиливает перемешивание конфигурационно возбуждённых состояний металлического кластера. Поэтому взаимодействие внутри электронной подсистемы и, в частности, электронное спаривание может быть существенным для агрегатных состояний металлических кластеров и фазовых переходов между ними.

При анализе диэлектрических кластеров мы рассматривали их как систему слабо взаимодействующих атомов, когда свойства атомов частично сохраняются в связанном состоянии. При анализе металлических кластеров главным вопросом является то, какие кластеры относятся к металлическим. При рассмотрении макроскопических систем металлы можно выделить по их высокой проводимости. Действительно, удельная проводимость различных материалов изменяется в пределах от 10^9 до $10^{-22} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ (см., например, [119–121]), что составляет 31 порядок величины. Высокая электрическая проводимость свидетельствует об относительно свободном движении электронов внутри материала.

При переходе к малоразмерным атомным объектам в качестве характеристики металлического поведения, которое связано с электронами, следует использовать другие свойства атомной системы. Удобной характеристикой металлического поведения является электронный спектр, который для металлической системы становится непрерывным. Действительно, электронный спектр макроскопических материалов, который можно составить из энергий отдельных электронов, представляет собой набор энергетических полос, соответствующих состоянию заданной системы электронов, которые взаимодействуют как с атомными остатками, так и друг с другом. Для металлической атомной системы валентная полоса (т.е. энергетическая полоса, созданная валентными электронами) не заполнена полностью, что разрешает электронные переходы с малым изменением энергии. Спектр кластеров, систем конечного числа связанных атомов, дискретен, в том числе и для металлических кластеров, что является общим свойством конечной системы. Однако, если разность между соседними уровнями кластера мала по сравнению с тепловой энергией, как это имеет место для металлических кластеров при комнатной температуре, этот спектр можно считать непрерывным.

Для поведения металлических систем принципиальное значение имеет корреляционное взаимодействие между электронами, приводящее к спариванию электронов. В работах [122, 123] показана важность корреляционного взаимодействия электронов в квантовых системах, содержащих электроны и ионы. Это взаимодействие вместе с кулоновским взаимодействием заряженных частиц в металлических системах выбирает оптимальное расстояние между ионами — ближайшими соседями, которое для макроскопических металлов характеризуется радиусом Вигнера–Зейтца r_W [122]. Данный параметр определяется так, что радиус сферической металлической частицы, состоящей из n атомов, равен

$$r = r_W n^{1/3}, \quad (5.1)$$

так что объём сферы радиусом r_W представляет собой объём, приходящийся на один атом конденсированной системы.

Представленная картина взаимодействий в металлическом кластере отвечает свободному перемещению электронов внутри кластера, причем корреляционное взаимодействие между электронами имеет принципиальное значение для структуры кластера. Этот характер взаимодействия в металлическом кластере учитывается в модели желе, в которой положительный заряд кластера распределён по некоторому объёму, а электроны находятся в потенциале положительного заряда и взаимодействуют друг с другом через потенциал самосогласованного поля. Тогда состояние каждого электрона можно определить из решения уравнения Шрёдингера для волновой функции этого электрона, находящегося в самосогласованном поле электронов и кулоновском поле положительно заряженных ионов. Считая потенциал суммарного самосогласованного поля $U(r)$ сферически симметричным (r — расстояние до центра кластера), получим, что состояние отдельного электрона характеризуется теми же квантовыми числами, которыми описывается электрон в атоме, если атом рассматривать в рамках модели самосогласованного поля. Квантовыми числами электрона являются n — главное квантовое число, l — орбитальный момент электрона, m — проекция орбитального момента на заданное направление и σ — проекция электронного спина на это направление. Соответственно электроны распределены в кластере, как и в атоме, по оболочкам, однако в отличие от атома, для которого требуется условие $n \geq l$, для кластера соотношение между положительными величинами n и l может быть произвольным. Таким образом, модель желе для металлического кластера имеет аналогию с моделью самосогласованного поля в атоме, так что в рамках этой модели электроны характеризуются теми же квантовыми числами, что и в атоме.

Оболочечная структура кластера для модели желе ведет к определённым магическим числам атомов кластера (или электронов), при которых различные параметры кластера как функции числа атомов имеют экстремумы. Такая структура оболочек подтверждается результатами масс-спектрометрических измерений (например, [124–127]) для кластеров щелочных металлов. На рисунке 17 приведён масс-спектр для кластеров натрия — зависимость интенсивности потока извлекаемых кластеров от их размера, который соответствует модели желе для сферического кластера натрия [128].

В рамках модели желе для кластеров металла возможны различные способы введения действующего на электроны самосогласованного поля [118, 129–137]. Согласно опыту использования модели желе, она подходит главным образом для описания кластеров щелочных металлов, причем согласно результатам экспериментов (например, [124, 125, 127, 138, 139]) практически одинаковые магические числа кластеров относятся к разным щелочным металлам. В частности, последовательность заполнения электронных оболочек кластеров щелочных металлов с числом атомов менее 100 следующая: $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 3s^2 1h^{22}$ [124] (если использовать обозначения для электронных оболочек атомов). Как видно, в противоположность атомам, состояния кластеров с малыми значениями главного квантового числа n могут характеризоваться произволь-

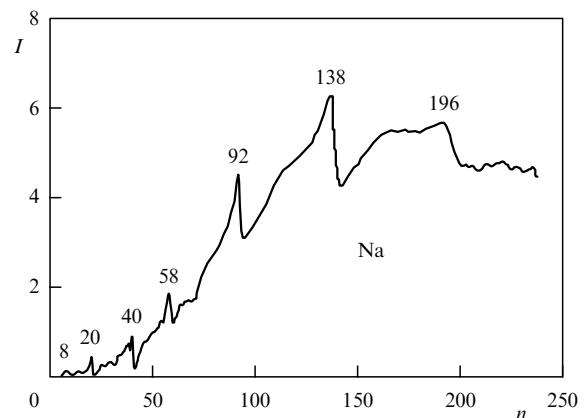


Рис. 17. Масс-спектр кластерных ионов натрия — зависимость относительной интенсивности потока вытягиваемых полем кластеров от числа атомов в кластере [128]. Максимумы интенсивности соответствуют магическим числам атомов кластера, которые указаны на рисунке.

ными значениями орбитального момента l . Отметим, что подобно электронным оболочкам в атомах имеется конкуренция при заполнении электронных оболочек кластера. Это важно для больших кластеров, где последовательность заполняемых электронных оболочек зависит от способа образования кластеров. В частности, нагревание кластера влияет на его магические числа [127].

Металлические свойства кластеров в зависимости от их размера являются частью общей проблемы для перехода изолятор–металл (см., например, [121, 140–145]). Имеются различные методы исследования этого перехода в кластерах на основе анализа поведения электронов. Один из них связан с зависимостью поляризуемости кластера от размера. Действительно, поляризуемость сферической металлической частицы радиуса R равна $\alpha = R^3$ [146], тогда как поляризуемость диэлектрической частицы гораздо ниже. Соответственно измерение поляризуемости кластера как функция его размера позволяет определить размер кластера, начиная с которого кластеры становятся металлическими, так что для больших размеров кластера его поляризуемость определяется в соответствии с формулой $\alpha = R^3$ для металлических частиц. В частности, такая операция была проделана в работе [147] для алюминиевых кластеров, которые становятся металлическими, когда число атомов в них превышает 40.

Если объект становится металлическим и электроны могут свободно перемещаться внутри него, корреляционная энергия Мотта–Хаббарда $U = I - EA$ становится равной нулю [141, 144, 148–150]. Здесь I — потенциал ионизации, EA — средство к электрону для данной атомной системы. Этот критерий отвечает концепции металла и реализуется для кластера в более простой форме, чем для макроскопических систем. Более того, такая характеристика для перехода изолятор–металл имеет место как для твёрдого, так и для жидкого состояния атомной системы.

Можно использовать указанный критерий как определение металлического состояния кластера, спектр электронов которого является непрерывным. При этом основное конфигурационное состояние кластера отделено от нижнего возбуждённого конфигурационного состояния энергетической щелью, как это было проде-

монстрировано на рис. 10 для состоящего из 13 атомов кластера первой группы периодической системы элементов. Тогда металлический кластер может иметь, по крайней мере, два агрегатных состояния, причём в каждом агрегатном состоянии энергетический спектр электронов непрерывен. Соответственно атомы простых одновалентных металлов образуют металлические кластеры, для которых валентная полоса заполнена наполовину, что в принципе ведёт к непрерывному электронному спектру при каждой конфигурации атомов [118]. В случае двухвалентных металлов возникает дополнительная проблема, так что для металлической природы кластера необходимо, чтобы электроны могли свободно переходить из валентной полосы в незаполненную возбуждённую полосу спектра.

Если данное условие не выполняется, кластеры, содержащие атомы двухвалентных металлов, могут проявлять свойства изолятора в области малых размеров, тогда как при больших размерах кластер данного состава становится металлическим. Рассмотрим эту проблему для кластеров ртути [151], включающих атомы с заполненной 6s-оболочкой электронов и свободной 6p-оболочкой. В кластерах атомные уровни уширяются в полосы, так что в кластерах ртути малых размеров s-полоса является заполненной, а p-полоса — свободной. С ростом кластера энергетическая ширина s–p-щели уменьшается, пока не открывается возможность непрерывного перехода для валентных электронов, и кластер становится металлическим в соответствии с критерием Мотта – Хаббарда. Для определения порога этого перехода заметим, что отрицательно заряженный кластер Hg_n^- имеет один избыточный электрон, добавленный к нейтральному кластеру ртути. Следуя [152], можно сравнить энергию нижней незанятой электронной орбиты нейтрального кластера (LUMO — lowest unoccupied molecular orbit) с энергией верхней занятой электронной орбиты отрицательно заряженного кластера (HOMO — highest occupied molecular orbit). Тогда измерение порога фотоионизации для отрицательно заряженного кластера Hg_n^- и сравнение его с энергией возбуждения нейтрального кластера Hg_n по энергии его фотовозбуждения позволяет определить энергетическую щель для LUMO–HOMO электронного перехода, который аналогичен переходу Мотта – Хаббарда для макроскопических систем. Измерение этой энергетической щели для кластеров малых размеров с последующей аппроксимацией для кластеров больших размеров позволяет определить, что энергетическая щель между электронными полосами пропадает для кластеров ртути [151], состоящих из

$$n = 400 \pm 30$$

атомов, и именно такой размер кластера соответствует переходу изолятор–металл.

5.2. Взаимодействия в металлических кластерах

При анализе взаимодействия атомов в металлических кластерах можно выделить электростатическое взаимодействие электронов и атомных остатков, а также корреляционное взаимодействие электронов [122, 123], приводящее к их спариванию. Ранее мы использовали в качестве потенциала взаимодействия потенциал Саттона–Чена [92] в соответствии с формулами (3.16) и (3.17). Этот потенциал подходит как для макроскопи-

ческих металлов, так и для металлических кластеров. Имеются и другие формы для потенциала взаимодействия атомов в металлическом кластере, но в любом случае в этом взаимодействии участвуют электроны и атомные остатки, причём их взаимодействие зависит от конфигурации ядер в кластере. Электроны распределены по объёму кластера, и электронная плотность в каждой точке определяется самосогласованным полем, которое создается электронами и атомными остатками.

Рассмотрим общие подходы, которые используются для анализа взаимодействия в металлических кластерах. Потенциал взаимодействия Гупта [153] наряду с параметрами взаимодействия внутри системы связанных металлических атомов включает энергетические параметры макроскопического металла; существуют также различные модификации этого потенциала (например, [154, 155]). Модель сильной связи [156] (tight-binding scheme) представляет потенциал взаимодействия между атомными остатками в виде короткодействующего отталкивающего взаимодействия, к которому добавлено обменное взаимодействие электронов и атомных остатков [157, 158]. Это взаимодействие создает энергетическую полосу для электронного спектра. Включение плотности электронных состояний в модель сильной связи ведет к схеме приближения второго момента [159, 65], хотя эта модель может иметь другие модификации (например, [160]). Метод встроенного атома (embedded atom method), основанный на приближении Вотера – Чена, представлен в работах [81, 161, 162]. Теория функционала плотности электронов с разложением по базису плоских волн [163], соответствующая базису свободных электронов, позволяет выразить потенциал взаимодействия в системе связанных электронов через псевдо-потенциалы. В этом подходе задаётся определённый вид потенциала обменного взаимодействия электронов (см., например, [164]). Различные модификации этих потенциалов и подходов сохраняют главные элементы взаимодействия внутри кластеров, а именно парное взаимодействие между атомными остатками, кулоновское взаимодействие между электронами и ионами, обменное взаимодействие между электронами или электронами и атомными остатками [165], ответственное за спаривание электронов, а также взаимодействие электронов с атомными остатками.

При анализе фазового перехода в кластерах методом МД степень порядка или беспорядка может быть установлена на основе корреляций между положениями атомов — ближайших соседей [166–170]. Действительно, представим сферическую гармонику вектора относительного расстояния \mathbf{r}_{ik} между двумя соседними атомами i и k как

$$Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}}\right) = Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где θ и φ — полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{r}_{ik} в рассматриваемой системе координат. Усредняя по числу связей p между ближайшими соседями, можно ввести инвариант для заданного атома i , входящего в состав кластера [168, 169], как

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{p} \sum_k Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Таблица 7. Инварианты второго порядка для некоторых макроскопических структур: fcc — ГЦК-решётка, hex — гексагональная решётка, ico — структура икосаэдра, dec — структура декаэдра, liq — жидкое состояние [169]

Структура	Q_4	Q_6	Q_8
fcc	0,191	0,575	0,404
hex	0,097	0,485	0,317
ico	0	0,663	0
dec	0,053	0,430	0,139
liq	0	0	0

Усреднение сферических гармоник по проекции момента ведёт к следующему соотношению:

$$q_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2}. \quad (5.2)$$

Тогда инварианты второго порядка, усреднённые по позициям всех атомов, равны

$$Q_l = \langle q_l(i) \rangle, \quad (5.3)$$

где скобки означают усреднение по позициям атомов. Подобным образом можно определить инварианты третьего порядка [170].

Таблица 7 содержит инварианты второго порядка для различных атомных структур в кластерах, когда только

внутренние атомы кластера включены в усреднение (5.3) [169]. На основе этого инварианта для анализируемой системы атомов можно определить структуру, а также температуру плавления кластера. В качестве демонстрации на рис. 18 приведена температурная зависимость инварианта второго порядка Q_6 для кластеров золота различных размеров вместе с температурной зависимостью энергии связи на атом для этих кластеров. Как видно, плавление ведёт к скачкообразному уменьшению энергии связи атомов кластера, и одновременно инвариант второго порядка Q_6 обращается в нуль для жидкого состояния кластера. Поэтому вычисление инварианта второго порядка при компьютерном моделировании кластера в процессе его эволюции позволяет выяснить текущее агрегатное состояние кластера.

5.3. Структура кластеров золота и фазовые переходы

Структура и фазовые переходы в кластерах золота заслуживают отдельного анализа по следующим причинам. Во-первых, начиная с работ Фарадея [171], развивались и непрерывно совершенствовались методы создания золотых частиц заданного размера в коллоидных растворах [172]. Коллоидные растворы с золотыми частицами одинакового размера позволили исследовать рассеяние света на малых частицах [173], а также характер роста фрактальных агрегатов [174–178]. Кластеры золота используются для медицины [179], литографии [180], химического катализа [181] и вnanoэлектронных приборах [182]. Во-вторых, при атомных взаимодействиях в кластерах золота особенно важны релятивистские эффекты, которые ведут к различным формам изомеров в результате смешивания структур кластеров золота. Широкий круг структур свидетельствует о малой разности энергий между соседними конфигурационными состояниями, включая нижнее состояние. Это представляет интерес для создания катализаторов на основе кластеров золота, где переход между состояниями кластера, сопровождаемый изменением конфигурации атомов, может способствовать существенному увеличению скорости химического процесса, если участвующие в нём молекулы находятся на поверхности кластера. Всё это делает кластеры золота наиболее исследуемым объектом среди металлических кластеров.

В зависимости от размера кластеры золота могут иметь различную структуру. Для малых кластеров в дополнение к плоским и полиздиральным структурам возможны также зигзагообразные и линейные структуры [183], которые обеспечивают высокие энергии связи атомов в кластерах при малом числе атомов, $n < 9$; такие кластеры напоминают нанопроволоку. В противоположность этому, согласно расчетам [87], золотые кластеры, состоящие из семи атомов, имеют в основном конфигурационное состояние плоскую структуру, которая может относиться к кластерам, состоящим из $n = 4 - 11$ атомов [87], и даже к кластерам в жидким состоянии [184]. Золотые кластеры, содержащие десятки атомов, в дополнение к плоским и трехмерным структурам, включая икосаэдральные, могут иметь клеткообразную и трубчатую структуру [183, 185, 186]. Разнообразие структур золотых кластеров определяет их катализитические свойства, поскольку оптимальная структура кластера может изменяться в результате взаимодействия с молекулами. Кроме того, противоречивость данных для основного состояния кластеров золота

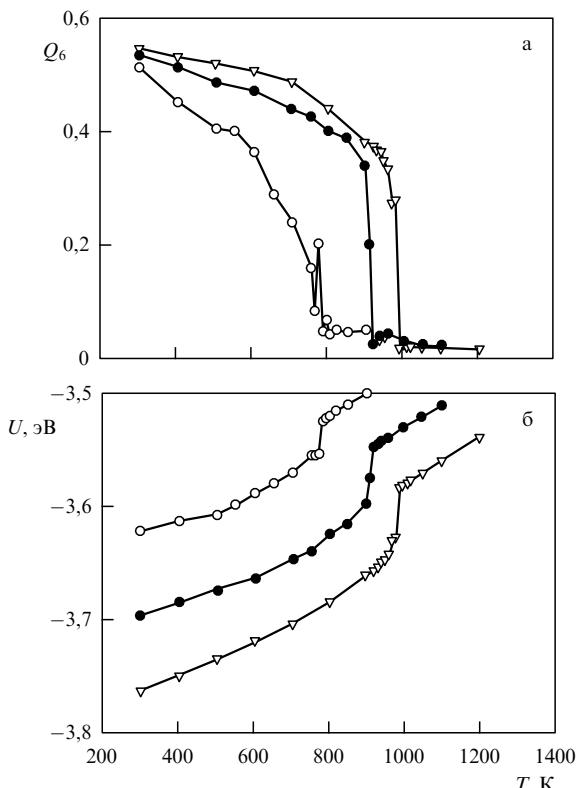


Рис. 18. Зависимость от температуры для инварианта второго порядка Q_6 (а) и для энергии связи на атом (б) для кластеров золота, состоящих из 459 атомов (открытые кружки), 1157 атомов (заполненные кружки) и 3943 атомов (открытые треугольники) [169]. Ступенчатое изменение этих параметров соответствует плавлению кластеров.

свидетельствует о чувствительности результатов к используемым при расчётах модельным потенциалам взаимодействия атомов в кластере.

Разнообразие структур кластеров золота подтверждается экспериментальными исследованиями. В частности, одно из магических чисел для металлического кластера равно 55 и соответствует структуре икосаэдра с двумя заполненными оболочками. Согласно данным масс-спектрометрических измерений [187, 188] это число атомов является магическим для заряженного кластера Ag_{55}^- , но не для Au_{55}^- . Такого же типа результат следует из анализа ультрафиолетовых (УФ) спектров поглощения с высоким разрешением [189], которые измерены для кластеров Cu_n^- , Ag_n^- и Au_n^- с выделением кластеров заданного размера в диапазоне $n = 53 - 58$ при масс-спектрометрической селекции кластеров. Результаты этих измерений представлены на рис. 19, причём сами спектры характеризуют плотность электронных состояний для внешней заполняемой оболочки, а резонансная структура спектров даёт информацию о кластерной структуре. Как видно, спектры кластерных ионов Cu_n^- , Ag_n^- более или менее близки, но отличаются от спектров Au_n^- . Сравнение этих

спектров с рассчитанными для металлического кластера со структурой икосаэдра показывает, что кластеры Cu_{55}^- и Ag_{55}^- имеют структуру икосаэдра, тогда как в случае других кластеров, представленных на рис. 19 и включающих кластер Au_{55}^- , основное конфигурационное состояние кластеров является смесью простых структур. Тем не менее согласно расчетам [190] с использованием потенциала Вотера – Чена основное конфигурационное состояние кластеров Au_{54}^- отвечает структуре икосаэдра без центрального атома.

Электронная спектроскопия высокого разрешения, соединенная с компьютерным моделированием, является надёжным методом для определения структуры кластера [191–197]. Из результатов таких исследований следует, что оптимальной структурой золотых кластеров, содержащих от сотен до тысяч атомов, является декаэдralьная структура с осью симметрии пятого порядка или структура икосаэдра. Согласно данным компьютерного моделирования в условиях термодинамического равновесия структура икосаэдра становится метастабильной для кластеров золота, начиная с размера в десятки атомов [198, 199]. Тем не менее компью-

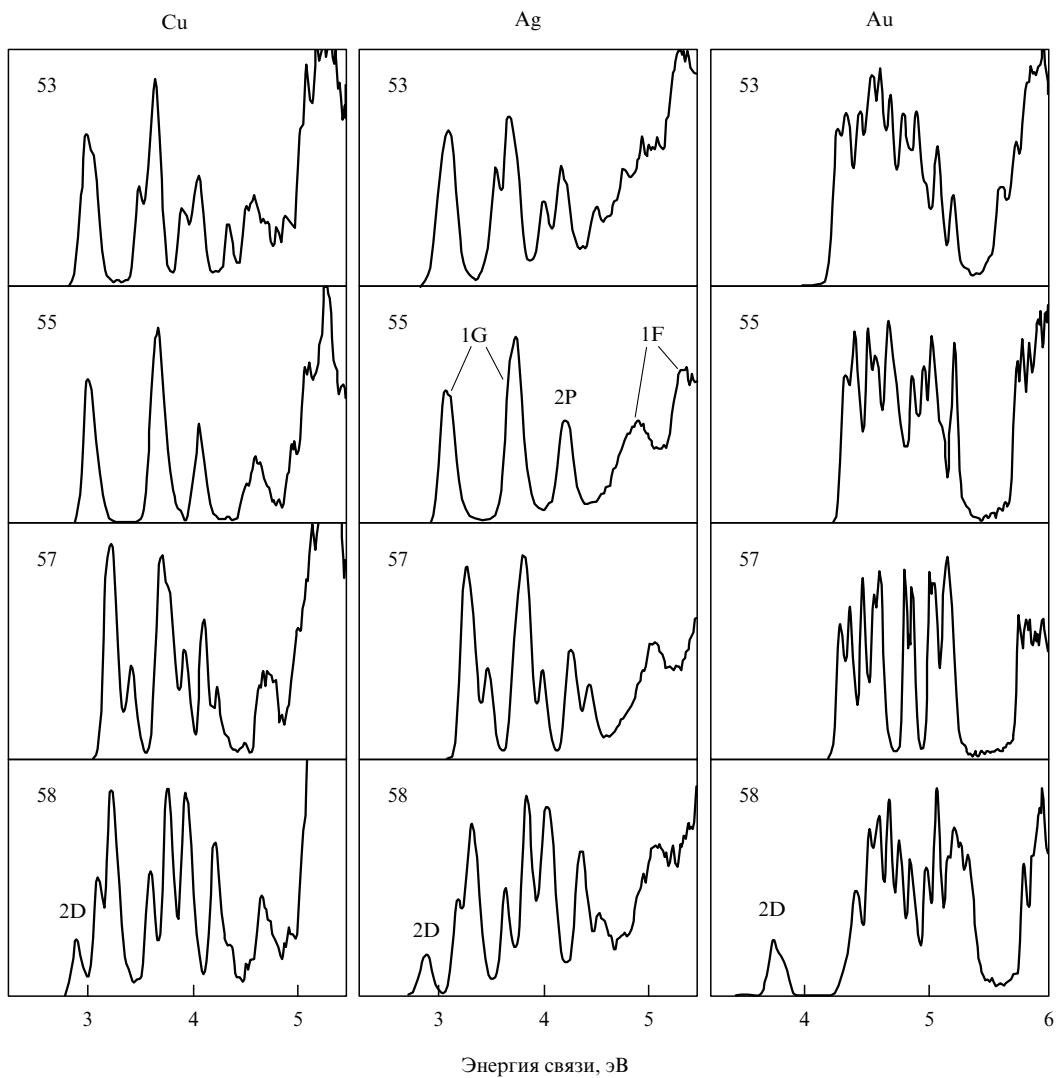


Рис. 19. Фотоэлектронные спектры кластеров Cu_n^- , Ag_n^- , Au_n^- с $n = 53, 55, 57, 58$, полученные при температуре кластера $T = 200 \pm 50$ К и энергии фотонов 6,42 эВ [189].

терное моделирование методом МД [169, 170, 200] свидетельствует о преимущественном образовании кластеров со структурой икосаэдра в широкой области размеров. Причина такого расхождения, возможно, связана с характером образования кластеров [200]. На первой стадии процесса образуются горячие кластеры с беспорядочным движением внутренних атомов, причём поверхностные атомы имеют структуру с симметрией пятого порядка, а сердцевина кластера горячая, т.е. находится в жидкому состоянию. Поэтому при последующем замерзании кластера с переходом в твёрдое состояние структура икосаэдра становится преимущественной в силу кинетики процесса охлаждения, даже если эта структура не является термодинамически предпочтительной. Очевидно, что и процесс плавления протекает подобным образом.

Специфический характер процессов плавления и замерзания кластеров золота определяется перемешиванием структур, поскольку кластеры золота допускают различные структуры с близкими энергиями. Повышенная роль структуры икосаэдра связана с характером образования твёрдого кластера, так что структура определяется кинетикой охлаждения горячего кластера, затвердевание которого происходит с поверхности. Компьютерное моделирование процессов плавления и затвердевания кластеров золота позволяет определить температуру плавления кластера в зависимости от его размера [169, 170, 200–202], а также характер фазового перехода. В процессе нагревания происходят структурные преобразования кластера при температурах ниже температуры плавления. В частности, компьютерное моделирование [203] плавления кластеров золота Au_{146} со структурой усечённого додекаэдра и Au_{459} со структурой усечённого октаэдра при низких температурах приводит авторов [203] к выводу, что предвестники плавления образуются при температурах ниже температуры плавления. Экспериментальные исследования [197] методом электронной микроскопии высокого разрешения показывают, что переход между структурами икосаэдра и додекаэдра происходит при температурах ниже температуры плавления. Более того, можно построить фазовую диаграмму кластеров в зависимости от их размера для температур перехода между агрегатными состояниями с включением в эту диаграмму состояний кластера со структурой икосаэдра и додекаэдра, а также жидкого состояния [197].

5.4. Экспериментальные методы анализа металлических кластеров

Компьютерное моделирование является наиболее мощным и надёжным методом анализа диэлектрических кластеров, основу взаимодействия в которых составляет взаимодействие между ближайшими соседями. Поскольку экспериментальные методы требуют больших затрат как материальных, так и интеллектуальных, вклад экспериментальных исследований в изучение диэлектрических кластеров невелик. Для металлических кластеров ситуация несколько иная. Во-первых, компьютерное моделирование в этом случае не столь надёжно, как для диэлектрических кластеров. Это, в частности, выражается в том, что использование разных моделей может привести к различным конфигурациям атомов для основного, твёрдого, состояния кластера; примеры таких противоречий были представлены в разделе 3.2. Во-

вторых, в связи с прикладным значением металлических кластеров развитие экспериментальных методов создаёт базу для совершенствования диагностики и технологии этих приложений.

Следует отметить, что экспериментальные исследования так или иначе опираются на компьютерное моделирование кластеров. В частности, на рис. 19 были рассмотрены результаты измерения УФ-спектров с высоким разрешением для металлических кластеров, содержащих примерно 50 атомов и разделённых по размеру. Тогда структура кластера данного металла для каждого размера устанавливается сравнением измеренных спектров с полученными из компьютерных расчётов для различных структур кластера. Подобным образом используется инфракрасная (ИК) спектроскопия поглощения кластеров (например, [204–206]). Малые нейтральные кластеры в этом методе образуются стандартным образом [207–209] при лазерном облучении металлической проволоки и далее захватываются потоком буферного газа, обычно гелия. Поток газа с кластерами облучается пересекающим его пучком импульсного перестраиваемого ИК-лазера, который может возбудить колебательные состояния кластера. Далее кластеры ионизуются эксимерным лазером, и масс-спектр образующихся кластерных ионов позволяет установить, к какому сорту кластеров относятся измеренные ИК-спектры. При этом состав кластеров в потоке может регулироваться как режимом образования кластеров, так и температурой газа. Существенно, что спектр поглощения состоит из отдельных резонансов, соответствующих определённым колебательным переходам, причём отдельный резонанс может сопровождаться одновременным поглощением нескольких фотонов.

Достоинство данного метода связано с анализом кластеров, находящихся в газовой фазе. В частности, рассмотрим особенности измерений для кластеров золота Au_n с $n = 7–20$, выполненных в работе [206]. В этом случае исследуемая область спектра, в которой находились линии поглощения кластеров, составляла $47–220\text{ cm}^{-1}$, полуширина измеряемых резонансов равнялась 4 cm^{-1} , тогда как ширина линии ИК-излучения от источника составляла 2 cm^{-1} . Это позволило восстановить спектры не только кластеров, состоящих из атомов золота, но и кластеров, в состав которых входил атом буферного газа. Такие кластеры в последующем могли быть удалены из потока при его нагревании. Естественно, что идентификация полученных спектров, т.е. принадлежность их к определённым кластерам, устанавливалась далее сравнением этих спектров с данными компьютерных расчётов.

Другой экспериментальный метод анализа структуры заряженных кластеров использует измерение подвижности кластеров данного сорта и размера в газах. По величине подвижности можно различать продолговатые и объёмные (близкие к сферическим) структуры кластера. Измерения подвижности кластеров углерода [210], кремния [211, 212], алюминия [213] и германия [214] в гелии позволили установить возможность реализации различных структур. В частности, в работе [213] показано, что при некотором числе атомов реализуются структуры положительно заряженных кластеров алюминия, подвижность которых в гелии заметно отличается от полученной в рамках модели твёрдых сфер. При повышении температуры гелия происходит переход к структуре,

близкой к сферической; по температурной зависимости подвижности кластерных ионов Al_{27}^+ , Al_{45}^+ и Al_{46}^+ , для которых реализуются продолговатые структуры, были найдены энергии активации для перехода в состояния кластера сферической структуры.

Рассмотрим особенности и возможности данного метода. Кластерные ионы попадают в дрейфовую камеру после масс-спектрометра, т.е. имеют строго заданное число атомов. Далее, при наличии нескольких изомеров кластерных ионов на входе в дрейфовую камеру, когда эти изомеры сохраняют свою структуру в процессе дрейфа, относящиеся к разным изомерам сигналы на выходе дрейфовой камеры могут быть разделены, если ширина импульса для отдельного изомера невелика. При низких температурах таким способом можно разделить, по крайней мере, три изомера, как это наблюдалось при измерении подвижности ионов Sn_n^+ в гелии для $n \leq 68$ [215]. Отметим, что переход кластера от продолговатой к почти сферической структуре при повышении температуры может быть истолкован как фазовый переход из твёрдого в жидкое агрегатное состояние. Использование этих соображений для кластерных ионов Sn_n^+ с $n = 19 - 31$ показывает, что такой фазовый переход не происходит при температурах ниже 555 К [216]; следовательно, температура плавления этих кластеров выше указанной величины и соответственно выше температуры плавления макроскопического олова, которая составляет 505 К. Казалось бы, это противоречит общим принципам, согласно которым малые системы атомов характеризуются меньшим взаимодействием в них [104]. Действительно, если из макроскопической системы вырезать малый элемент, то в силу поверхностных эффектов энергия взаимодействия для атомов полученного элемента окажется меньше, чем в случае макроскопической системы. Это означает, что разные удельные энергетические параметры вырезанного элемента-кластера, включая температуру плавления кластера, для малой системы должны быть ниже, чем для макроскопической системы. Например, в случае натрия это уменьшение температуры плавления кластеров, содержащих от 55 до 357 атомов, составляет примерно 30 % [217].

Объяснение указанного противоречия следует из компьютерного моделирования [218], которое было выполнено для кластера Sn_{20}^+ . В этом случае продолговатая структура кластера, отвечающая основному конфигурационному состоянию, представляет собой две трехсторонние призмы, соединенные основаниями (tri-capped trigonal prism structure). Эта структура не имеет отношения к структуре макроскопического олова, т.е. рассматриваемый кластер не может быть вырезан из макроскопического образца. Поскольку такая структура обеспечивает более высокую энергию взаимодействия атомов, чем в случае кластера, вырезанного из макроскопического олова, то более высокая температура плавления кластера по сравнению с температурой плавления макроскопического олова допустима.

Подобные результаты были получены для кластерных ионов Ga_n^+ , где измерения выполнены при $n = 17, 39, 40$, а область температур составляла $T = 90 - 720$ К [219]. Непрямой метод увеличения внутренней энергии кластера связан с ускорением заряженного кластера до энергии в сотни электронвольт и последующим его торможением в гелии; этот метод подобен методу

увеличения внутренней энергии кластеров натрия при их фотовозбуждении резонансным излучением [116]. Компьютерное моделирование кластеров Ga_{13}^+ и Ga_{17}^+ [220], а также Ga_{30}^+ и Ga_{31}^+ [221] показывает, что специфическая структура основного конфигурационного состояния этих кластеров может привести к более высокой температуре плавления кластера по сравнению с температурой плавления для макроскопического галлия.

Развитие экспериментальной техники и диагностики для анализа малых металлических кластеров подготавливает почву для их практического использования в качестве катализаторов. Сравнивая кластерные катализаторы с поверхностными, отметим, что назначением катализатора является ускорение химического процесса, протекающего в газовой фазе, без использования материала самого катализатора. В этом случае одна из реагирующих молекул прилипает к поверхности катализатора и в таком виде реагирует с другой молекулой. Формально такой характер процесса может привести к уменьшению энергии активации и поэтому ускорить данный процесс. Кроме того, для процесса, содержащего несколько стадий, использование катализатора позволяет уменьшить число стадий. Конечно, из этих соображений нельзя надежно выбрать катализатор для заданного процесса. Тем не менее можно оправдать использование благородных или других металлов, в атомах которых происходит конкуренция разных электронных структур, как наиболее эффективных кандидатов для этой цели.

Рассмотрим особенности применения металлических катализаторов на примере простого химического процесса



где в качестве катализатора использовались палладиевые кластеры Pd_n с числом атомов от 4 до 30 [222, 223]. Можно представить простейшую схему этого процесса таким образом, что две молекулы NO образуют связь с поверхностью кластера, точнее, атомы азота для двух молекул NO находятся на поверхности и устанавливают связь между собой, и далее при столкновении с молекулами CO у них отбираются атомы кислорода, а образующаяся при этом молекула азота может потерять связь с поверхностью. Сами кластеры палладия при этом связаны с поверхностью оксида магния (MgO). Масс-спектрометрическая селекция кластеров по размеру обеспечивает нахождение на поверхности кластеров заданного размера, причём, поскольку кластеры занимают малую часть поверхности (менее 0,5 %), взаимодействием кластеров друг с другом можно пренебречь.

В результате исследования этого процесса показано, что он протекает, если число атомов в кластере, по крайней мере, превышает 5, что укладывается в представленную схему, поскольку два атома азота, связанные с поверхностью кластера, должны образовать связь между собой. Константа скорости процесса как функция температуры имеет максимум в области температур 400–500 К, что также объясняется тем, что при высоких температурах молекулы не образуют химической связи с поверхностью кластера.

Теперь обсудим вопрос, чем кластеры в качестве катализатора могут быть лучше макроскопической

поверхности того же материала. В катализаторе используется свойство металла, связанное с возможностью захватить реагирующую молекулу на поверхность и понизить барьер реакции. Очевидно, для кластера эти возможности шире в силу большого числа изомеров — конфигурационных состояний с низкой энергией возбуждения. Возможность изменения конфигураций атомов кластера в процессе реакции представляет выбор для оптимальной конфигурации кластера как для начальной стадии процесса, когда реагирующая молекула захватывается кластером, так и для промежуточной и конечной стадий процесса, когда изменение конфигурации кластера способствует понижению барьера реакции. Указанные условия могут быть выполнены для атомной системы, в которой возможны переходы между конфигурационными состояниями, когда реагирующая молекула имеет связь с атомной системой, т.е. в качестве катализатора подходит как поверхность кластера, так и поверхность макроскопического металла. При этом оптимальное расстояние между потенциальными ямами, в которых находятся реагирующие молекулы, может быть разным для реагентов и продуктов реакции. Тогда металлические кластеры, которые допускают более существенное изменение конфигурации атомов в процессе химической реакции, в принципе, лучше подходят на роль катализатора, чем поверхность макроскопического металла [224]. При этом кластерный катализатор сложнее по сравнению с макроскопической металлической поверхностью, поскольку в таком катализаторе кластеры помещаются на макроскопическую поверхность и образуют с ней химическую связь, сохраняя при этом свою индивидуальность. Отметим, что с точки зрения такого сравнения приведённый выше пример химического процесса (5.4) является неудачным, поскольку большие кластеры палладия, как и макроскопический палладий, также оказываются хорошим катализатором для рассматриваемого процесса [225–227]. Тем не менее использованный пример был удобен для объяснения характера процесса.

Защищая точку зрения, что кластер является лучшим катализатором, чем макроскопическая металлическая поверхность, в качестве примера приведем процесс окисления CO, где катализатором являются кластеры золота, которые прикреплены к поверхности окиси железа [228]. В этом случае скорость реакции окисления зависит от размера кластера, и оптимальный размер равен примерно 10 атомам в кластере. Подобный результат получен в работе [229] для низкотемпературного окисления CO, образующегося при окислении углеводородов. Этот процесс может быть рассмотрен как результат структурных переходов кластера золота и связанной с ним молекулы CO [87]. Другой пример такого рода — топливный элемент с платиновым катализатором, в котором окисление углеводородов (и, возможно, водорода) создает электрический потенциал, т.е. химическая энергия превращается в электрическую. В этом случае добавление кластеров золота на платиновую поверхность увеличивает время работы элемента без загрязнения катализатора [230, 231].

Обратим внимание на технологическую сторону данной проблемы. Для приготовления рассматриваемого катализатора необходимо иметь специфическую экспериментальную технику, включающую генератор кластеров с масс-спектрометрической селекцией по раз-

мерам, атомный силовой или сканирующий электронный микроскоп для изучения поведения кластеров на поверхности, а также диагностику для анализа рассматриваемого химического процесса. Хотя эта техника создана и может быть доступной, такие исследования становятся дорогостоящими. Кроме того, они требуют определенного опыта и квалификации участвующих в этом специалистов. Тем самым наличие экспериментальной техники и квалифицированного персонала являются необходимыми условиями для создания и развития кластерных катализаторов, т.е. мы имеем те же требования, что предъявляются и к другим направлениям научной технологии.

6. Заключение

Проведённый анализ результатов компьютерного моделирования леннард-ジョンсовских кластеров методом молекулярной динамики при различных условиях даёт детальное представление об эволюции кластера по мере изменения его температуры или энергии возбуждения. Выделение в этих расчётах твёрдой и жидкой фазы и проведение расчётов для изолированного и изотермического кластера позволяет детально изучить поведение кластера в области сосуществования фаз. Переход к термодинамическому описанию кластера с использованием результатов динамического анализа даёт возможность описать эволюцию кластера в области сосуществования фаз в рамках простых моделей. Динамические расчёты металлических кластеров выполняются без разделения твёрдой и жидкой фазы. Тем не менее опыт исследования кластеров в области фазового перехода свидетельствует о первостепенной роли динамических расчётов для получения информации о поведении кластеров.

Особое внимание уделяется кластерам, состоящим из 13 атомов. Эти кластеры в основном конфигурационном состоянии имеют структуру икосаэдра с одной заполненной атомной оболочкой, и поэтому имеют одно твёрдое и одно жидкое агрегатное состояние, что упрощает анализ. В дополнение к этому основное конфигурационное состояние (твёрдое агрегатное состояние) кластера отделено от нижних возбужденных конфигурационных состояний (жидкое агрегатное состояние) энергетической щелью, относительная величина которой заметно больше, чем для кластеров других размеров. Поэтому для кластеров, состоящих из 13 атомов, рассматриваемые свойства наиболее ярко выражены, что упрощает анализ, позволяя освободиться от сопутствующих эффектов.

Результаты компьютерного моделирования ЛД-кластеров, состоящих из 13 атомов, методом МД как для изолированного, так и для изотермического кластера вместе с анализом поведения поверхности потенциальной энергии кластера в многомерном пространстве координат атомов позволяет составить простую модель для поведения кластера в области динамического сосуществования фаз. Именно агрегатные состояния отвечают конфигурациям атомов в кластере, соответствующим локальным минимумам ППЭ, а фазовый переход соответствует конфигурационному возбуждению кластера, связанному с переходом между локальными минимумами ППЭ. Однако, разделяя степени свободы кластера на конфигурационную и тепловые, относящиеся к

осцилляциям кластера, и связывая фазовый переход с конфигурационным переходом в кластере, получаем, что тепловое движение атомов в кластере заметно проявляется при фазовом переходе. Это связано с ангармонизмом колебаний кластера, и поскольку жидкое состояние является менее плотным, чем твёрдое, то разный ангармонизм колебаний кластера в жидком и твёрдом состояниях определяет вклад теплового движения атомов в энтропию плавления кластера. Для ЛД-кластеров, состоящих из 13 атомов, этот вклад сравним с вкладом за счёт конфигурационного возбуждения; для металлических кластеров он значительно больше. Тем самым разный характер теплового движения атомов в кластере имеет принципиальное значение для фазового перехода. Этот эффект сдвигает температуру плавления кластера или энергию возбуждения, при которой происходит фазовый переход, в сторону малых величин и позволяет связывать температуру плавления с характером теплового движения атомов (эффект Линдемана и др.). Кроме того, он определяет температурную зависимость энтропии перехода в области сосуществования фаз, что проанализировано для ЛД-кластеров, состоящих из 13 атомов.

Сравнивая поведение ЛД- и металлических кластеров в области фазового перехода, находим аналогию, которая заключается в существовании двух ярко выраженных агрегатных состояний, твёрдого и жидкого, причём эти состояния разделены энергетической щелью. Однако природа жидкого агрегатного состояния для этих кластеров разная. Для ЛД-кластера из 13 атомов жидкое состояние соответствует конфигурационному возбуждению, которое отвечает переходу одного атома из заполненной оболочки на поверхность кластера, причём такая конфигурация атомов сохраняется при последующем нагревании или возбуждении кластера. В случае металлических кластеров жидкое состояние представляет собой смесь различных конфигураций атомов в кластере, причём с ростом температуры число изомеров, включённых в жидкое состояние, растёт. Тем самым конфигурация атомов в жидком агрегатном состоянии металлического кластера изменяется по мере возбуждения кластера. Кроме того, относительная величина ширины энергетической щели, разделяющей твёрдое и жидкое состояния, для ЛД-кластеров значительно больше, чем для металлических. Поэтому вклад в энтропию фазового перехода ЛД-кластеров за счёт конфигурационного возбуждения заметно больше, чем для металлических кластеров. Соответственно и область сосуществования фаз для ЛД-кластеров шире, чем для металлических.

Разнообразие конфигураций атомов в металлических кластерах также отражает роль электронов в формировании структуры кластера. Дополнительная степень свободы, связанная с электронами, расширяет число конфигураций металлического кластера, которые конкурируют в процессе его эволюции. Более того, высокая скорость перехода между структурами в металлическом кластере делает важной кинетику развития кластера. В частности, как показывают исследования для больших кластеров золота, структура твёрдого кластера, полученная при остывании горячего жидкого кластера, определяется кинетикой процессов остывания и затвердевания кластеров, а не термодинамикой твёрдого агрегатного состояния. Это показывает сложность процессов при

фазовых переходах в металлических кластерах, и последующие исследования позволяют понять более детально характер фазового перехода в кластере для различных металлических структур и роль электронной компоненты в этом явлении.

Экспериментальные методы в меньшей степени используются для анализа простых диэлектрических кластеров, чем для металлических. Это происходит по двум причинам. Во-первых, компьютерное моделирование простых диэлектрических кластеров более надёжно, чем в случае металлических кластеров. Во-вторых, металлические кластеры представляют интерес для практических приложений, так что экспериментальные методы могут быть использованы для диагностики в прикладных задачах. Экспериментальные методы используют массспектрометрическую технику, приборы УФ- и ИК-спектроскопии высокого разрешения, атомно-силовой и сканирующий электронный микроскопы, а также генераторы металлических кластеров. Обычно экспериментальное исследование кластеров сочетается с их компьютерным моделированием. Освоение современной экспериментальной техники необходимо для решения новых прикладных задач данного направления нанотехнологии, таких, как создание специфических катализаторов, в которых металлические кластеры заданного размера прикреплены к определённой поверхности. Несмотря на сложность используемых для этой цели дорогостоящих приборов, которые требуют высокой квалификации обслуживающего их персонала, именно в этом направлении будет далее развиваться рассматриваемая область науки и технологии.

Список литературы

- 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)
- 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)
- 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)
- McGinty D J *J. Chem. Phys.* **58** 4733 (1973)
- Briant C L, Burton J J *J. Chem. Phys.* **63** 2045 (1975)
- Etters R D, Kaelberer J *Phys. Rev. A* **11** 1068 (1975)
- Etters R D, Kaelberer J *J. Chem. Phys.* **66** 5112 (1977)
- 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 *Chem. Rev.* **93** 2379 (1993)
- Cheng H-P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
- Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
- Berry R S, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters: with a Glimpse at Experiments* (Ed. J Jellinek) (Berlin: Springer, 1999) p. 1
- Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **127** 1282 (2005) [*JETP* **100** 1129 (2005)]
- Berry R S, Smirnov B M *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1543 (2005)
- Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **175** 367 (2005) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **48** 345 (2005)]

32. Berry R S, Smirnov B M *Phase Transitions of Simple Systems* (Heidelberg: Springer, 2008)
33. Vekhter B et al. *J. Chem. Phys.* **106** 4644 (1997)
34. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **120** 889 (2001) [*JETP* **93** 777 (2001)]
35. Gibbs J W *Trans. Conn. Acad. Arts. Sci.* **3** 108 (1875); **3** 343 (1878)
36. Gibbs J W *The Collected Works* (New York: Longmans, Green and Co., 1928)
37. Lennard-Jones J E, Ingham A E *Proc. R. Soc. London A* **107** 463 (1924)
38. Lennard-Jones J E *Proc. R. Soc. London A* **106** 636 (1925)
39. Смирнов Б М *УФН* **171** 1291 (2001) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **44** 1229 (2001)]
40. Smirnov B M *Principles of Statistical Physics* (Weinheim: Wiley-VCH, 2006)
41. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971); **24** 645 (1975)
42. Hoare M R *Adv. Chem. Phys.* **40** 49 (1979)
43. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
44. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **28** 2408 (1983)
45. Corti D S et al. *Phys. Rev. E* **55** 5522 (1997)
46. Ball K D, Berry R S *J. Chem. Phys.* **111** 2060 (1999)
47. Komatsuzaki T, Berry R S *J. Chem. Phys.* **110** 9160 (1999)
48. Wales D J et al. *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
49. Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
50. Natanson G, Amar F, Berry R S *J. Chem. Phys.* **78** 399 (1983)
51. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984); *Chem. Phys. Lett.* **107** 227 (1984)
52. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **114** 6816 (2001)
53. Bixon M, Jortner J *J. Chem. Phys.* **91** 1631 (1989)
54. Becker O M, Karplus M *J. Chem. Phys.* **106** 1495 (1997)
55. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4283 (1990)
56. Davies H L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **86** 6456 (1987)
57. Смирнов Б М *УФН* **164** 1165 (1994) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **37** 1079 (1994)]
58. Smirnov B M *Phys. Scripta* **51** 402 (1995)
59. Honeycutt J D, Andersen H C *J. Phys. Chem.* **91** 4950 (1987)
60. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
61. Smirnov B M *Plasma Chem. Plasma Process.* **13** 673 (1993)
62. Смирнов Б М *УФН* **163** 29 (1993) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **36** 933 (1993)]
63. Häberlen O D et al. *J. Chem. Phys.* **106** 5189 (1997)
64. Doye J P K, Wales D J *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** 4233 (1997)
65. Doye J P K, Wales D J *New J. Chem.* **22** 733 (1998)
66. Miller M A, Doye J P K, Wales D J *Phys. Rev. E* **60** 3701 (1999)
67. Wilson N T, Johnston R L *Eur. Phys. J. D* **12** 161 (2000)
68. Darby S et al. *J. Chem. Phys.* **116** 1536 (2002)
69. Wang J, Wang G, Zhao J *Phys. Rev. B* **66** 035418 (2002)
70. Arslan H, Güven M H *Acta Phys. Slovac.* **56** 511 (2006)
71. Yıldırım E K, Atış M, Guvenc Z B *Phys. Scripta* **75** 111 (2007)
72. Kaiming D et al. *Phys. Rev. B* **54** 11907 (1996)
73. Zhang W et al. *J. Chem. Phys.* **121** 7717 (2004)
74. Watari N, Ohnishi S *J. Chem. Phys.* **106** 7531 (1997)
75. Sebetci A, Guvenc Z B *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** 1131 (2004)
76. Akola J, Häkkinen H, Manninen M *Phys. Rev. B* **58** 3601 (1998)
77. Rao B K, Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. B* **62** 4666 (2000)
78. Akola J, Manninen M *Phys. Rev. B* **63** 193410 (2001)
79. Calleja M et al. *Phys. Rev. B* **60** 2020 (1999)
80. Reddy B V et al. *Phys. Rev. B* **59** 5214 (1999)
81. Michaelian K, Rendón N, Garzón I L *Phys. Rev. B* **60** 2000 (1999)
82. Moseler M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 2545 (2001)
83. Lee Y J et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 999 (2001)
84. Lee Y J et al. *Comput. Phys. Commun.* **142** 201 (2001)
85. Kumar V, Kavazoe Y *Phys. Rev. B* **65** 125403 (2002)
86. Oviedo J, Palmer R E *J. Chem. Phys.* **117** 9548 (2002)
87. Fernández E M et al. *Phys. Rev. B* **70** 165403 (2004)
88. Chang C M, Chou M Y *Phys. Rev. Lett.* **93** 133401 (2004)
89. Arslan H, Güven M H *New J. Phys.* **7** 60 (2005)
90. Sakurai M et al. *J. Chem. Phys.* **111** 235 (1999)
91. Finnis M W, Sinclair J E *Philos. Mag. A* **50** 45 (1984)
92. Sutton A P, Chen J *Philos. Mag. Lett.* **61** 139 (1990)
93. Garzon I L, Jellinek J *Z. Phys. D* **20** 235 (1991)
94. Garzon I L, Jellinek J *Z. Phys. D* **26** 316 (1993)
95. Neirotti J P et al. *J. Chem. Phys.* **112** 10340 (2000)
96. Calvo F et al. *J. Chem. Phys.* **112** 10350 (2000)
97. Lee Y J et al. *J. Comput. Chem.* **21** 380 (2000)
98. Carignano M A *Chem. Phys. Lett.* **361** 291 (2002)
99. Freeman D L, Doll J D *J. Chem. Phys.* **82** 462 (1985)
100. Lindemann F A *Phys. Z.* **11** 609 (1910)
101. Hansen J-P, Verlet L *Phys. Rev.* **184** 151 (1969)
102. Kaelberer J B, Etters R D *J. Chem. Phys.* **66** 3233 (1977)
103. Zhou Y, Karplus M, Ball K D, Berry R S *J. Chem. Phys.* **116** 2323 (2002)
104. Thomson W *Philos. Mag.* **42** 448 (1871)
105. Beck T L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **87** 545 (1987)
106. Nauchitel V V, Pertsin A J *Mol. Phys.* **40** 1341 (1980)
107. Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **166** 419 (1990)
108. Braier P A, Berry R S, Wales D J *J. Chem. Phys.* **93** 8745 (1990)
109. Labastie P, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **65** 1567 (1990)
110. Cheng H P, Berry R S *MRS Symp. Proc.* **206** 241 (1991)
111. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **71** 3987 (1993)
112. Doye J P K, Wales D J *J. Chem. Phys.* **102** 9659 (1995)
113. Ball K D, Berry R S *J. Chem. Phys.* **109** 8541 (1998)
114. Calvo F, Doye J P K, Wales D J *J. Chem. Phys.* **114** 7312 (2001)
115. Doye J P K, Calvo F *J. Chem. Phys.* **116** 8307 (2002)
116. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 99 (1997)
117. Schmidt M et al. *Nature* **393** 238 (1998)
118. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
119. Bardeen J *J. Appl. Phys.* **11** 88 (1940)
120. Ehrenreich H *Sci. Am.* **217** 195 (1967)
121. Edwards P P et al. *Philos. Trans. R. Soc. London* **356** 5 (1998)
122. Wigner E P, Seitz F *Phys. Rev.* **46** 509 (1934)
123. Wigner E *Phys. Rev.* **46** 1002 (1934)
124. Knight W D et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141 (1984)
125. Pedersen J et al. *Nature* **353** 733 (1991)
126. Martin T P et al. *Z. Phys. D* **19** 25 (1991)
127. Bréchignac C et al. *Phys. Rev. B* **47** 2271 (1993)
128. Björnholm S et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 1627 (1990)
129. Beck D E *Phys. Rev. B* **35** 7325 (1987)
130. Ekardt W *Phys. Rev. B* **29** 1558 (1984)
131. Ekardt W *Phys. Rev. B* **31** 6360 (1985)
132. Chou M Y, Cohen M L *Phys. Lett. A* **113** 420 (1986)
133. Yannouleas C et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 255 (1989)
134. Brack M *Phys. Rev. B* **39** 3533 (1989)
135. Nishioka H, Hansen K, Mottelson B R *Phys. Rev. B* **42** 9377 (1990)
136. Bertsch G *Comput. Phys. Commun.* **60** 247 (1990)
137. Genzken O, Brack M *Phys. Rev. Lett.* **67** 3286 (1991)
138. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **172** 209 (1990)
139. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **186** 53 (1991)
140. Herzfeld K F *Phys. Rev.* **29** 701 (1927)
141. Mott N F *Metal-Insulator Transitions* (London: Taylor & Francis, 1974)
142. Edwards P P, Sienko M J *Int. Rev. Phys. Chem.* **3** 83 (1983)
143. Pauling L J *Solid State Chem.* **54** 297 (1984)
144. Mott N F *Metal-Insulator Transitions* 2nd ed. (London: Taylor & Francis, 1990)
145. Ashcroft N W *J. Non-Cryst. Solids* **156** 621 (1993)
146. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982) [Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)]
147. de Heer W, Milani P, Chtelain A *Phys. Rev. Lett.* **63** 2834 (1989)
148. Hubbard J *Proc. R. Soc. London A* **276** 238 (1963)
149. Hubbard J *Proc. R. Soc. London A* **277** 237 (1964)
150. Hubbard J *Proc. R. Soc. London A* **281** 401 (1964)
151. Busani R, Folkers M, Cheshnovsky O *Phys. Rev. Lett.* **81** 3836 (1998)
152. Cheshnovsky O et al. *Chem. Phys. Lett.* **138** 119 (1987)
153. Gupta R P *Phys. Rev. B* **23** 6265 (1981)
154. Tománek D, Mukherjee S, Bennemann K H *Phys. Rev. B* **28** 665 (1983)
155. Sawada S, Sugano S *Z. Phys. D* **14** 247 (1989)
156. Friedel, in *Electrons Vol. 1 Physics of Metals* (Ed. J M Ziman) (New York: Pergamon Press, 1969)
157. Chadi D J *Phys. Rev. B* **19** 2074 (1979)

158. Sutton A P et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 35 (1988)
159. Cleri F, Rosato V *Phys. Rev. B* **48** 22 (1993)
160. Koskinen P *New J. Phys.* **8** 9 (2006)
161. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285 (1983)
162. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. B* **29** 6443 (1984)
163. Payne M C et al. *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045 (1992)
164. Perdew J P et al. *Phys. Rev. B* **46** 6671 (1992)
165. Baletto F, Ferrando R *Rev. Mod. Phys.* **77** 371 (2005)
166. Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M *Phys. Rev. B* **28** 784 (1983)
167. Quirke N *Mol. Simul.* **1** 249 (1988)
168. Chushak Y, Bartell L S *J. Phys. Chem. A* **104** 9328 (2000)
169. Chushak Y G, Bartell L S *J. Phys. Chem. B* **105** 11605 (2001)
170. Wang Y, Teitel S, Dellago C *J. Chem. Phys.* **122** 214722 (2005)
171. Faraday M *Philos. Trans.* **147** 152 (1857)
172. Zsigmondy R *Lieb. Ann. Chem.* **301** 30 (1898)
173. Steubing W *Ann. Physik* **24** 1 (1907); **26** 329 (1908)
174. Weitz D A, Oliveria M *Phys. Rev. Lett.* **52** 1433 (1984)
175. Weitz D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **53** 1657 (1984)
176. Weitz D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1416 (1985)
177. Keefer K D, Schaefer D W *Phys. Rev. Lett.* **56** 2376 (1986)
178. Wilcoxon J P, Martin J E, Schaefer D W *Phys. Rev. A* **39** 2675 (1989)
179. Weiser H B *Colloid Chemistry* (New York: J. Wiley, 1939)
180. Zheng J, Chen Z, Liu Z *Langmuir* **16** 9673 (2000)
181. Bell A T *Science* **299** 1688 (2003)
182. Xiao Y et al. *Science* **299** 1877 (2003)
183. Xiao L et al. *J. Chem. Phys.* **124** 114309 (2006)
184. Koskinen P et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 015701 (2007)
185. Gu X et al. *Phys. Rev. B* **70** 205401 (2004)
186. Fa W, Dong J J. *Chem. Phys.* **124** 114310 (2006)
187. Krückeberg S et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 169 (1999)
188. Herlert A et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **106** 179 (2000)
189. Häkkinen H et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 093401 (2004)
190. Alamanova D, Grygoryan V G, Springborg M Z. *Phys. Chem.* **220** 811 (2006)
191. Komoda T *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** 27 (1968)
192. Buffat P-A et al. *Faraday Discuss.* **92** 173 (1991)
193. Marks L D *Rep. Prog. Phys.* **57** 603 (1994)
194. Ascencio J A et al. *Surf. Sci.* **396** 349 (1998)
195. Ascencio J A, Pérez M, José-Yacamán M *Surf. Sci.* **447** 73 (2000)
196. Koga K, Sugawara K *Surf. Sci.* **529** 23 (2003)
197. Koga K, Ikeshoji T, Sugawara K *Phys. Rev. Lett.* **92** 115507 (2004)
198. Cleveland C L et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 1873 (1997)
199. Baletto F et al. *J. Chem. Phys.* **116** 3856 (2002)
200. Nam H-S et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 275502 (2002)
201. Ercolelli F, Andreoni W, Tosatti E *Phys. Rev. Lett.* **66** 911 (1991)
202. Cleveland C L, Luedtke W D, Landman U *Phys. Rev. B* **60** 5065 (1999)
203. Cleveland C L, Luedtke W D, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **81** 2036 (1998)
204. Fielicke A et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 023401 (2004)
205. Fielicke A, von Helden G, Meijer G *Eur. Phys. J. D* **34** 83 (2005)
206. Gruene P et al. *Science* **321** 674 (2008)
207. Smalley R E *Laser Chem.* **2** 167 (1983)
208. Hopkins J B et al. *E J. Chem. Phys.* **78** 1627 (1983)
209. Liu Y et al. *J. Chem. Phys.* **85** 7434 (1986)
210. von Helden G et al. *J. Chem. Phys.* **95** 3835 (1991)
211. Jarrold M F, Constant V A *Phys. Rev. Lett.* **67** 2994 (1991)
212. Jarrold M F, Bower J E *J. Chem. Phys.* **96** 9180 (1992)
213. Jarrold M F, Bower J E *J. Chem. Phys.* **98** 2399 (1993)
214. Hunter J M et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 2063 (1994)
215. Shvartsburg A A, Jarrold M F *Phys. Rev. A* **60** 1235 (1999)
216. Shvartsburg A A, Jarrold M F *Phys. Rev. Lett.* **85** 2530 (2000)
217. Schmidt M, Haberland H C *R. Physique* **3** 327 (2002)
218. Joshi K, Kanhere D G, Blundell S A *Phys. Rev. B* **67** 235413 (2003)
219. Breaux G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 215508 (2003)
220. Chasko S et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 135506 (2004)
221. Joshi K, Krishnamurti S, Kanhere D G *Phys. Rev. Lett.* **96** 135703 (2006)
222. Judai K et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **229** 99 (2003)
223. Judai K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 2732 (2004)
224. Moseler M, Häkkinen H, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **89** 176103 (2002)
225. Rainer D R et al. *J. Catal.* **167** 234 (1997)
226. Piccolo L, Henry C R *Appl. Surf. Sci.* **162–163** 670 (2000)
227. Piccolo L, Henry C R *J. Mol. Catal. A* **167** 181 (2001)
228. Herzog A A et al. *Science* **321** 1331 (2008)
229. Tian N et al. *Science* **316** 732 (2007)
230. Zhang J et al. *Science* **315** 220 (2007)
231. Winther-Jensen B et al. *Science* **321** 671 (2008)

Phase transitions in different types of clusters

R.S. Berry

Department of Chemistry, University of Chicago, 929 East 57th St., 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
Izhevskaya ul. 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-499) 190-42 44
E-mail: bmsmirnov@gmail.com

Properties of clusters in the range of the phase transitions are considered. For small clusters consisting of a number of atoms below 100, these properties are determined by phase coexistence. Though the phase transition is connected with change of the cluster configuration state, and the configuration degree of freedom is separated from oscillation (thermal) degrees of freedom at low temperatures, nevertheless, the oscillation degrees of freedom give a remarkable contribution to the transition entropy. In contrast to dielectric clusters, where the configuration of atoms for the liquid aggregate state varies weakly with cluster heating, the liquid aggregate state of metal clusters includes many atomic configurations and this configuration mixture depends on the temperature. Peculiarities of dielectric and metal clusters are analyzed in this review in a range of the phase transitions, as well as the transition dielectric-metal in clusters. Experimental aspects of metal cluster research are analyzed as well as their application in nanotechnology for creation of catalysts on the basis of metal clusters.

PACS numbers: 36.40.Ei, **61.46.-w**, 64.70.Hz

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200902b.0147

Bibliography — 231 references

Received 24 July 2008, revised 27 October 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (2) 147–177 (2009)

Physics – Uspekhi **52** (2) (2009)