

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Моделирование конфигурационных переходов в атомных системах

Р.С. Берри, Б.М. Смирнов

Конфигурационные переходы в атомных системах, т.е. переходы с изменением геометрической конфигурации ядер, включают в себя химические реакции, переходы между агрегатными состояниями атомной системы (фазовые переходы) и нанокаталитические процессы. Дан анализ конфигурационных переходов с точки зрения поведения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) атомной системы, так что конфигурационный переход представляется как переход между локальными минимумами ППЭ. Показано, что для анализа сложных атомных систем в принципе подходит теория функционала плотности (DFT), однако, будучи основанной на современных пакетах компьютерных программ, DFT не может использоваться даже для более простых систем, таких как тяжёлые атомы или металлические кластеры. Статическое определение энергетических параметров не позволяет надёжно анализировать динамику рассматриваемых переходов. В частности, энергия активации химического процесса заметно отличается от высоты барьера, разделяющего пространственные конфигурации, относящиеся к начальному и конечному состояниям перехода. Например, расчёт на основе статических моделей, включающих DFT, даёт температуру плавления кластеров с парным взаимодействием атомов, вдвое большую по сравнению с температурой, полученной на основе динамических моделей с учётом теплового движения атомов. Поэтому оптимальное описание конфигурационных переходов в сложной атомной системе может быть основано на объединении DFT для определения ППЭ этой системы с методом молекулярной динамики для учёта теплового движения атомов в этой системе.

PACS numbers: 36.40.-c, 36.40.Ei, 64.70.D-, 71.15.Mb, 81.16.Hc, 82.30.-b

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201310b.1029

Содержание

1. Введение (1029).
2. Химический процесс с участием молекул как конфигурационный переход (1030).
 - 2.1. Конфигурационные переходы как результат эволюции атомной системы.
 - 2.2. Особенности химических процессов при столкновении молекул.
 - 2.3. Химический процесс с участием атома и молекулы водорода.
 - 2.4. Динамика химического процесса с участием атома и молекулы водорода.
 - 2.5. Характер перехода на поверхности потенциальной энергии для химических процессов.
3. Фазовый переход в кластерах (1037).
 - 3.1. Фазовый переход в конденсированных инертных газах.
 - 3.2. Фазовый переход в простом кластере.
 - 3.3. Взаимодействие в металлических кластерах.
 - 3.4. Фазовый переход в металлических кластерах.

4. Каталитические процессы с участием кластеров (1046).
 - 4.1. Характер каталитического процесса.
 - 4.2. Нанокатализ.
 - 4.3. Общие принципы нанокатализа.
 - 4.4. Компьютерное моделирование процесса нанокатализа с кластерами золота.
 - 4.5. Особенности нанокатализа.
 5. Заключение (1054).
- Список литературы (1055).

1. Введение

Современное развитие физики в большой степени связано с прогрессом в компьютерной технике, использование которой открывает новые возможности в описании физических объектов и явлений. Данный обзор посвящён кластерам, т.е. системам конечного, не очень большого числа связанных атомов, а также некоторым процессам, в которых они участвуют, главным образом фазовым переходам в кластерах и каталитическим процессам с участием кластеров. Мы будем рассматривать свойства и эволюцию кластеров на основе поверхности потенциальной энергии (ППЭ), которая построена в многомерном пространстве координат ядер атомов, образующих кластер, так что эволюция кластера состоит в перемещении точки в пространстве координат ядер кластера вдоль ППЭ [1] в рамках приближения Борна–Оппенгеймера с быстрым установлением равновесия электронов по отношению к текущей конфигурации ядер. Принципиальной особенностью ППЭ кластеров является существование

Р.С. Берри. Department of Chemistry, University of Chicago, 929 East 57th St., Chicago, IL 60637, USA
Тел. (01) 773-702-7021. E-mail: berry@uchicago.edu

Б.М. Смирнов. Объединённый 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 21 января 2013 г.,
после доработки 6 апреля 2013 г.

большого числа локальных минимумов [2–4], которые характеризуют стабильные и метастабильные состояния кластеров как системы связанных атомов. Тогда эволюция кластеров представляет собой цепь переходов между локальными минимумами ППЭ, разделёнными потенциальными барьерами [5, 6]. Такой подход к описанию поведения кластеров (saddle-crossing dynamics [7, 8]) лежит в основе наиболее надёжного и последовательного метода анализа эволюции кластеров [9].

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Считая движение атомов классическим, можно полностью описать эволюцию рассматриваемой атомной системы как перемещение точки в фазовом пространстве, т.е. в пространстве координат и импульсов ядер, тогда как при рассмотрении эволюции кластера как движения вдоль ППЭ мы используем только часть этой информации, исключая движение самих ядер. Однако вследствие компактности кластера сильное взаимодействие между соседними атомами приводит к термодинамическому равновесию в этой системе атомов. Можно разделить степени свободы кластера на конфигурационные и тепловые, отвечающие осцилляциям движению атомов [10], а тепловое движение описывать температурой кластера T , которая связана со средней кинетической энергией атомов (ядер). Тогда при описании эволюции кластера как движения вдоль ППЭ следует считать, что рассматриваемая ППЭ соответствует заданной температуре кластера.

Обсудим характер построения ППЭ для кластеров. Простейший пример относится к парному взаимодействию атомов в кластере, причём наиболее популярным является леннард-джонсовское взаимодействие [11, 12]. Хотя такой подход не позволяет адекватно описать даже поведение кластеров инертных газов [13], потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса удобно использовать в качестве модельного, поскольку он одновременно содержит короткодействующую и далекодействующую составляющие. Другой пример относится к металлическим кластерам, для описания которых используются различные типы эмпирических потенциалов взаимодействия (например, [14–20]). Форма используемого потенциала взаимодействия зависит от материала кластера. Подобный подход является достаточно практичным и надёжным, поскольку сам потенциал и его параметры подгоняются так, чтобы получить ряд наблюдаемых параметров макроскопического металла.

Однако наиболее перспективной для описания взаимодействия различного типа кластеров представляется теория функционала плотности (DFT) [21, 22]. В этом случае для определения средней энергии системы взаимодействующих атомов при заданной конфигурации ядер как квантовой системы вместо волновой функции используются её билинейные функционалы, причём достоинством такого подхода является заложенный в него вариационный принцип [21], позволяющий выбрать оптимальные параметры для заданной формы функционалов. DFT является универсальным подходом [23–28], описывающим различные кластерные системы, и существует набор пакетов программ для его практического использования.

Наряду с указанными достоинствами, DFT имеет следующие ограничения в применении к рассматриваемым проблемам. Во-первых, DFT в стандартной форме основана на вариационном принципе и относится только

к основному электронному состоянию атомной системы. Поэтому DFT не подходит для анализа каталитических процессов, где задействованы разные электронные состояния. Во-вторых, ядра в рассматриваемой квантовой задаче являются неподвижными, так что в первом приближении результаты относятся к нулевой температуре атомов кластера.

Последнее ограничение в использовании DFT может быть устранено, если этот метод совместить с методом молекулярной динамики (МД) для движения атомов, считая это движение классическим. Метод молекулярной динамики позволяет учесть динамику движения атомов в связанной атомной системе, в отличие от DFT, относящейся к статической системе взаимодействующих атомов. Концепция метода МД состоит в учёте движения каждого атома (ядра) в системе взаимодействующих атомов [29–32]. Хотя в рамках метода МД система взаимодействующих атомов является детерминированной, т.е. при задании начальных условий включаются траектории каждого атома, движущегося по классическим законам, реально это описание становится статистическим за счёт небольших неопределённостей в системе, в том числе и в результате использования численных методов для описания эволюции системы. Метод МД для системы классических атомов достаточно чётко сформулирован и получил распространение для анализа неравновесных систем [33–37] взаимодействующих атомов.

Компьютерные программы (например, [38–41]) способствуют широкому применению этого метода. Объединение статического метода на основе DFT для описания системы взаимодействующих атомов с динамическим методом МД, рассматривающим движение атомов, используется для анализа параметров твёрдого тела как метод Кара и Паринелло [42]. В частности, этот метод позволяет анализировать фононные спектры твёрдого тела. Однако в настоящее время для анализа металлических кластеров более практичными и надёжными по сравнению с DFT являются методы, основанные на модельных потенциалах взаимодействия внутри металлических атомных систем. Несмотря на то что указанные методы не подходят для более сложных систем, тем не менее при использовании стандартной схемы DFT для металлических кластеров трудно определить надёжность результатов, особенно числовых параметров.

В данном обзоре рассматриваются атомные системы различной степени сложности. Процессы, протекающие в этих системах, включают химические реакции при участии простых молекул, фазовые переходы в кластерах и нанокатализ. Наша задача — показать, что эти процессы происходят через переходы между конфигурационными состояниями системы. Опыт исследования каждой из достаточно простых систем полезен для понимания отдельных аспектов процессов в более сложных атомных системах.

2. Химический процесс с участием молекул как конфигурационный переход

2.1. Конфигурационные переходы как результат эволюции атомной системы

Наша цель — сформулировать надёжный метод моделирования сложной атомной системы и характера её эволюции. Для этого мы опираемся на ряд сложившихся

физических концепций. Прежде всего, это приближение Борна – Оппенгеймера, позволяющее отделить электронную степень свободы от степеней свободы, связанных с движением атомов. В рамках этого приближения рассмотрим сначала простейшую атомную систему, состоящую из двух атомов. Поскольку характерные электронные времена малы по сравнению с ядерными временами, при медленном движении ядер электроны "следят" за движением ядер, т.е. при каждом значении расстояния между ядрами устанавливается такое же распределение электронов, как и при неподвижных ядрах. Зависимости полученной таким способом электронной энергии от расстояния между ядрами (электронные термы) могут относиться как к основному, так и к возбуждённым электронным состояниям.

В следующем приближении учтём движение атомов, и тогда при изменении расстояния между ядрами атомная система движется по определённому электронному терму; переход между электронными термами является основой теории медленных атомных столкновений [43]. Если же электронный терм описывает потенциальную яму, то учёт движения атомов в этой яме даёт колебательные движения ядер. Тем самым степени свободы двухатомной молекулы разделяются на электронные и колебательные, причём для двухатомной молекулы последние отвечают колебательной и вращательной степеням свободы молекулы.

Перейдём к более сложной системе, состоящей из нескольких атомов. В этом случае электронная энергия каждого электронного состояния зависит от ядерных координат, т.е. от конфигурации ядер. Такая зависимость представляет собой поверхность потенциальной энергии. Давайте проанализируем ППЭ для простейшей атомной системы, включающей три атома водорода, ядра которых расположены на одной линии. В этом случае ППЭ зависит от двух переменных, в качестве которых удобно использовать расстояние от среднего атома до каждого из крайних. Если одно из этих расстояний достаточно велико, то химическая связь возникает только между ближайшими атомами водорода, тогда как химическая связь в системе $H-H_2$ отсутствует. Тогда, пренебрегая слабым дальнедействующим притяжением атома и молекулы, имеем, что минимум ППЭ соответствует молекуле и атому, расположенным на относительно большом расстоянии друг от друга, причём химическая связь среднего атома может быть реализована с каждым из крайних атомов. Поскольку сближение атома с молекулой вдоль соединяющей их линии соответствует отталкиванию, получаем, что ППЭ данной системы в двумерном пространстве, координаты которого являются расстояниями от среднего атома до каждого из крайних атомов, состоит из двух локальных минимумов, называемых долинами, которые разделены потенциальным барьером. Высота потенциального барьера соответствует энергии активации при переходе между минимумами ППЭ, хотя и не совпадает с ней в точности. Тем самым изменение конфигурации ядер при столкновениях атомов и молекул (т.е. конфигурационные переходы при их столкновениях) отвечает химическим процессам с участием молекул в газе. Анализ этих процессов помогает понять некоторые особенности конфигурационных переходов.

Более сложной атомной системой являются кластеры — системы конечного числа атомов или молекул. Мы

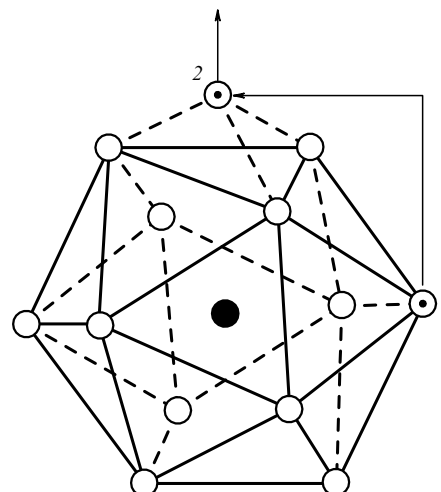


Рис. 1. Переход из основного в нижнее конфигурационно возбуждённое состояние кластера, состоящего из 13 атомов [44], в котором доминирует взаимодействие между ближайшими соседями. В основном конфигурационном состоянии кластер имеет структуру икосаэдра. Рассматриваемый переход переводит атом поверхностной оболочки (позиция 1) на поверхность кластера (позиция 2).

продемонстрируем конфигурационный переход в кластере на примере кластера, состоящего из 13 атомов, в котором основная часть взаимодействия определяется взаимодействием ближайших соседей. Тогда в основном конфигурационном состоянии этот кластер имеет структуру икосаэдра, как показано на рис. 1, а конфигурационный переход происходит в результате перехода одного из атомов внешней атомной оболочки кластера на его поверхность. В этом случае мы можем наглядно описать переход кластера из твёрдого состояния в жидкое. Тогда, если характеризовать энергию кластера числом связей между ближайшими соседями, то данный переход соответствует переходу с потерей трёх связей, поскольку переходящий атом, находясь на внешней атомной оболочке кластера, имеет шесть связей с ближайшими соседями, а на поверхности кластера — только три связи. На этом примере можно продемонстрировать ещё одну особенность конфигурационных переходов — они связаны с переходом через потенциальный барьер, который разделяет локальные минимумы ППЭ, отвечающие конфигурационным состояниям перехода. Действительно, в данном случае в процессе перехода атома из одной потенциальной ямы в другую можно сохранить только две связи переходящего атома с ближайшими соседями, что и соответствует преодолению потенциального барьера при этом переходе.

Ниже по энергии конфигурационное состояние мы называем твёрдым агрегатным состоянием кластера, а верхнее — жидким. Конечно, определение агрегатных состояний для твёрдого и жидкого состояний макроскопической системы, связанных с наличием или отсутствием дальнего порядка в распределении атомов, не подходит для кластера. В данном случае как основу этих определений мы используем время выживания заданной конфигурации. Действительно, для изменения конфигурации атомов в основном конфигурационном состоянии необходимо поменять местами два атома, тогда как в верхнем конфигурационном состоянии это осуществляется переходом поверхностного атома в

другую позицию или перемещением дырки, что связано с переходом одного атома. Ясно, что эти времена выживания разные для нижнего и верхнего конфигурационных состояний, т.е. коэффициенты диффузии атомов внутри кластера в этих состояниях существенно различаются. Тем самым, если масштаб рассматриваемых времён мал по сравнению со временем выживания конфигурации атомов в нижнем конфигурационном состоянии и велик по сравнению с временем выживания в верхнем конфигурационном состоянии, то мы обнаруживаем верхнее конфигурационное состояние текучим, а нижнее — стабильным.

Заметим, что, называя конфигурационные состояния на рис. 1 агрегатными состояниями, мы используем термодинамическое описание системы. При этом для объяснения жидкого агрегатного состояния мы стремимся сделать это описание наглядным, что отражается на его строгости. Поэтому далее при рассмотрении фазовых переходов более строго определим, что такое агрегатное состояние кластеров как системы ограниченного числа атомов, а здесь покажем, что возбуждённое конфигурационное состояние на рис. 1 может считаться жидким. Другой способ определения твёрдого и жидкого агрегатных состояний можно связать с флуктуациями движения атома. Этот способ впервые введён Линдеманом [45], который рассматривал относительный средний корень из флуктуационного отклонения квадрата расстояния атома от его равновесного положения. Этот критерий был модифицирован [46–48] с использованием флуктуации среднего расстояния между ближайшими атомами. Если флуктуация относительного межатомного расстояния составляет менее 10 %, то атомная система находится в твёрдом состоянии. Скачок этой флуктуации, связанный с плавлением атомной системы, происходит в процессе роста кинетической энергии атомов, когда эта флуктуация превышает 10 %.

Связанное с текучестью атомной системы условие перехода в жидкое состояние обусловлено большой энтропией этого состояния в силу множества отвечающих ему конфигурационных состояний (или большой величины его статистического веса). В данном случае, используя шкалу времён, больших по сравнению со временем перемещения поверхностного атома в другую позицию на поверхности кластера и временем перемещения дырки, можно объединить эти состояния в одно агрегатное состояние. Тогда суммарный статистический вес для группы рассматриваемых возбуждённых конфигурационных состояний $g = 12 \times 15 = 180$ (произведение числа позиций для дырки на число позиций для поверхностного атома, не граничащих с дыркой), а энтропия является натуральным логарифмом от статистического веса. Начиная с некоторой температуры кластер может находиться преимущественно в данном возбуждённом конфигурационном состоянии. Тем самым некоторые конфигурационные состояния могут быть отождествлены с агрегатными состояниями системы атомов, и переходы между этими конфигурационными состояниями являются фазовыми переходами.

Теперь рассмотрим конфигурационные состояния, показанные на рис. 1, с точки зрения поведения ППЭ. Очевидно, что эти конфигурационные состояния отвечают локальным минимумам ППЭ, и если построить ППЭ рассматриваемой атомной системы, то в следующем приближении можно учесть движение ядер вблизи

минимумов ППЭ как сумму гармонических колебаний. Тогда конфигурационные степени свободы и степени свободы, отвечающие движению ядер, разделяются. Однако это разделение становится некорректным при существенном возбуждении колебательных степеней свободы ядер, поэтому при описании перехода между конфигурационными состояниями атомной системы невозможно ограничиться свойствами ППЭ и следует добавить описание движения ядер. Другими словами, высота потенциального барьера, разделяющего конфигурационные состояния в соответствии с поведением ППЭ, не совпадает с энергией активации, характеризующей переход между этими состояниями. Тем самым при моделировании перехода между конфигурационными состояниями к статическому описанию на основе поведения ППЭ необходимо добавить динамическое описание атомной системы.

2.2. Особенности химических процессов при столкновении молекул

Рассмотрим процесс столкновения молекул, приводящий к изменению химического состава сталкивающихся молекул в соответствии со схемой



где A, B, C, D, X, Y — атомы или радикалы, которые практически не меняют своей конфигурации в результате химического процесса. В этом плане имеется аналогия между связанными состояниями систем $AB-CD$ и $AX-CY$, причём мы будем рассматривать такие химические процессы, где как начальное, так и конечное химические состояния реагирующих молекул отвечают основному электронному состоянию связанной системы этих молекул. Тогда можно представить химический процесс (2.1) как результат эволюции полной системы вдоль ППЭ. Будем считать, что DFT или её упрощённая схема позволяет построить ППЭ системы сталкивающихся молекул, и это возможно, во всяком случае, для нулевой температуры ядер. Тогда сам химический процесс является результатом перехода между локальными минимумами ППЭ, отвечающими начальному и конечному состояниям молекул в данном химическом процессе. Тем самым при нахождении константы скорости химического процесса мы строим сначала ППЭ для сталкивающихся молекул, а затем выражаем скорость химического процесса через параметры ППЭ. Это является общей позицией, которую мы используем далее при анализе химических процессов и которая составляет основу численного анализа таких и более сложных процессов.

Казалось бы, данная схема подходит только для молекул, у которых основное электронное состояние отделено от возбуждённого состояния достаточно большой энергетической щелью, и не годится для процессов с участием металлических частиц, скажем, с участием металлических кластеров. В реальности это возражение не принципиально. Действительно, электронное возбуждение в металлической системе происходит непрерывным образом как переход внутри незаполненной энергетической полосы электронных состояний. Однако, если учесть, что электронные и конфигурационные состояния в металлической системе разделяются, и ограничиться только основными электронными состояниями системы,

то мы получим полную аналогию для химических процессов в металлической и диэлектрической системах. Конечно, в силу ненулевой температуры электронное состояние металлической системы является возбуждённым, но если считать изменение энергии электронного возбуждения (как и тепловой энергии электронов) при химическом процессе относительно малым, то указанная аналогия сохранится.

Очевидно, что скорость химического процесса (2.1) определяется высотой энергетических барьеров, которые система преодолевает в ходе этого процесса, причём величина барьеров велика по сравнению с тепловой энергией атомов и молекул. Константа скорости химического процесса определяется формулой Аррениуса [49]

$$k_{\text{ch}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (2.2)$$

где T — температура молекул, выраженная в энергетических единицах, энергия активации E_a связана с высотой потенциального барьера, который система преодолевает при химическом процессе, а предэкспонента A определяется усреднением по траекториям столкновения с тепловым распределением атомов по скоростям, которое отвечает заданной температуре системы. При таком подходе в предположении $E_a \gg T$ энергия активации соответствует минимальной высоте энергетического барьера в ходе данного химического процесса как эволюции системы вдоль ППЭ основного электронного состояния системы.

Таким образом, в рамках рассматриваемого подхода при численном моделировании химического процесса мы разделяем проблему на две. На первой стадии анализа необходимо построить ППЭ полной системы, включающую взаимодействующие сталкивающиеся частицы. На второй стадии анализируется сам химический процесс как результат динамики системы в ходе её движения вдоль оптимальных траекторий для заданной ППЭ. Для простых систем отдельные элементы этого анализа упрощаются, и поскольку мы имеем дело с приближёнными методами, использование простых случаев позволяет понять, какие факторы оказываются важными в таком анализе. Поэтому далее мы рассмотрим сначала простые случаи химических процессов и конфигурационных переходов, которые, независимо от общей схемы, были изучены достаточно подробно.

2.3. Химический процесс с участием атома и молекулы водорода

Рассмотрим простейший химический процесс, который характеризуется классическим движением атомов. Процесс исследован достаточно подробно и протекает по схеме



где в скобках указывается, что один из атомов водорода может быть заменён его изотопом — атомом дейтерия. Существенное упрощение проблемы связано с тем, что максимальная эффективность процесса определяется траекториями столкновения, когда три атома водорода находятся почти на одной линии. Тогда поведение ППЭ можно описать с помощью двух параметров — расстояний R_1 и R_2 между внешними и средним атомом.

Построим ППЭ для системы H_3 , причём три атома водорода находятся на одной линии. Считая массу ядер

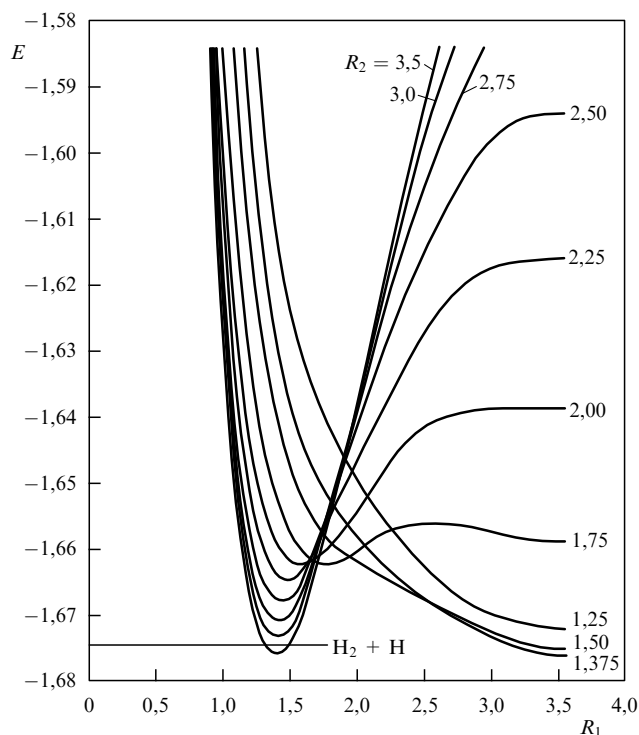


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии E системы трёх атомов водорода, расположенных на одной линии, от расстояния R_1 между правым и средним атомами при фиксированном расстоянии R_2 между левым и средним атомами [50]. Расстояния R_1 и R_2 выражены в радиусах Бора a_0 , потенциальная энергия системы дана в атомных единицах, причём нулевая энергия соответствует бесконечному расстоянию между ядрами молекулы и свободного атома.

бесконечной по отношению к массе электронов, найдём энергию трёх электронов, находящихся в поле трёх кулоновских центров, в зависимости от координат атомов для основного состояния электронной системы. Электронные термы рассматриваемой системы электронов, или ППЭ как функция расстояний R_1 , R_2 , представлены на рис. 2, 3 в соответствии с расчётами [50]. На рисунке 2 дана зависимость электронной энергии от расстояния R_1 , если расстояние R_2 фиксировано. Линии с одинаковой энергией представлены на рис. 3 в пространстве R_1 , R_2 . Следует отметить, что электронная энергия системы трёх атомов водорода сохраняется при операции $R_1 \rightarrow R_2$, так что кривые равной энергии на рис. 3 симметричны по отношению к линии $R_1 = R_2$. На рисунке 3 представлена также электронная энергия для соотношения $R_2 \geq R_1$.

Приведённые результаты расчётов ППЭ для системы трёх атомов водорода, находящихся в основном состоянии, позволяют понять характер взаимодействия в этой системе. Локальные минимумы ППЭ в данном случае относятся к образованию химической связи между средним и одним из крайних атомов водорода. Каждый из этих минимумов имеет вид долин в пространстве R_1 , R_2 , которые разделены барьером высотой около 0,4 эВ. Тогда химический процесс (2.3), приводящий к потере первоначальной химической связи среднего атома водорода с одним из крайних атомов и образованию химической связи среднего атома водорода с другим крайним атомом, отвечает надбарьерному переходу из одной долины в другую.

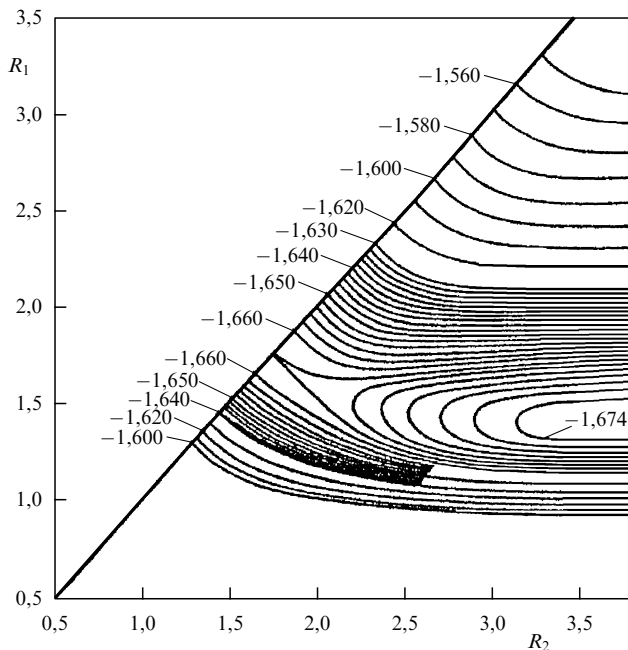


Рис. 3. Линии одинаковой энергии для системы трёх атомов водорода в основном состоянии, когда они расположены на одной линии в системе координат, осями которой являются прямые, соединяющие правый и средний атомы, R_1 , а также левый и средний атомы, R_2 [50], причём согласно симметрии системы замена оси абсцисс осью ординат и наоборот не изменяет положения эквипотенциальных кривых. Расстояния R_1 и R_2 выражены в радиусах Бора a_0 , потенциальная энергия системы дана в атомных единицах, причём нулевая энергия соответствует бесконечному расстоянию между ядрами молекулы и свободного атома.

Давайте более внимательно проследим за приближениями, использованными выше. Мы опирались на приближение Борна–Оппенгеймера, или адиабатическую концепцию молекулярной физики, которая справедлива, если скорости движения ядер малы по сравнению с характерными электронными скоростями в квантовой системе. В этом случае в процессе перемещения ядер происходят изменения в пространственном распределении электронов, что создаёт самосогласованное поле, в котором движутся ядра. В теории атомных столкновений медленность движения ядер определяется критерием Мессе [51]

$$\xi = \frac{a\Delta E}{\hbar v} \gg 1. \quad (2.4)$$

Здесь ξ — параметр Мессе, a — характерное расстояние между ядрами, на котором заметно изменение электронных термов системы, причём в случае атомных столкновений эти электронные термы заменяют ППЭ, ΔE — характерное изменение энергии в данном процессе (для химического процесса типа (2.3) это высота потенциального барьера), v — характерная скорость ядер. Отметим, что критерий Мессе (2.4) лежит в основе описания всех рассматриваемых далее процессов, начиная с атомных столкновений [43, 52, 53] и химических процессов типа (2.3) и заканчивая изменением структуры кластеров и макроскопических атомных систем. При этом для простоты мы считаем классическим характер движения ядер в самосогласованном поле электронной системы.

Рассмотрим химический процесс (2.3) с других позиций как переход между электронными состояниями системы трёх атомов водорода. Представим волновые

функции рассматриваемой системы электронов в одно-электронном приближении. Чтобы учесть симметрию волновых функций относительно перестановки электронов, удобно представить базовые волновые функции Ψ_1 , Ψ_2 в виде определителей Слэтера [54–56], так что собственные волновые функции системы трёх атомов водорода являются комбинацией функций Ψ_1 , Ψ_2 . При этом базовые волновые функции имеют следующий вид:

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\eta_-(1) & \varphi_b(1)\eta_+(1) & \varphi_c(1)\eta_+(1) \\ \varphi_a(2)\eta_-(2) & \varphi_b(2)\eta_+(2) & \varphi_c(2)\eta_+(2) \\ \varphi_a(3)\eta_-(3) & \varphi_b(3)\eta_+(3) & \varphi_c(3)\eta_+(3) \end{vmatrix}, \quad (2.5)$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\eta_+(1) & \varphi_b(1)\eta_+(1) & \varphi_c(1)\eta_-(1) \\ \varphi_a(2)\eta_+(2) & \varphi_b(2)\eta_+(2) & \varphi_c(2)\eta_-(2) \\ \varphi_a(3)\eta_+(3) & \varphi_b(3)\eta_+(3) & \varphi_c(3)\eta_-(3) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Здесь индексы a, b, c относятся к ядрам, которые образуют определённую конфигурацию, η_+ , η_- — спинорные волновые функции с соответствующей проекцией электронного спина на заданное направление, аргумент указывает номер электрона, к которому относится данная координатная волновая функция φ . В рассматриваемом приближении мы используем одинаковые координатные волновые функции для электронов. При этом мы ограничиваемся состояниями рассматриваемой системы трёх атомов водорода, когда направление спина одного из электронов противоположно направлению спинов других электронов (а не все спины направлены одинаково), поскольку именно эти состояния отвечают химической связи между соответствующими атомами.

Волновые функции (2.5), (2.6) ведут к разному пространственному распределению электронов рассматриваемой системы. Из этих волновых функций можно сконструировать волновые функции собственных состояний для системы трёх электронов, находящихся в поле трёх кулоновских центров. В частности, если атом и молекула в процессе (2.3) находятся в основных электронных состояниях, то им соответствуют два электронных состояния для полной системы взаимодействующих атома и молекулы водорода, так что процесс (2.3) может быть рассмотрен как переход между этими электронными состояниями. В результате этого перехода происходит также пространственное перераспределение электронов. На рисунке 4 показано пространственное распределение электронов для состояний, описываемых волновыми функциями (2.5) и (2.6). Хотя эти волновые функции не являются собственными волновыми функциями рассматриваемой системы взаимодействующих атомов, можно ожидать, что переход между двумя состояниями может сопровождаться переносом электронов. Это даёт нам два типа переходов в системе взаимодействующих атомов: один из них происходит за счёт изменения конфигурации ядер, а другой — в результате изменения пространственного распределения электронов.

2.4. Динамика химического процесса с участием атома и молекулы водорода

Процесс (2.3) является простейшей химической реакцией, анализ которой [57–60] стал классическим примером теоретического анализа химических процессов на основа-

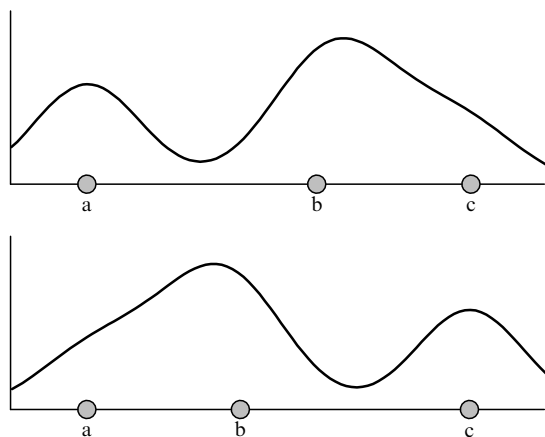


Рис. 4. Схематическое распределение плотности электронов для двух состояний системы трёх атомов водорода в основном состоянии, если ядра атомов расположены на одной линии и волновая функция электронов является комбинацией волновых функций, определяемых формулами (2.5), (2.6).

нии поведения потенциальной энергии электронной системы (или ППЭ в общем случае). На основе процесса (2.3) был разработан общий подход к анализу и других химических процессов такого рода [61–64], в рамках которого химический процесс рассматривается как переход между минимумами потенциальной энергии системы взаимодействующих молекул или атомов при классическом характере их относительного движения. Далее, сосредоточившись на процессе (2.3), выясним, насколько точно параметры ППЭ для системы трёх атомов водорода позволяют описать скорость химической реакции при столкновении реагирующих атома и молекулы водорода.

Сначала покажем справедливость используемого предположения, что основной вклад в скорость химического процесса вносят столкновения, когда в ходе этого процесса три атома водорода находятся на одной линии. На рисунке 5 приводится зависимость сечения процесса (2.3) от угла между направлением движения налетающего атома водорода по отношению к среднему атому водорода и осью молекулы водорода. Этот рисунок подтверждает, что используемое предположение выполняется.

Можно ожидать, что энергия активации E_a химического процесса соответствует высоте барьера E_b , который разделяет локальные минимумы ППЭ, отвечающие начальному и конечному состояниям для рассматриваемого процесса. Выясним степень совпадения этих величин для процесса (2.3). Для высоты барьера ППЭ по отношению к минимумам ППЭ имеем согласно [67] $E_b = 9,68 \pm 0,12$ ккал моль $^{-1} = 4870 \pm 60$ К и согласно [68] $E_b = 9,8 \pm 0,2$ ккал моль $^{-1} = 4930 \pm 100$ К. Как видно, эти величины совпадают в пределах их точности. Аппроксимация результатов измерений [69] константы скорости процесса (2.3) в области температур $T = 300–1000$ К формулой Аррениуса (2.2) даёт следующие значения параметров этой формулы: $E_a = 7,435$ ккал моль $^{-1} \approx 0,32$ эВ ≈ 3700 К, $A = 4,33 \times 10^{13}$ см 3 моль $^{-1}$ с $^{-1} = 7,2 \times 10^{-11}$ см 3 с $^{-1}$. Как видно, разность между высотой барьера E_b , разделяющего локальные минимумы для начального и конечного состояний процесса (2.3), и энергией активации E_a этого процесса заметно превы-

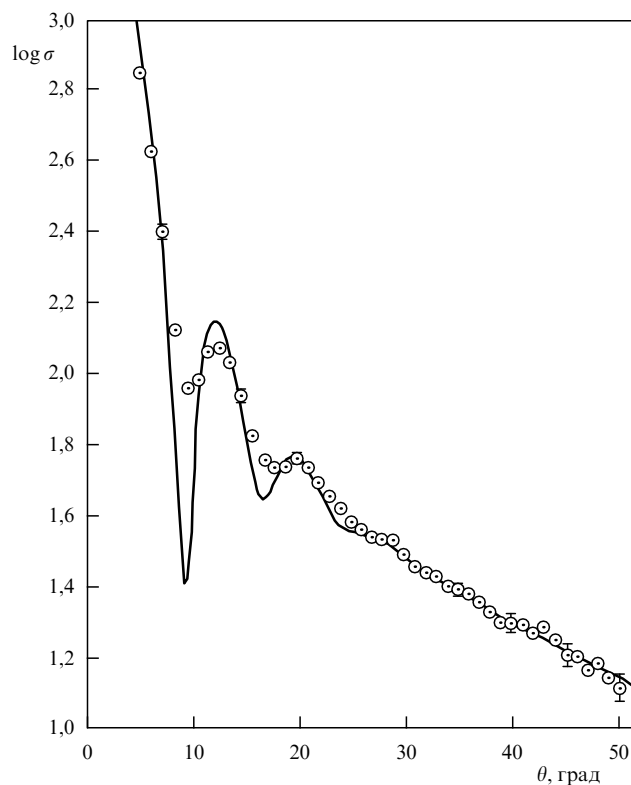


Рис. 5. Относительное сечение процесса (2.3) как функция угла θ между линиями, соединяющими средний атом водорода с двумя крайними атомами. Экспериментальные значения [65] представлены кружками, а теоретические значения [66] даются сплошной кривой.

шает тепловую энергию атомов, причём $E_a/E_b \approx 3/4$. Различие в этих величинах свидетельствует о заметном влиянии теплового движения (как для сталкивающихся атома и молекулы, так и внутри молекулы) на скорость химического процесса. К этому следует добавить, что анализ процесса (2.3) в рамках классического, квазиклассического и квантового подходов ведёт к аналогичным результатам.

Сравним предэкспоненту A в формуле Аррениуса (2.2) для процесса (2.3) с газокинетической константой скорости соударения атома и молекулы водорода

$$k_g = v_T \sigma_g, \quad v_T = \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu}}, \quad (2.7)$$

где $v_T = 3,1 \times 10^5$ см с $^{-1}$ — тепловая скорость столкновения атома и молекулы водорода в газе при температуре $T = 300$ К, $\sigma_g = 1,7 \times 10^{-15}$ см 2 — газокинетическое сечение столкновения атома и молекулы водорода, μ — приведённая масса сталкивающихся частиц [70]. Отсюда получаем для газокинетической константы скорости столкновения атома и молекулы водорода $k_g = 5,2 \times 10^{-10}$ см 3 с $^{-1}$, и для отношения значений рассматриваемых величин имеем $A/k_g = 0,14$. Малость этого отношения показывает, что вклад в константу скорости процесса (2.3) дают малые углы столкновения.

2.5. Характер перехода на поверхности потенциальной энергии для химических процессов

Рассмотрение простейших химических процессов как результата переходов между локальными минимумами ППЭ позволяет сформулировать общие принципы мето-

дов анализа процессов с участием атомных систем, а также оценить возможность использования для этой цели достижений численного компьютерного моделирования сложных атомных систем. Мы выяснили, что химический процесс может происходить как при изменении конфигурации ядер в данной атомной системе, так и в результате перехода электрона от одного силового центра к другому. Проанализируем каждый из этих механизмов перехода отдельно.

К первому случаю относится процесс (2.3) для переброса химической связи при столкновении атома и молекулы водорода или их изотопов. Если атом и молекула водорода находятся в основном состоянии, то при каждой конфигурации ядер имеются два электронных состояния данной системы, отвечающих разной комбинации волновых функций (2.5) и (2.6). Если расстояния между центральным и крайними атомами совпадают, $R_1 = R_2$, то эти энергии становятся равными. Процесс переброса химической связи (2.3) соответствует переходу из области координат ядер $R_1 > R_2$ в область $R_1 < R_2$. Барьер, разделяющий эти области, соответствует $R_1 = R_2$, причём минимальная высота барьера реализуется, если три атома находятся на одной линии. Соответственно, основной вклад в скорость перехода дают те столкновения, при которых направление скорости движения налетающего атома водорода совпадает с направлением оси молекулы. К этому добавим, что, хотя переход (2.3) включает два электронных состояния системы трёх атомов водорода, для анализа рассматриваемого перехода при каждой конфигурации ядер важно положение только нижней ППЭ из двух электронных состояний. Это существенно при использовании DFT для построения ППЭ системы взаимодействующих атома и молекулы водорода в основных состояниях, поскольку преимущества DFT, опирающейся на вариационный принцип, проявляются для основного электронного состояния атомной системы.

Таким образом, в случае если химический процесс с участием атомов и молекул определяется изменением конфигурации ядер, т.е. заключается в изменении характера химических связей, то этот процесс может быть рассмотрен как результат эволюции атомной системы вдоль ППЭ с переходом между локальными минимумами ППЭ, относящейся к основному электронному состоянию системы. Поэтому ППЭ полной атомной системы может быть сконструирована на основе DFT. Однако тепловое движение ядер влияет на скорость процесса, т.е. константа скорости процесса не выражается через параметры ППЭ в точности. Следовательно, подходящий метод анализа химического процесса основывается на сочетании DFT с методом молекулярной динамики. Такое сочетание может служить современным методом классического анализа химических процессов [61–64] как эволюции объединённой атомной системы вдоль ППЭ.

Рассмотрим другой механизм конфигурационного перехода, связанный с изменением пространственного распределения электронов. Проще всего этот механизм демонстрируется на примере так называемых гарпунных реакций [71–74], когда в процессе столкновения двух атомных частиц A и B на больших расстояниях между ними происходит переход электрона от одного атомного остатка к другому согласно схеме

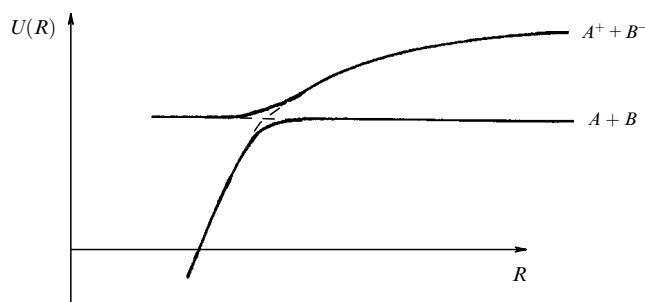
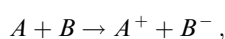
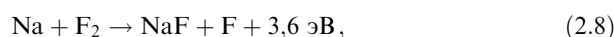


Рис. 6. Поведение электронных термов в случае взаимодействия двух нейтральных атомных частиц A и B и их ионов A^+ и B^- [75] как основа гарпунной реакции при столкновении этих частиц.

так что слабое взаимодействие нейтральных атомных частиц A и B сменяется кулоновским притяжением ионов A^+ и B^- . Такой переход приводит к сближению сталкивающихся частиц, и сильное взаимодействие в системе сталкивающихся частиц при малых (атомных) расстояниях между ними сопровождается изменением химических связей. На рисунке 6 показано поведение электронных термов для данного процесса. Обозначим как A разность между потенциалом ионизации J атомной частицы A и сродством к электрону EA для атомной частицы B . Тогда при расстояниях между атомными частицами $R < R_c$, где $R_c = e^2/(J - EA)$, электронный терм системы $A^+ - B^-$ оказывается ниже, чем электронный терм системы $A - B$. Переход системы на электронный терм с кулоновским притяжением в процессе столкновения атомных частиц приводит к сближению сталкивающихся частиц до расстояний порядка атомных, на которых перестройка химических связей облегчена.

Продemonстрируем особенности гарпунных реакций на двух примерах:



Промежуточными состояниями для этих процессов являются $\text{Na}^+ + \text{F}_2^-$, а также $\text{K}^+ + \text{Cl}_2^-$, т.е. переход происходит за счёт образования ион-ионной связи в результате перехода электрона к атому или молекуле галогена. Этот переход электрона подобен гарпуну, который выпускает атом щелочного металла, поэтому такие реакции называются гарпунными. Пересечение соответствующих электронных термов происходит при расстояниях между частицами $R_c = 13,2a_0$ и $13,9a_0$. Тогда получаем следующие значения сечений этих процессов: $\sigma_c = \pi R_c^2 = 1,5 \times 10^{-14} \text{ см}^2$ и $\sigma_c = 1,7 \times 10^{-14} \text{ см}^2$, значительно превышающие поперечники сталкивающихся частиц.

Рассмотрим указанные процессы с точки зрения использования DFT для построения электронных термов, или ППЭ системы сталкивающихся частиц. Как видно, в данном случае имеем два электронных терма, один из которых соответствует двум нейтральным атомным частицам, A и B , а другой — их ионам, A^+ и B^- . В первом приближении соответствующие электронные термы пересекаются, и электронный переход отсутствует. Однако в силу симметрии ионное и нейтральное состояния перемешиваются, так что в рамках приближения Борна–Оппенгеймера при бесконечно медленном

сближении атомов выполняется правило непересечения и нижний электронный терм, соответствующий нейтральным атомам при больших расстояниях между ними, переходит в ионный терм при расстояниях, меньших R_c . Такое поведение электронных термов имеет место для рассматриваемых примеров взаимодействия щелочных атомов и атомов галогенов.

Таким образом, в рамках приближения Борна–Оппенгеймера взаимодействие между рассматриваемыми частицами приводит к замене пересечения их электронных термов псевдопересечением, т.е. между двумя электронными термами системы взаимодействующих частиц возникает энергетическая щель (см. рис. 6). Тогда при столкновении частиц, в процессе которого расстояние R между частицами уменьшается, система развивается, находясь на нижнем электронном уровне, если величина энергетической щели достаточно велика. В этом случае для построения электронного терма (ППЭ) основного состояния системы сталкивающихся частиц подходит DFT, которая содержит в себе вариационный принцип.

Таким образом, построение ППЭ на основе DFT может быть использовано для обоих типов конфигурационных переходов — между локальными минимумами ППЭ и в результате перехода электрона. При этом переход происходит при непрерывном изменении конфигурации ядер. Однако возможен и другой сценарий развития системы, при котором образуется возбуждённое состояние системы $A^+ - B^-$ при расстояниях, превышающих R_c , и последующая эволюция системы связана с развитием этого состояния. Такая ситуация возможна для каталитических процессов, и в этом случае DFT должна быть модифицирована, поскольку мы имеем дело с возбуждённым состоянием. Отметим, что мы оперировали с расстояниями между сталкивающимися молекулярными частицами, которые значительно превышают атомные размеры.

Представленный характер поведения атомных частиц может быть нарушен, если расстояние пересечения R_c велико из-за малости величины разности энергий для нейтрального и ионного каналов. Тогда прохождение области пересечения электронных термов при тепловых скоростях атомов происходит быстро, так что приближение Борна–Оппенгеймера может нарушаться. В частности, это имеет место в случае столкновения атомов $\text{Na} + \text{I}$ [76].

Выше мы анализировали химические процессы как конфигурационные переходы между дискретными состояниями объединённой системы сталкивающихся частиц, причём эти состояния характеризуют начальное и конечное состояния химического процесса. Однако природа разнообразнее, и мы исключили из рассмотрения другие случаи, в том числе процессы перехода с участием состояний непрерывного спектра. Металлические системы мы привели к диэлектрическим, учитывая только нижнее по энергии электронное состояние металлической системы. Сделанные упрощения приводят к потере ряда процессов, для которых эти упрощения не действуют. В частности, пример такого процесса показан на рис. 7, содержащем электронные термы для взаимодействия молекулы водорода H_2 с металлической поверхностью M [77]. Как видно, при малых расстояниях R от металлической поверхности энергетически более выгодным становится распад молекулы водорода на атомы. Это означает, что при расстояниях, меньших

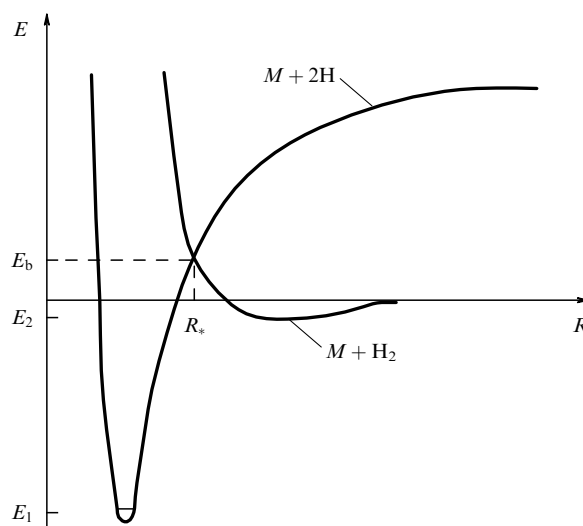


Рис. 7. Электронные термы при взаимодействии молекулы водорода с металлической поверхностью M [77].

характеристического расстояния R_* , химическая связь между атомами водорода в молекуле разрывается. При этом более вероятным каналом процесса при столкновении молекулы водорода с металлической поверхностью является образование отдельных атомов водорода, связанных с металлической поверхностью.

3. Фазовый переход в кластерах

3.1. Фазовый переход в конденсированных инертных газах

Фазовые переходы в атомных системах — это явления, которые можно анализировать в рамках классической термодинамики [78–80]. В простейшем случае фазовый переход происходит между двумя агрегатными состояниями, причём, согласно термодинамическому определению, агрегатное состояние макроскопической атомной системы соответствует равномерному распределению атомов в некоторой ограниченной области пространства. В классической термодинамике агрегатное состояние описывается соответствующими термодинамическими параметрами, такими как T — температура атомной системы, S — энтропия системы, E — её внутренняя энергия, F — свободная энергия системы, а также другими термодинамическими потенциалами [81–87]. Термодинамическое описание фазового перехода в макроскопической атомной системе носит универсальный характер и качественно выражается в известном фазовом правиле Гиббса, связывающем число степеней свободы системы f , число независимых компонент c и число фаз p , участвующих одновременно в данном фазовом равновесии, посредством соотношения $f = cp + 2$.

При рассмотрении перехода между агрегатными состояниями кластеров будем для простоты считать, что эта атомная система может находиться в твёрдом и жидком агрегатных состояниях. В случае если кластер (или, более строго, ансамбль кластеров) находится в термостате с температурой T и равновесие устанавливается как внутри каждого агрегатного состояния, так и между ними, имеем в рамках термодинамического под-

хода для отношения вероятностей нахождения кластера в жидком w_{liq} и твёрдом w_{sol} агрегатных состояниях:

$$p(T) = \frac{w_{\text{liq}}}{w_{\text{sol}}} = \exp \left(\Delta S - \frac{\Delta E}{T} \right). \quad (3.1)$$

Здесь ΔE — энергия образования жидкого агрегатного состояния системы, ΔS — разность энтропий для этих состояний. Введём температуру фазового перехода T_m (или температуру плавления), при которой представленные вероятности совпадают ($w_{\text{sol}}(T_m) = w_{\text{liq}}(T_m)$). Имеем

$$T_m = \frac{\Delta E}{\ln g} = \frac{\Delta E}{\Delta S}. \quad (3.2)$$

Здесь g — отношение статистических весов жидкого и твёрдого агрегатных состояний. Как видно, фазовый переход возможен, если изменение энтропии (или статистического веса) при переходе в возбуждённое агрегатное состояние является положительной величиной.

Нашей задачей является анализ агрегатного состояния как конфигурационного состояния атомной системы, отвечающего локальному минимуму ППЭ. Рассматривая простейшую макроскопическую атомную систему, где доминирует взаимодействие между ближайшими соседями, мы будем ориентироваться на связанные системы атомов инертных газов. При этом заметим, что наиболее популярным видом взаимодействия, которое используется для моделирования атомной системы, является леннард-джонсовское взаимодействие между атомами [11, 12], включающее одновременно короткодействующую и дальнедействующую составляющие. Считая, что в этих системах атомы сохраняют свою индивидуальность, т.е. потенциал взаимодействия двух атомов мал по сравнению с потенциалом ионизации атомов, можно выразить параметры макроскопической атомной системы через параметры парного потенциала взаимодействия атомов.

В таблице 1 даются приведённые параметры конденсированных инертных газов (т.е. находящихся в твёрдом или жидком состоянии) вблизи тройной точки, причём в качестве базиса используется расстояние R_e между атомами в двухатомной молекуле, соответствующее минимуму потенциала взаимодействия, который при этом расстоянии равен $-D$. Из этих параметров и массы атома инертного газа m можно построить параметр любой размерности. В частности, приведённое давление $p_0 = D/R_e^3$, а приведённая плотность атомов $\rho_0 = m/R_e^3$.

В таблице 1 приняты следующие обозначения: a — расстояние между ближайшими соседями при нулевой температуре, $\rho(0)$ — плотность атомов при нулевой температуре. Отличие соответствующих приведённых величин от единицы характеризует нарушение использованного предположения, что взаимодействие с окружающими атомами не влияет на параметры пробного атома. T_{tr} — температура плавления в тройной точке, p_{tr} — давление насыщенных паров в тройной точке, $\Delta H_{\text{fus}} = T_{\text{tr}} \Delta s$ — изменение приходящейся на один атом энтальпии в тройной точке, Δs — изменение энтропии, приходящейся на один атом. $V_{\text{sol}}, V_{\text{liq}}$ — приходящийся на один атом объём для твёрдого и жидкого состояний, ΔV — изменение этого объёма при плавлении. Как видно, изменение механической энергии $p_{\text{tr}} \Delta V$ при плавлении относительно мало, что позволяет нам приравнять

Таблица 1. Приведённые параметры инертных газов вблизи тройной точки [86, 12]

	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее значение
a/R_e	1,02	1,00	0,99	1,01	$1,005 \pm 0,013$
$\rho(0)/\rho_0$	1,06	1,00	0,99	0,98	$1,01 \pm 0,04$
T_{tr}/D	0,581	0,587	0,578	0,570	$0,579 \pm 0,007$
$p_{\text{tr}}/p_0, 10^{-3}$	2,2	1,9	1,7	1,7	$1,9 \pm 0,2$
$\Delta H_{\text{fus}}/D$	0,955	0,990	0,980	0,977	$0,98 \pm 0,02$
Δs	1,64	1,69	1,70	1,71	$1,68 \pm 0,03$
V_{sol}/R_e^3	0,788	0,768	0,762	0,743	$0,76 \pm 0,02$
V_{liq}/R_e^3	0,912	0,881	0,883	0,856	$0,88 \pm 0,02$
$\Delta V/R_e^3$	0,124	0,113	0,121	0,113	$0,118 \pm 0,006$
$p_{\text{tr}} \Delta V / \Delta H_{\text{fus}}, 10^{-4}$	2,8	2,1	2,1	2,0	$2,2 \pm 0,4$
$\varepsilon_{\text{sub}}/D$	6,1	6,5	6,7	6,7	$6,5 \pm 0,3$
$\varepsilon_{\text{sol}}/T_{\text{cr}}$	6,2	6,5	6,5	6,5	$6,4 \pm 0,2$
$\varepsilon_{\text{liq}}/T_{\text{cr}}$	5,1	5,4	5,3	5,4	$5,3 \pm 0,1$
$\varepsilon_{\text{ev}}/T_{\text{cr}}$	4,9	5,2	5,3	5,3	$5,2 \pm 0,2$

изменение удельной энтальпии ΔH_{fus} к изменению внутренней энергии системы ΔE для конденсированных инертных газов. Далее, ε_{sub} — энергия сублимации, т.е. энергия, затрачиваемая на испарение одного атома твёрдого агрегатного состояния конденсированного инертного газа в тройной точке, ε_{ev} — энергия, затрачиваемая на испарение одного атома в жидком состоянии в тройной точке, T_{cr} — критическая температура. Значения энергии связи на один атом в твёрдом ε_{sol} и жидком ε_{liq} состояниях следуют из закона Клапейрона – Клаузиуса

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

где $p_{\text{sat}}(T)$ — давление насыщенного пара над твёрдой или жидкой поверхностью инертного газа.

На основе этих данных можно составить представление о характере взаимодействия в конденсированных инертных газах и характере фазового перехода. Отметим, что наличие двух агрегатных состояний конденсированных инертных газов, жидкого и твёрдого, следует из нашего опыта, а не из общих соображений. Основываясь на подобии параметров различных конденсированных инертных газов, можно увидеть, что эти атомные системы удовлетворительно описываются короткодействующим взаимодействием между атомами, когда взаимодействуют только ближайшие соседи. Тогда для кристаллических решёток с плотной упаковкой (ГЦК и гексагональной) с числом ближайших соседей 12 энергия разрыва связи, приходящаяся на один атом, равна, соответственно, $6D$, что практически совпадает со значениями величин ε_{sub} и ε_{sol} , характеризующих удельную энергию связи атомов для твёрдого состояния системы. Кроме того, расстояние между ближайшими соседями в кристаллической решётке при нулевой температуре $a = R_e$, что также соответствует данным табл. 1 для

твёрдых инертных газов. Отметим, что для макроскопической системы атомов с леннард-джонсовским взаимодействием соответствующая величина равна $8,61D$ (см., например, [44, 89]), а расстояние $a = 0,97R_e$, что отличается от значений параметров табл. 1 для реальных инертных газов. Вдобавок отметим, что в пренебрежении влиянием взаимодействия атомов в их конденсированной системе на параметры индивидуальных атомов значения параметров ε_{sub} и ε_{sol} должны совпадать, как и значения параметров ε_{ev} и ε_{liq} . Действительно, в результате усреднения по разным инертным газам отношения этих параметров составляют: $\varepsilon_{\text{sub}}/\varepsilon_{\text{sol}} = 1,02 \pm 0,03$, $\varepsilon_{\text{ev}}/\varepsilon_{\text{liq}} = 0,98 \pm 0,01$ [44]. Разность этих параметров должна совпадать с изменением удельной энтальпии ΔH_{fus} или изменением внутренней энергии ΔE конденсированных инертных газов при плавлении. Нарушение указанных равенств характеризует ошибку, определяющую степень справедливости использованных выше предположений.

Теперь, опираясь на результаты измерений параметров конденсированных инертных газов, сформулируем, что представляет собой жидкое агрегатное состояние системы атомов с короткодействующим взаимодействием. В твёрдом агрегатном состоянии атомы образуют кристаллическую решётку, где каждый внутренний атом имеет 12 ближайших соседей, т.е. имеется 6 связей на атом. При переходе в жидкое агрегатное состояние число связей на атом уменьшается примерно на единицу, но увеличивается объём системы, что приводит к увеличению статистического веса атомов и, соответственно, энтропии системы. Экспериментальные данные указывают на стабильность жидкого состояния как конфигурационно возбуждённого состояния, а также на то, что это состояние термодинамически выгодно при высоких температурах.

К сожалению, эти данные не позволяют описать микроскопическую природу жидкого состояния, хотя из общих соображений следует, что жидкое агрегатное состояние макроскопической системы можно рассматривать как результат образования свободного пространства внутри первоначальной кристаллической структуры атомов. Тогда, вводя в пространство между атомами элементарную пустоту, можно рассматривать конфигурационное возбуждение этой системы как результат введения внутрь определённого числа пустот [90–93]. Жидкое состояние системы соответствует минимуму свободной энергии системы как функции от числа пустот. При таком рассмотрении термодинамика пустот связана с определённым характером взаимодействия между ними, что позволяет получить критерий существования жидкого агрегатного состояния данной макроскопической системы [44, 90, 94], а для конкретного макроскопического инертного газа — связать его параметры с параметрами пустот.

3.2. Фазовый переход в простом кластере

Взаимодействие между атомами в простых кластерах, которые являются связанным состоянием атомов одного сорта, аналогично взаимодействию между атомами в макроскопической системе, состоящей из этих атомов, если оставить в стороне поверхностные эффекты. Рассмотрим кластеры, содержащие достаточное число атомов, такое, что их поведение описывается в рамках термодинамических концепций. В данном контексте для нас представляют интерес конфигурационно возбуждённые

и агрегатные состояния кластеров. Как следует из формулы (3.2), конфигурационно возбуждённое состояние кластера является агрегатным состоянием (см. раздел 3.1), т.е. может стать термодинамически выгодным, только если справедлив критерий для перехода в это состояние, $\Delta S > 0$. Однако наиболее стабильные структуры малых кластеров отличаются от структур макроскопических систем. Классическим примером являются структуры икосаэдров с магическими числами заполненных оболочек кластеров инертных газов [95], равными 13, 55, 147, ..., с леннард-джонсовским взаимодействием между атомами. Это означает, что конфигурационно возбуждённое состояние может быть агрегатным состоянием, если его энтропия (или статистический вес) выше, чем у основного состояния. Поэтому для демонстрации конфигурационно возбуждённого состояния как агрегатного состояния удобно выбрать кластер с заполненной атомной оболочкой. Представленный на рис. 1 кластер, состоящий из 13 атомов с парным взаимодействием между ними, где взаимодействие между ближайшими соседями доминирует, удовлетворяет этому условию. В основном, или твёрдом, агрегатном состоянии такой кластер имеет структуру икосаэдра с симметрией пятого порядка [95].

Конфигурационное возбуждение кластера соответствует переносу атома из поверхностного слоя на поверхность кластера, и, поскольку в случае короткодействующего взаимодействия при таком переходе теряются три связи, изменение энергии кластера равно $3D$, где D — глубина ямы для парного взаимодействия атомов или энергия разрыва одной связи. При наличии дальнего взаимодействия между атомами в кластере энергия возбуждения меньше. На рисунке 8 приведены энергии возбуждённых состояний и барьеров при переводе одного атома из поверхностного слоя на поверхность кластера в случае леннард-джонсовского взаимодействия между атомами. В этом случае энергия возбуждения зависит от относительного расположения атома на поверхности кластера и образовавшейся вакансии в поверхностном слое кластера. Конечно, в результате взаимодействия атомов образовавшаяся вакансия несколько "заплывает", но поскольку взаимодействие между ближайшими соседями доминирует, в этом месте сохраня-



Рис. 8. Выраженные в единицах энергии разрыва одной связи D энергии возбуждения нижних конфигурационных состояний для кластера, содержащего 13 атомов, с леннард-джонсовским взаимодействием между ними, и энергии барьеров, разделяющих эти состояния [96].

ется дырка. Как видно, энергии конфигурационного возбуждения кластера по отношению к энергии разрыва одной связи близки по величине для короткодействующего и лонгитюдного взаимодействия. При повышении температуры кластера движение атома по его поверхности облегчается, и три конфигурационно возбуждённых состояния, показанных на рис. 8, объединяются в жидкое агрегатное состояние кластера.

Определим статистический вес конфигурационно возбуждённого состояния (g) рассматриваемого кластера при нулевой температуре (см. рис. 1). Статистический вес представляет собой произведение числа поверхностных атомов (12) на число позиций на поверхности кластера, которые не граничат с образующейся вакансией (15), т.е. $g = 180$ или $\Delta S = \ln g = 5,2$. Отсюда, согласно формуле (3.2) для температуры плавления кластера с короткодействующим взаимодействием атомов ($\Delta E = 3D$),

$$T_m = \frac{\Delta E}{\Delta S} = 0,58D. \quad (3.3)$$

Принципиальным свойством кластера как системы конечного числа связанных атомов является динамическое сосуществование твёрдого и жидкого агрегатных состояний [47, 97–101], которое означает, что при некоторых температурах для изотермического кластера или энергиях возбуждения для изолированного кластера определённую долю времени кластер проводит в твёрдом агрегатном состоянии, а остальное время — в жидком. Ниже мы сосредоточим внимание на конфигурационных состояниях кластера. Наша задача — выяснить влияние теплового движения атомов в кластере на параметры фазового перехода. Воспользуемся результатами моделирования лонгитюдного кластера, состоящего из 13 атомов, для случаев, когда он изолирован [98] или находится в термостате [102]. Эта модель позволяет определить полную энергию атомов кластера E при заданной температуре кластера T для данного агрегатного состояния. Исключая движение кластера, состоящего из 13 атомов, как целого, имеем 33 колебательные степени свободы для атомов кластера, так что среднее значение полной кинетической энергии атомов $K = 33T/2$. Вводя полную энергию взаимодействия атомов кластера U , имеем

$$E = U + K. \quad (3.4)$$

Влияние теплового движения атомов кластера на параметры фазового перехода можно учесть введением параметра ангармонизма η [44, 103, 104] для движения атомов кластера в каждом агрегатном состоянии в соответствии с формулами

$$\eta_{\text{sol}} = \frac{K_{\text{sol}}}{K_{\text{sol}} + U_{\text{sol}}}, \quad \eta_{\text{liq}} = \frac{K_{\text{liq}}}{K_{\text{liq}} + U_{\text{liq}}}, \quad (3.5)$$

где нижний индекс указывает, к какому агрегатному состоянию относится данная величина.

Если движение атомов представляется как совокупность гармонических осцилляторов, то $\eta = 1/2$. Параметры ангармонизма лонгитюдного кластера, состоящего из 13 атомов, полученные на основе данных по моделированию изолированного [98] и изотермического [102] кластеров методом МД, представлены на рис. 9 при разных температурах. Как видно, для жидкого

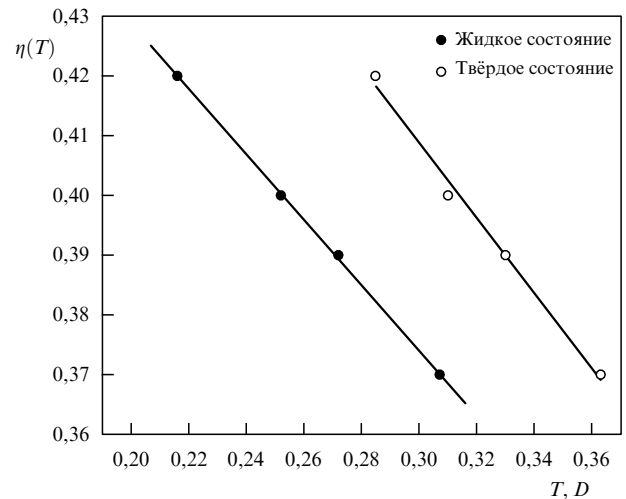


Рис. 9. Параметр ангармонизма для лонгитюдного кластера, состоящего из 13 атомов [105].

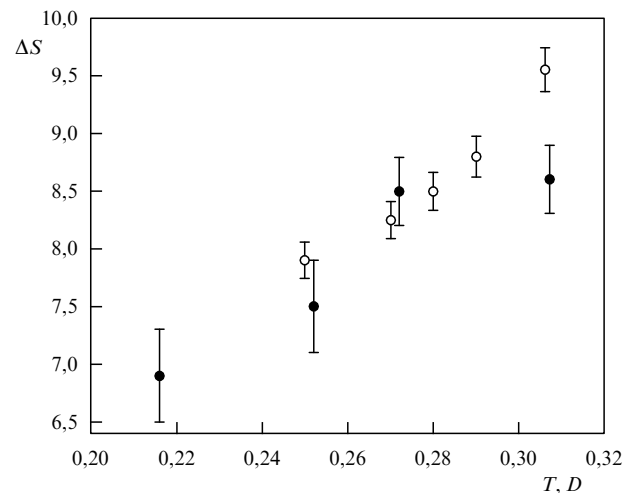


Рис. 10. Скачок энтропии для фазового перехода изотермического кластера, содержащего 13 атомов [106], на основе данных по моделированию изолированного [98] и изотермического [102] кластера методом МД.

агрегатного состояния, которое характеризуется более рыхлым распределением атомов, коэффициент ангармонизма ниже, чем для твёрдого состояния. Поэтому, хотя конфигурационная и колебательные степени свободы кластера разделяются [10], такой характер движения атомов в кластере для твёрдого и жидкого состояния кластера приводит к температурной зависимости параметров фазового перехода. В частности, температурная зависимость энтропии конфигурационного возбуждения изотермического лонгитюдного кластера, содержащего 13 атомов, приведена на рис. 10 и получена из данных моделирования кластера методом МД [98, 102]. Как видно, скачок энтропии при фазовом переходе для рассматриваемого кластера монотонно увеличивается с ростом температуры. Соответственно использование параметров формулы (3.2) при температуре плавления даёт для температуры плавления [44]:

$$T_m \approx 0,3D. \quad (3.6)$$

Это относится к изолированному или изотермическому кластеру, а также следует из прямого сравнения заселённости твёрдого и жидкого агрегатных состояний кластера при моделировании методом МД. Сравнение формул (3.3) и (3.6) показывает, что использование параметров кластера при нулевой температуре в формуле (3.3) приводит к завышению температуры плавления кластера примерно в два раза. При этом отметим, что пренебрежение ангармонизмом колебаний внутри кластера, когда движение каждого атома представляется как комбинация гармонических осцилляторов для колебаний кластера, соответствует простому варианту теории фазовых переходов в кластерах [107], которая не учитывает влияния теплового движения атомов на фазовый переход.

Из анализа кластера, содержащего 13 атомов, с преимущественным взаимодействием между ближайшими соседями, можно сделать общие выводы о характере конфигурационных и фазовых переходов в кластерах. ППЭ этого кластера характеризуется большим числом локальных минимумов, превышающим тысячу [2, 3, 8, 9]. Число локальных минимумов ППЭ резко увеличивается с ростом кластера [9], и эволюция кластера сопровождается переходом между локальными минимумами ППЭ [9, 108], причём тепловое движение атомов в кластере влияет на параметры этих переходов. Подобная ситуация имеет место и для кластеров других размеров. В частности, леннард-джонсовский кластер, состоящий из 55 атомов, наряду с центральным атомом в твёрдом (основном) состоянии имеет две заполненные атомные оболочки. В этом кластере наблюдаются три агрегатных состояния [100, 109]: твёрдое, жидкое, а также состояние с твёрдой сердцевиной и жидкой внешней атомной оболочкой.

Компьютерное моделирование леннард-джонсовского кластера из 55 атомов [100, 109–115] позволяет определить параметры фазового перехода из твёрдого агрегатного состояния в жидкое. На основе этого моделирования получаем [44, 103] величину изменения внутренней энергии кластера $\Delta E = 15 \pm 1$ при температуре плавления $T_m = 0,31 \pm 0,01$, а также скачок энтропии $\Delta S_0 = 31 \pm 2$ при нулевой температуре и $\Delta S_m = 45 \pm 2$ при температуре плавления. Как видно, тепловое движение атомов заметно увеличивает скачок энтропии, как и в кластере из 13 атомов.

3.3. Взаимодействие в металлических кластерах

Можно было бы ожидать, что дополнительные степени свободы в металлических кластерах, связанные с электронами, делают их более сложными по сравнению с диэлектрическими кластерами. Однако при малых температурах электроны занимают нижнюю часть полосы энергетического спектра, и если электронные степени свободы кластера отделяются от других степеней свободы, то конфигурационный переход на ППЭ становится идентичным для диэлектрических и металлических кластеров. Тем не менее специфика металлических кластеров связана с важной ролью обменного взаимодействия с участием электронов, а также с малой энергетической щелью для возбуждения конфигурационных состояний этих кластеров. При этом чем выше плотность электронов в данной точке пространства, тем сильнее обменное взаимодействие для электрона, находящегося в этой точке. На основе этого факта, выделяя взаимодействие

между атомными остатками и обменное взаимодействие электронов, можно получить в рамках простейшей модели для потенциала взаимодействия внутри металла [116]:

$$U = \sum_{i,k} V(r_{ik}) - a\sqrt{N_e(\mathbf{r}_i)}, \quad (3.7)$$

где $\mathbf{r}_i$ — координата данной точки пространства, r_{ik} — расстояние между атомными остатками i и k , $V(r_{ik})$ — потенциал взаимодействия между двумя атомными остатками при расстоянии r_{ik} между ними, a — численный коэффициент, N_e — плотность электронов в данной точке пространства. Как видно, в данной модели мы приходим к парному характеру взаимодействия между атомами в металлической системе, что приводит к аналогии взаимодействия в диэлектрических и металлических кластерах. В частности, в рамках модели Саттона–Чена потенциал взаимодействия между атомами представляется в виде [117]

$$U = D \left[\sum_{i \neq k} \left(\frac{R_e}{r_{ik}} \right)^n - C \sum_{i \neq k} \left(\frac{R_e}{r_{ik}} \right)^m \right]. \quad (3.8)$$

В таблице 2 приводятся параметры этого взаимодействия в макроскопических металлах, которые будут рассмотрены ниже.

Для описания потенциала взаимодействия в металлических системах используются различные модели (например, [120–126]). В этих случаях параметры потенциала взаимодействия подгоняются так, чтобы соответствующие параметры макроскопических металлов совпадали с измеряемыми значениями параметров металла. Последнее определяет надёжность указанных подходов с использованием модельных парных потенциалов между атомами в металлических системах. В этих эмпирических подходах используются различные соображения при построении эффективного потенциала взаимодействия атомов в металлических системах. Так, например, рассматривается потенциал взаимодействия Гупта (Gupta) [16], который наряду с параметрами взаимодействия внутри системы связанных металлических атомов включает энергетические параметры макроскопического металла, а также его различные модификации (см. [17, 19]). Модель сильной связи [14] (tight-binding scheme) представляет потенциал взаимодействия между атомными остатками в виде короткодействующего отталкивающего взаимодействия атомных остатков, к которому добавлено обменное взаимодействие электронов и атомных остатков [15, 18], что создаёт энергетическую полосу для электронного спектра. Используются различные модификации модели сильной связи (например, [20, 127–131]). Метод встроенного атома (embedded atom method), основанный на приближении Вотепа –

Таблица 2. Параметры эффективного потенциала взаимодействия атомов (3.8) для макроскопических металлов [118, 119]

	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

Чена (Voter–Chen approach), представлен в работах [132–134].

В этом отношении более последовательной является теория функционала плотности. По своему характеру DFT аналогична приближению Хартри–Фока для атомных электронов, в котором используется одноэлектронное приближение для волновой функции электронов и вводится самосогласованное поле, действующее на пробный электрон со стороны атомного остатка и других электронов; однако вместо волновой функции DFT оперирует с функционалами. Введённый в DFT вариационный принцип [21] позволяет выбрать оптимальный функционал для плотности электронов среди рассматриваемых функционалов данного типа. Поэтому в своей стандартной постановке DFT относится к основному состоянию атомной системы. Можно ожидать, что в будущем DFT займёт лидирующее место в численном моделировании взаимодействий в атомных системах как наиболее последовательный и обоснованный из известных методов. Тем не менее следует учитывать математические сложности DFT для реальных атомных систем, что делает привлекательными более простые подходы.

Необходимо отметить, что результаты расчёта параметров конфигурационных состояний металлических кластеров могут зависеть от используемого метода даже в случае основного конфигурационного состояния. Особенно заметно это проявляется в кластерах золота, у которых энергетическая щель между основным и нижним возбуждённым конфигурационным состоянием относительно мала. Казалось бы, взаимодействие в кластере определяется валентными электронами, для которых релятивистские эффекты несущественны даже в случае тяжёлых атомов в кластере. Тем не менее в кластере золота релятивистские эффекты влияют на энергетические параметры кластера в результате сжатия 6s-орбитали. Следует отметить, что учёт релятивистских эффектов в кластере, содержащем тяжёлые атомы, достаточно сложен [135], и обычно релятивистские эффекты учитываются в кластерах в приближении Паули, когда они относительно малы [136, 137]. Анализ релятивистских эффектов в кластере [138–140] показывает, что их основное действие связано с тем, что s-электрон проникает в область относительно малых расстояний до ядра, где заряд атомного остатка значителен. Наряду со сжатием внутренних оболочек это приводит также к сжатию электронной оболочки валентного s-электрона, которое в случае золота составляет около 20 %. Хотя релятивистские эффекты слабо влияют на постоянную кристаллической решётки, которая в случае макроскопического золота уменьшается менее чем на 10 % [141], другие параметры могут меняться более заметно. Так, энергия связи, относящаяся к одному атому (cohesive energy), при учёте релятивистских эффектов в случае макроскопического золота увеличивается примерно в полтора раза [141].

Роль релятивистских эффектов в кластере золота затрудняет математическое моделирование такого кластера. В частности, обратимся к кластеру золота Au_{13} , поскольку 13 — нижнее магическое число для структуры икосаэдра. Другие металлические кластеры в основном конфигурационном состоянии, состоящие из 13 атомов, имеют структуру икосаэдра [142]. В случае кластера Au_{13} структура основного конфигурационного состояния вызывает дискуссии. Действительно, структура икосаэдра

соответствует глобальному минимуму ППЭ согласно расчётам [127, 143–146], тогда как другие варианты расчётов [147, 148] приводят к тому, что структура икосаэдра относится к возбуждённому конфигурационному состоянию кластера.

Важную роль в анализе взаимодействия внутри металлических кластеров играют экспериментальные методы, и далее мы рассмотрим некоторые из них. Простой метод определения структуры малых заряженных кластеров основан на измерении их подвижности в гелии. Дело в том, что точность измерения подвижности составляет примерно 1 %, тогда как разность подвижностей для трёхмерной и плоской структур кластера превышает 10 %. Поэтому, измеряя подвижность заряженных кластеров данного размера при разных температурах гелия в камере и сравнивая её с вычисленным значением для данной структуры, можно определить не только оптимальную структуру кластера заданного размера при данных условиях, но также и энергетические параметры для перехода к другим структурам. Так, на рис. 11 представлены результаты, следующие из соответствующих измерений для отрицательно заряженных кластеров золота. Объединение экспериментальных данных с расчётными [150, 151] показывает, что в основном конфигурационном состоянии отрицательно заряженный кластер Au_{12}^- имеет плоскую структуру, в отличие от трёхмерной структуры для основного конфигурационного состояния кластеров Au_{13}^- и Au_{14}^- . При этом переход от плоской структуры к трёхмерной для основного конфигурационного состояния отрицательно заряженных кластеров Au_n^- имеет место при $n = 12$ [152], тогда как для положительно заряженных кластеров Au_n^+ этот переход происходит при числе атомов в кластере $n = 7$ [153]. Этот результат показывает также, что заряд металлического кластера влияет на его структуру.

Другие экспериментальные методы включают метод дифракции электронов, который на основе измерения

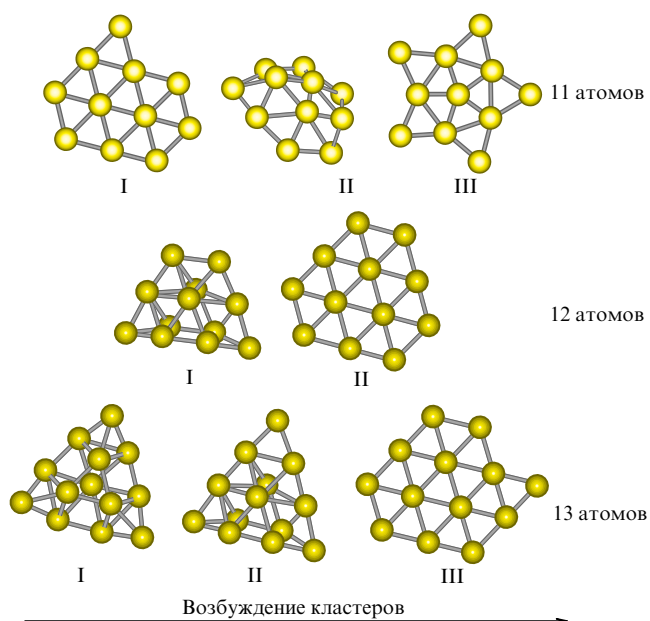


Рис. 11. Конфигурации для нижних конфигурационных состояний отрицательно заряженных кластеров золота, состоящих из 11, 12 и 13 атомов, по мере их возбуждения (слева направо). Использованы данные измерений подвижности [149].

спектра рассеяния электронов на свободных кластерах позволяет восстановить структуру кластеров. В частности, этот метод был использован для определения структуры отрицательно заряженных кластеров золота Au_n^- с $n = 11–24$ [154]. Кроме того, используется инфракрасная (ИК) спектроскопия кластерного пучка, которая связана с измерением спектра поглощения кластеров в ИК-области (см., например, [155–157]) и позволяет определить состав кластеров в пучке. Продемонстрируем возможности данного метода, основываясь на экспериментальном исследовании [157] ИК-поглощения нейтральных кластеров золота Au_n размером $n = 7–20$ в области $47–220\text{ см}^{-1}$. Типичная полуширина спектральных линий поглощения составляет примерно 4 см^{-1} , тогда как ширина линии источника ИК-излучения меньше и составляет 2 см^{-1} . Сравнение рассчитанных и измеренных спектров ИК-поглощения различных кластеров позволяет установить структуру кластера в нижних конфигурационных состояниях.

Фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения состоит в измерении спектра поглощения в ультрафиолетовой области (например, [158–165]) и удобна для анализа кластеров, содержащих десятки атомов. Рассматриваемый спектр поглощения кластеров определяется электронными переходами в результате возбуждения валентных электронов и представляет собой набор резонансных линий, уширенных из-за взаимодействия с окружением. Измеряемый спектр свидетельствует о структуре кластера.

Отметим, что в силу сложности перечисленных методов и трудностей в интерпретации результатов измерений современные экспериментальные методы кластерного анализа объединены с компьютерной обработкой данных. Используются также специфические методы экспериментального анализа металлических кластеров [166–168].

3.4. Фазовый переход в металлических кластерах

Если при анализе фазового перехода в металлических кластерах пренебречь изменениями энергии кластера за счёт электронной степени свободы и использовать разделение электронной и других степеней свободы, то характер фазового перехода для металлической и диэлектриче-

ской атомных систем становится аналогичным. Обратим внимание на разницу относительной энергии конфигурационного возбуждения для макроскопического инертного газа как системы с парным взаимодействием атомов и макроскопического металла. В частности, отношение энтальпии плавления этих систем, приходящейся на один атом, ΔH_{fus} , к энергии связи атома ϵ_0 составляет примерно 0,04 для рассматриваемых металлов Ni, Cu, Ag, Au и 0,2 для аргона. Это обстоятельство делает разным характер фазового перехода для металлической и диэлектрической атомных систем.

Для фазового перехода в кластерах с парным взаимодействием атомов удобно использовать модель двух агрегатных состояний [97, 169–172], так что жидкое агрегатное состояние включает в себя совокупность нижних конфигурационных состояний кластера с близкими энергиями возбуждения. Это означает, что в случае кластеров с парным взаимодействием атомов имеется только одно возбуждённое конфигурационное состояние или несколько состояний, близких по энергии, и эти состояния составляют основу жидкого агрегатного состояния. В случае металлических кластеров набор конфигурационно возбуждённых состояний, входящих в жидкое агрегатное состояние, меняется по мере роста температуры. Разный характер фазового перехода в этих случаях демонстрируется на рис. 12, где показаны конфигурационные переходы в кластерах с парным взаимодействием атомов и в металлических кластерах.

При анализе фазового перехода в металлических кластерах мы используем результаты компьютерного моделирования кластеров некоторых металлов (никеля, серебра и золота) [119, 126, 173, 174], состоящих из 13 атомов, причём потенциал взаимодействия внутри кластера моделируется методом Саттона–Чена [18], а тепловое движение атомов в кластере — на основе метода МД. Отметим, что в силу малой величины энергетической щели, разделяющей основное и нижнее возбуждённое конфигурационное состояния металлических кластеров, при компьютерном моделировании указанных кластеров трудно выделить их твёрдое и жидкое состояния на фоне флуктуаций, как это имеет место для леннард-джонсовских кластеров из 13 атомов [98, 102]. Отсюда следует, что компьютерное моделирование металличе-

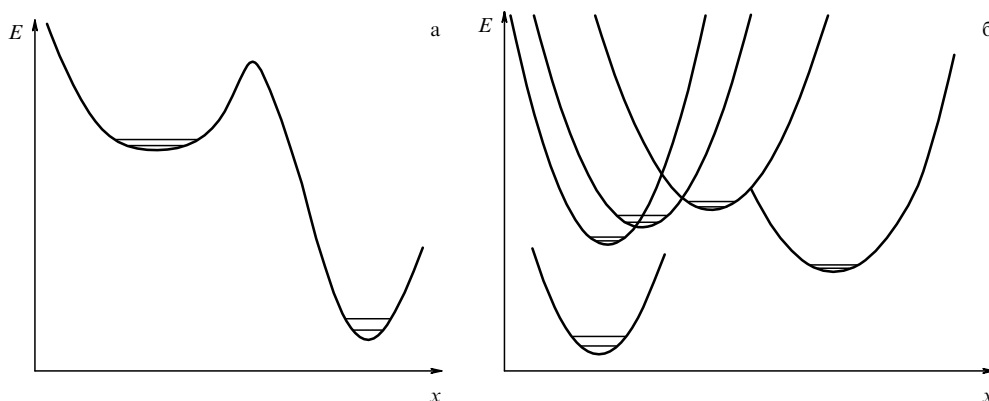


Рис. 12. Характер конфигурационного возбуждения для диэлектрического кластера (а) с одним возбуждённым конфигурационным состоянием определённой симметрии и для металлического кластера (б) с большим числом изомеров, т.е. с большим числом возбуждённых конфигурационных состояний. Координата x в многомерном пространстве координат атомов соединяет глобальный минимум ППЭ с локальным минимумом ППЭ для данного конфигурационного состояния.

ских кластеров даёт меньшую информацию о параметрах их агрегатных состояний, чем в случае кластеров с парным взаимодействием атомов.

Построим модель фазового перехода для рассматриваемых металлических кластеров, в которую наряду с тепловым движением атомов включим дополнительное конфигурационное возбуждение при фазовом переходе в кластере. Представим полную энтропию перехода ΔS вблизи температуры плавления в виде

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_t + \Delta S_c, \quad (3.9)$$

где ΔS_0 — энтропия перехода при нулевой температуре, ΔS_t — вклад теплового движения в энтропию перехода, ΔS_c — энтропия, связанная с конфигурационно возбуждёнными состояниями. По определению температуры плавления T_m имеем

$$\Delta S_m = \frac{\Delta E(T_m)}{T_m}, \quad (3.10)$$

где ΔS_m — скачок суммарной энтропии при температуре плавления, $\Delta E(T_m)$ — изменение конфигурационной энергии при температуре плавления.

Тогда для отношения вероятностей реализации жидкого и твёрдого состояния кластера получим в соответствии с формулой (3.1) выражение

$$p(T) = \int \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) g(T) dn, \quad (3.11)$$

где ΔE — энергия возбуждения соответствующего конфигурационного состояния, $n(E)$ — число конфигурационных состояний с энергией возбуждения ниже E , а множитель $g(T)$ характеризует отношение статистических весов жидкого и твёрдого состояний при данной температуре за счёт теплового движения атомов, причём $g(0) = 1$.

Представим зависимость энергии конфигурационного возбуждения кластера $\Delta E(n)$ от числа изомеров n (числа конфигурационных состояний с энергией возбуждения ниже $\Delta E(n)$) в виде

$$\Delta E(n) = \Delta_0 + \Delta_1 \left(\frac{n}{n_0}\right)^\alpha. \quad (3.12)$$

Эта зависимость включает три параметра и представлена на рис. 13 для кластеров Ni_{13} , Ag_{13} и Au_{13} . Кроме того, в табл. 3 приведены значения параметров формулы (3.12) для указанных кластеров. Здесь E_b — полная энергия связи атомов в этих кластерах при нулевой температуре. В таблице 3 даются значения температур плавления T_m рассматриваемых кластеров, которые определены независимым образом на основе корреляционной функции [47, 48, 98, 99] для среднего квадрата расстояния между атомами кластера. В области температуры плавления эта функция имеет резкий скачок. Кроме того, согласно определению температуры плавления, имеем $p(T_m) = 1$.

Вычисляя интеграл (3.11) с использованием зависимости (3.12) для энергии возбуждения кластера от числа изомеров, получаем

$$p(T) = \frac{g(T)}{\alpha} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{T}\right) \left(\frac{n_0 T}{\Delta_1}\right)^{1/\alpha} \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right). \quad (3.13)$$

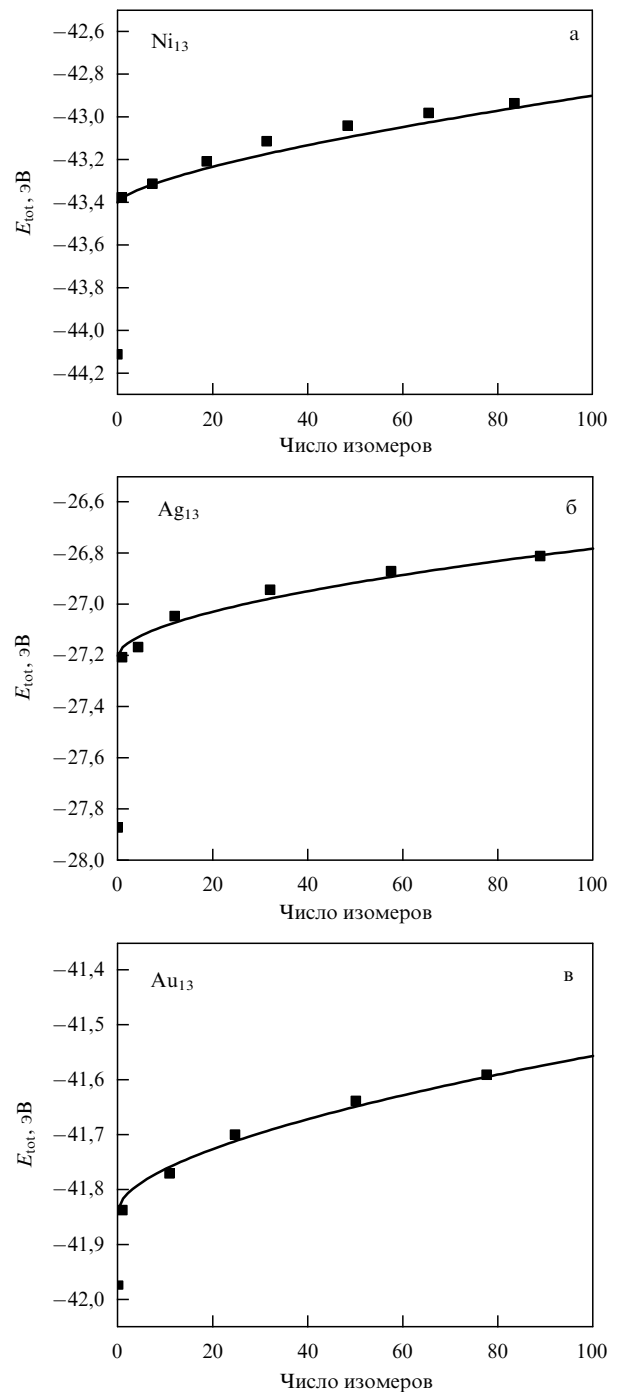


Рис. 13. Число изомеров металлических кластеров, энергия возбуждения которых ниже указанной, в случае кластеров Ni_{13} (а), Ag_{13} (б), Au_{13} (в) [119].

Соответственно, при $p(T_m) = 1$ согласно формуле (3.13) получаем

$$g(T_m) = \alpha \left(\frac{\Delta_1}{n_0 T_m}\right)^{1/\alpha} \exp\left(\frac{\Delta_0}{T_m}\right) \Gamma^{-1}\left(\frac{1}{\alpha}\right), \quad (3.14)$$

и отсюда находим ту часть скачка энтропии, $\Delta S_t(T_m) = \ln g(T_m)$, которая определяется тепловым движением атомов. В таблице 3 приведены значения величины $\Delta S_t(T_m)$ для рассматриваемых кластеров.

Скачок энергии ΔE при фазовом переходе складывается из энергетической щели между глобальным минимумом ППЭ и нижним возбуждённым конфигурацион-

Таблица 3. Параметры плавления металлических кластеров из 13 атомов для $n_0 = 100$

Параметр \ Кластер	Ni ₁₃	Ag ₁₃	Au ₁₃
E_b , эВ	44,11	27,87	41,96
Δ_0 , эВ	0,73	0,66	0,13
Δ_0/E_b , %	1,6	2,4	0,31
Δ_1 , эВ	0,50	0,42	0,28
α	0,68	0,55	0,58
T_m , К	860	820	230
$\Delta E(T_m)$, эВ	0,84	0,79	0,18
$g(T_m)$	280	40	40
δT_m , К	200	200	70
$\bar{n}$	13	13	4
ΔS_t	5,6	3,7	3,7
ΔS_m	11,2	11,3	9,3
$\Delta S_t/\Delta S_m$, %	50	33	40

ным состоянием Δ_0 и энергии конфигурационного возбуждения внутри жидкого агрегатного состояния. На основе аппроксимации (3.12) получаем для скачка энергии

$$\Delta E = \int E(n) dn = \Delta_0 + \int \exp\left(-\frac{E(n)}{T}\right) g(T) E(n) dn = \Delta_0 + \frac{Tp(T)}{\alpha}.$$

При температуре плавления эта величина равна

$$\Delta E(T_m) = \Delta_0 + \frac{T_m}{\alpha}. \quad (3.15)$$

Подставляя полученный таким способом скачок энергии при температуре плавления в формулу (3.10), найдём скачок энтропии при фазовом переходе ΔS_m при температуре плавления T_m (см. табл. 3). Кроме того, в этой таблице даётся вклад в энтропию $\Delta S_t(T_m)/\Delta S_m$ за счёт теплового движения атомов. Отсюда следует, что тепловое движение атомов существенно отражается на параметрах фазового перехода в металлических кластерах.

Проанализируем ещё один аспект поведения металлических кластеров, связанный с сосуществованием фаз. Для определённости будем считать, что сосуществование фаз в кластере реализуется в области [105]

$$0,1 < p(T) < 10. \quad (3.16)$$

Поскольку, согласно формуле (3.13), основная температурная зависимость для отношения заселённости жидкого и твёрдого состояний $p(T)$ имеет вид $p(T) \sim \exp(-\Delta E/T)$, получим для ширины области сосуществования (3.16) твёрдой и жидкой фаз δT_m выражение

$$\delta T_m = \frac{T_m^2 \ln 10}{\Delta E}, \quad (3.17)$$

т.е. мы считаем $\delta T_m \ll T_m$, так что твёрдая и жидкая фазы сосуществуют в интервале температур от $T_m - \delta T_m$ до

$T_m + \delta T_m$. В таблице 3 приведена ширина области температур δT_m , в которой для рассматриваемых кластеров реализуется сосуществование фаз вблизи температуры плавления. Видно, что для металлических кластеров, содержащих 13 атомов, сосуществование фаз имеет место в достаточно широкой области температур.

Отметим, что вычисление интеграла (3.11) основывалось на предположении, что вклад в фазовый переход определяется многими конфигурационными состояниями, составляющими жидкое агрегатное состояние. Это позволяет считать зависимость $\Delta E(n)$ непрерывной. Среднее число изомеров, участвующих в фазовом переходе,

$$\bar{n} = n_0 \left(\frac{T_m}{\Delta_1} \right)^{1/\alpha} \frac{\Gamma(2/\alpha)}{\Gamma(1/\alpha)}.$$

Анализ значений параметра $\bar{n}$, приведённых в табл. 3, свидетельствует о справедливости использованного подхода. Таким образом, жидкое агрегатное состояние кластера с парным взаимодействием атомов, где взаимодействие между ближайшими соседями доминирует, включает практически одно жидкое конфигурационное состояние, отделённое от других конфигурационных состояний широкой энергетической щелью. Поэтому фазовый переход в таких кластерах может быть описан на основе модели двух конфигурационных состояний [104, 171, 172]. В случае металлических кластеров жидкое агрегатное состояние включает в себя много возбуждённых конфигурационных состояний, число которых увеличивается по мере возбуждения кластера.

Проанализируем надёжность данных, приведённых в табл. 3 и основанных на использовании потенциала Саттона–Чена [117] для взаимодействия атомов в металлическом кластере. Этот потенциал — модельный (как и другие), что снижает точность результатов. Сравнение с данными других расчётов для кластеров, состоящих из 13 атомов, показывает, что в случае никеля и серебра они совпадают для разных моделей, тогда как расчёты [127, 143–148] для кластера золота не дают одинаковой последовательности основного и возбуждённых конфигурационных состояний. Эта последовательность конфигурационных состояний, полученная в работе [119], отличается от данных эксперимента по измерению подвижности (см. рис. 11 [149]). Более того, использование полученных независимо в работе [119] температуры плавления кластера золота и энергетической плотности конфигурационно возбуждённых состояний приводит к противоречиям. Для того чтобы устранить эти противоречия, мы отказались от найденной в работе [119] температуры плавления кластера Au₁₃, равной 430 К, и, взяв из этой работы энергию возбуждения нижнего конфигурационного состояния кластера, $\Delta_0 = 0,15$ эВ, определили температуру плавления кластера так, чтобы вклад за счёт теплового движения атомов в скачок энтропии при плавлении составлял 40 %. Это даёт значение температуры плавления $T_m = 230$ К, что используется в табл. 3. С другой стороны, этот факт свидетельствует о качественном характере данных табл. 3 для кластера золота.

Для демонстрации фазового перехода в кластерах было удобно ориентироваться на кластеры, состоящие из 13 атомов. В силу малого размера они подходят для моделирования, и жидкое состояние для таких кластеров энергетически отделено от твёрдого, поскольку в твёр-

дом состоянии атомная оболочка заполнена и имеет структуру икосаэдра. Для кластеров соседних размеров энергетическое разделение твёрдого и жидкого состояний не так существенно. В частности, компьютерное моделирование не позволяет наблюдать жидкое агрегатное состояние лоннард-джонсовских кластеров, состоящих из 8 и 14 атомов [175]. Кластеры, содержащие 13 атомов, удобны для моделирования и по той причине, что они имеют два агрегатных состояния, а в фазовом переходе участвуют атомы поверхностного слоя. Проведённый анализ даёт полезный опыт в понимании свойств агрегатных состояний кластеров и характера фазового перехода в них [176]. В частности, тепловое движение атомов влияет на параметры фазового перехода для разных типов взаимодействия атомов в кластере.

Рассмотрим фазовый переход в кластере с других позиций — с точки зрения возможности его моделирования современными компьютерными методами. Поскольку твёрдое и жидкое агрегатные состояния кластера с парным взаимодействием атомов определяются разной конфигурацией атомов, ППЭ для агрегатных состояний кластера может быть определено на основе DFT, которая включает в себя вариационный принцип и поэтому пригодна главным образом для анализа основного электронного состояния кластера. Однако, поскольку на основе DFT определяются параметры кластера при нулевой температуре атомов, а тепловое движение атомов существенно влияет на параметры фазового перехода, то для анализа фазового перехода необходимо объединить DFT с методом молекулярной динамики. Объединение этих методов было выполнено Каром и Паринелло [42]. Оно стало важным шагом в моделировании атомных систем, позволив рассчитать фоновые спектры макроскопических атомных систем.

4. Каталитические процессы с участием кластеров

4.1. Характер каталитического процесса

Каталитические процессы используются в химии на протяжении двух веков и основаны на ускорении химической реакции под действием катализатора, который сам при этом не расходуется. В гетерогенном катализе [177–182]) химический процесс ускоряется в результате участия в нём поверхности катализатора, что приводит к снижению энергии активации процесса (2.2). Однако действие катализатора может проявляться не только в ускорении химического процесса, но также и в изменении канала его протекания [183, 184]. Далее мы рассмотрим физические аспекты каталитического процесса, в котором катализаторами являются кластеры. Тогда каталитический процесс протекает на поверхности кластера, что отличает его от традиционных процессов в классической химии.

Прежде всего отметим, что возможность каталитического процесса определяется не структурой системы, образованной при прилипанию реагирующей молекулы к поверхности, а динамическим характером процессов перехода, в которых участвует как реагирующая молекула, так и каталитическая поверхность, т.е. этот процесс включает переходы между состояниями поверхности. По этой причине диэлектрики с большой энергетической щелью между основным и возбуждёнными состояниями

не подходят в качестве катализатора. В то же время металлы с низкой энергией возбуждения пригодны для этой цели. Очевидно, что металлическая поверхность или металлические кластеры могут быть катализаторами, если энергия возбуждения нижних конфигурационных состояний невелика, т.е. локальные минимумы ППЭ для нижних возбуждённых состояний системы близки к глобальному минимуму ППЭ. Важную роль в этом процессе играет также энергетическая близость возбуждённых конфигурационных состояний металлического кластера, входящих в жидкое агрегатное состояние кластера, причём между этими конфигурационными состояниями эффективно происходят переходы. Тогда переходы между конфигурационными состояниями полной системы, состоящей из металлического кластера и связанной с ним реагирующей молекулы, приводят к высокой эффективности химического процесса с участием связанной молекулы и другой реагирующей молекулы за счёт снижения энергии активации E_a химического процесса. В этом отношении кластер работает как катализатор, т.е. обеспечивает более высокую скорость химического процесса с его участием, чем без него.

Такая возможность реализуется для металлических кластеров и макроскопических металлов, поэтому поверхности макроскопических металлов широко используются в качестве катализаторов [185–187]. В настоящее время металлы, так же как и их оксиды и сульфиды, используются в качестве катализаторов при синтезе неорганических соединений, при очистке и переработке нефти и для широкого круга подобных химических процессов. Катализ с использованием металлов реализуется для таких процессов, как гидрирование химических соединений, их окисление, а также разрушение оксидов азота в реакциях с углеводородами. Чаще всего металлы в качестве катализатора берутся в виде малых частиц, прикреплённых к стабильным оксидам металлов, таких как Al_2O_3 и SiO_2 . Большинство металлов-катализаторов относится к VIII группе Периодической системы элементов, катализатором также служит Yb. Наиболее употребляемыми металлическими катализаторами являются элементы, атомы которых характеризуются 3d-электронной оболочкой (Fe, Co, Ni, Cu), 4d-оболочкой (Rh, Pd, Ag), а также 5d-оболочкой (Pt). Такие металлы, как Ru и Ir с заполняемыми 4d- и 5d-оболочками соответственно имеют ограниченное применение в качестве катализаторов. Осмий должен быть исключён из этого списка, поскольку его оксид токсичен. Хотя внешняя электронная оболочка атома золота содержит 5d-электроны, золото практически неактивно в химических процессах и поэтому является благородным металлом. При этом во всех рассмотренных случаях имеет место конкуренция внешней d-электронной оболочки и s-оболочки с более высоким значением главного квантового числа электронов, так что возбуждённое состояние атома в результате перехода электрона с s- на d-электронную оболочку и соответствующая перестройка химической связи, в которой участвует атом, могут обеспечить каталитическое действие указанных металлов.

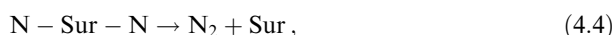
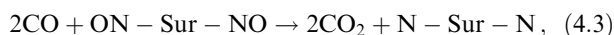
В качестве примера с использованием кластера как катализатора рассмотрим каталитический процесс, в котором реагирующая молекула образует связь с поверхностью кластера, причём при протекании этого процесса сохраняется равновесие между связанным и свободным

состояниями реагирующей молекулы. При этом мы будем ориентироваться на следующий химический процесс:

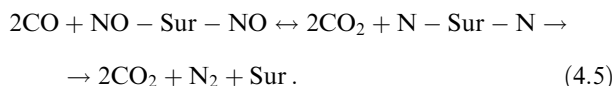


с палладиевыми кластерами Pd_n в качестве катализатора. Этот процесс был экспериментально исследован в работах [188, 189] с использованием кластеров палладия с числом атомов от 4 до 30. Эти кластеры прикреплены к поверхности MgO и занимают малую часть (около 0,5 %) этой поверхности. В простейшей версии процесса (4.1) две молекулы NO прилипают к поверхности кластера. Связь с поверхностью уменьшает энергию связи между атомами азота и кислорода в молекуле NO , и столкновение молекул CO со связанной молекулой NO может привести к переходу атома кислорода к молекуле CO с образованием молекулы CO_2 , тогда как атомы азота объединяются в молекулу азота N_2 , которая далее освобождается. Этот процесс происходит эффективнее, чем в случае свободных молекул в газовой фазе.

В общем случае рассматриваемый процесс, состоящий из нескольких стадий, может быть представлен схемой



где $A - \text{Sur}$ — связанное состояние атомной частицы A с поверхностью. Для процесса (4.1) эта схема имеет вид



Введём число активных центров на поверхности, к которым может прилипнуть молекула, и будем считать, что равновесие между связанными и свободными молекулами, участвующими в реакции, устанавливается быстро, а сам химический процесс протекает медленно и не нарушает этого равновесия. Тогда вероятность f того, что молекула NO находится в связанном состоянии, определяется изотермой Ленгмюра [190] и равна

$$f = \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}] + N_0 \exp(-\varepsilon_0/T)}, \quad (4.6)$$

где $[\text{NO}]$ — плотность свободных молекул NO , ε_0 — химический потенциал (в данном случае энергия связи) для связанных молекул NO , а параметр N_0 порядка атомной величины ($N_0 \sim a_0^{-3}$, где a_0 — радиус Бора). Эта вероятность нормирована таким образом, чтобы в пределе большой плотности свободных молекул она стремилась к единице, а при малой плотности молекул имела экспоненциальную зависимость от температуры (2.2). В рамках данной схемы имеет место конкуренция процесса прилипания молекулы к поверхности и химического процесса. При малых температурах скорость химического процесса мала в силу его активационного характера, а при высоких температурах мала вероятность прилипания молекул к поверхности. Поэтому температурная зависимость для константы скорости процесса в соответствии с принципом Сабатье [181]

имеет вид так называемой "кривой вулкана", которая отражает конкуренцию химического процесса и процесса прилипания молекулы к поверхности [191].

Как видно, для рассматриваемой схемы скорость химического процесса (4.1) составляет

$$v = j \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) fs = \sqrt{\frac{T}{2\pi m_B}} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) fs, \quad (4.7)$$

где j — поток молекул CO на поверхность, T — выраженная в энергетических единицах температура, m — масса молекулы CO , E_a — энергия активации химического процесса, f — вероятность нахождения молекулы NO на поверхности кластера, s — площадь области вблизи связанной с поверхностью молекулы, где происходит химический процесс. Выделяя температурную зависимость для константы скорости рассматриваемого химического процесса, представим эффективную константу скорости k химического процесса в виде

$$k = \frac{v}{[\text{CO}]} = \frac{k_0 \exp(-E_a/T)}{1 + (N_0/[\text{NO}]) \exp(-\varepsilon_0/T)}, \quad (4.8)$$

где k_0 порядка константы скорости упругого рассеяния при столкновении двух молекул. Видно, что эффективная константа скорости химического процесса k с участием связанных и свободных молекул имеет максимум в случае $\varepsilon_0 > E_a$, и соответствующая температура $T_{\max}$, которая удовлетворяет условию $dk/dT = 0$, даётся формулой [192]

$$T_{\max} = \varepsilon_0 \left[\ln \left(\frac{N_0}{[\text{CO}]} \frac{\varepsilon_0 - E_a}{E_a} \right) \right]^{-1}. \quad (4.9)$$

Используем формулу (4.9) при анализе результатов измерений для процесса (4.1) в случае, когда катализаторами являются кластеры Pd_8 и Pd_{30} . Этот случай исследовался в работе [189], результаты которой приведены на рис. 14 и относятся к парциальным давлениям $p_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-7}$ мбар и $p_{\text{NO}} = 1 \times 10^{-4}$ мбар. Кривые 1 и 2

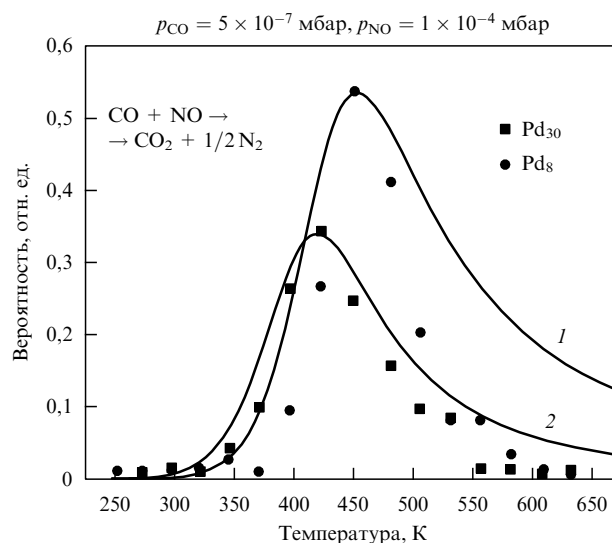


Рис. 14. Измеренная эффективная константа скорости процесса (4.1) с кластерами Pd_8 и Pd_{30} в качестве катализатора [188, 189]. Сплошные кривые — результаты расчёта по формуле (4.8) с подходящими параметрами.

рассчитаны по формуле (4.8) с использованием параметров: $\varepsilon_0 = 0,73$ эВ, $E_a = 0,51$ эВ для кластера Pd_8 и $\varepsilon_0 = 0,69$ эВ, $E_a = 0,42$ эВ для кластера Pd_{30} . Проведённое сравнение раскрывает возможности теории для анализа рассматриваемого процесса. Отметим, что специфика кластеров не проявляется в химическом процессе (4.1) с катализатором на основе кластеров Pd_8 и Pd_{30} , поскольку этот процесс эффективен и при использовании в качестве катализатора поверхности макроскопического палладия [193–195]. Тем не менее он отражает природу простейшего каталитического процесса.

4.2. Нанокатализ

Термин *нанокатализ* [196–198] относится к процессу с участием кластеров золота в качестве катализатора при окислении оксида углерода и углеводородов в потоке воздуха. В этом случае кластеры золота, содержащие примерно 10 атомов, прикреплены к поверхности оксидов металлов, являющихся полупроводниками. Число оптимальных оксидов металлов, применяющихся для этой цели, ограничено, и их ряд включает в себя Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , CeO_2 ; для других соединений, использующихся в качестве подложки, каталитический эффект оказывается слабым. Указанные соединения могут быть в форме микрометровых частиц, макроскопических твёрдых тел или плёнок.

Интересно, что макроскопическое золото является плохим катализатором, и тем более удивительно, что именно кластеры золота, и только кластеры золота, оказались таким эффективным катализатором, который обеспечивает доокисление CO в атмосферном воздухе при комнатной и более низких температурах. Этот эффект был обнаружен в 1987 г. японскими учёными [199–201], которые выделяли кластеры или частицы золота из раствора его соединения и показали, что рассматриваемый каталитический эффект сильно проявляется только для частиц золота с размером порядка 1 нм (радиус Вигнера–Зейтца [202, 203] для золота равен 0,17 нм), а при диаметре частиц золота более 5 нм каталитический эффект золотых частиц на подложке совсем пропадает. Более того, оптимальным для кластера золота в этом случае считается число атомов в кластере, равное 10 [204–207].

После 2000 г. исследование каталитического эффекта с участием кластеров золота, как экспериментальное, так и на основе компьютерного моделирования, пошло широким фронтом. Эти исследования дают представление о различных аспектах рассматриваемого процесса, хотя в настоящее время многие вопросы остаются невыясненными. Существенно, что кластер золота, являющийся катализатором, в начальном состоянии имеет двухслойную структуру, и молекула CO прилипает к границе кластера, тогда как молекула кислорода, участвующая в химическом процессе, находится на поверхности подложки — оксида металла. При приготовлении данного катализатора необходимо удалить некоторые атомы кислорода с поверхности подложки, и тогда кластер золота прилипает к дефекту, образуя с ним сильную химическую связь. При этом в полученном комплексе атомы золота находятся над атомами кислорода подложки.

Остановимся на некоторых применениях рассматриваемого катализатора. Поскольку он обеспечивает окисление CO в атмосферном воздухе при комнатной темпе-

ратуре, что недоступно для других катализаторов, он становится элементом автомобильных фильтров, и эти автомобильные фильтры постоянно совершенствуются. Подобный результат относится к низкотемпературному окислению углеводородов с использованием катализатора на основе кластеров золота [208]. Тем не менее первое применение этого катализатора было связано с устранением запаха в японских туалетах [204, 209]. В этих катализаторах в качестве основы для кластеров золота использовался порошок цеолита, содержащего NiFe_2O_4 . Сам катализатор способствует разрушению триметиламина, главного источника запаха, в результате разложения молекулы триметиламина на молекулы N_2 и CO_2 , тогда как используемый ранее для этой цели катализатор на основе платины и палладия приводит к образованию N_2O даже при более высоких температурах.

Кроме фильтров в автомобилях, которые уже могли бы оправдать повышенный интерес к рассматриваемому нанокатализатору, он может использоваться как датчик CO [210], а также для контроля эмиссии CO из автомобильного мотора и для очистки воздуха [211]. Этот нанокатализатор может быть основой для батарей и топливных элементов на метане [212]. Топливный элемент преобразует химическую энергию, выделяемую при химической реакции, в электрическую энергию. В частности, в топливном элементе на платиновом катализаторе введённые в камеру сгорания в правильной пропорции водород и кислород полностью превращаются в пары воды, и этот топливный элемент создаёт электрическое напряжение в несколько десятых вольта. Он работает в импульсном режиме, и примерно после 30 000 импульсов платиновый катализатор засоряется. Добавление кластеров золота на поверхность катализатора позволяет в несколько раз увеличить число циклов для этого катализатора [213, 214].

Одним из направлений, где возможно использование рассматриваемого катализатора, является так называемая "зелёная химия" [215, 216], т.е. производство продуктов путём окисления реагентов в атмосферном воздухе в результате химического процесса, продуктом которого может быть только вода и углекислый газ. Рассматриваемый нанокатализатор с кластерами золота, приспособленный именно к процессам окисления, полезен для данного круга процессов [217]. В частности, этот катализатор можно использовать для производства глюконовой кислоты [218], уксусной кислоты [219] и оксидов пропилена [220]. В этих случаях нанокатализатор с кластерами золота обеспечивает высокую активность и селективность химического процесса.

Может показаться, что рассматриваемый нанокатализатор дорогой, поскольку он содержит золото. Конечно, стоимость нанокатализаторов достаточно высока, поскольку к ним предъявляются специальные требования, в частности, селективность по размеру кластеров золота, причём цена катализатора определяется уникальностью используемой аппаратуры, а не ценой материала. Покажем это, считая, что кластеры золота на поверхности золота состоят из 10 атомов, поскольку, как следует из соответствующих исследований [204, 205, 207, 219], оптимальное число атомов в кластере нанокатализатора составляет 10. Примем, что атомы золота в кластере Au_{10} образуют ГЦК-решётку, т.е. содержат 7 атомов в виде шестигранника в нижнем слое и 3 атома в верхнем слое, а также будем считать, что кластеры

занимают 1 % поверхности подложки. Тогда, учитывая, что поверхностная плотность атомов золота на подложке $N_{Au} = 7,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [221], если атомы золота образуют один поверхностный слой, получим для массы золота n_{Au} на единицу поверхности подложки

$$n_{Au} = 0,01 \frac{10}{7} M N_{Au} = 4 \times 10^{-9} \text{ г см}^{-2},$$

где M — масса атома золота. Считая рыночную стоимость золота на бирже равной 1700 долл. за унцию, получим отсюда для удельной стоимости материала в рассматриваемом нанокатализаторе 0,3 цента за м^2 . Как видно, вклад материала в стоимость нанокатализатора невелик, так что его стоимость определяется как высококлассным оборудованием, позволяющим создавать нанобъекты и работать с ними, так и квалифицированным персоналом, умеющим работать с такими приборами.

В дальнейшем нашей задачей является понять механизм работы рассматриваемых катализаторов. При этом экспериментальные физические методы исследования данного объекта связаны с их высоким разрешением, позволяющим различать даже отдельные атомы. Теоретический подход, занимающий центральное место в настоящей статье, относится к анализу динамики переходов между состояниями квантовой системы и рассматривает переходы через конфигурационные состояния атомной системы (см. разделы 2, 3). Для простых атомных систем этот подход базируется на переходах между электронными термами системы сталкивающихся атомных частиц [222] в случае, когда скорость столкновения атомных частиц мала по сравнению с характерными электронными скоростями. При переходе к сложным атомным системам, в частности к кластерам, удобно описывать динамику атомной системы, исследуя поведение поверхности потенциальной энергии этой системы [9, 108].

4.3. Общие принципы нанокатализа

Согласно свойствам катализаторов, при нанокатализе необходимо, чтобы кластер имел разные конфигурационные состояния с близкими энергиями. Этому условию в большей степени соответствуют кластеры золота по двум причинам [135]. Во-первых, электронные оболочки 5d и 6s атома золота близки по энергии, так что эти оболочки конкурируют в системе, состоящей из кластера золота и реагирующей молекулы. Во-вторых, релятивистские взаимодействия изменяют вклад 5d- и 6s-электронных оболочек атома золота в химическую связь между атомами золота в кластере. В результате перемешивания состояний разной симметрии за счёт электронов указанных оболочек устанавливается энергетика состояний кластера с разной конфигурацией атомов и в процессе химической реакции происходят переходы между этими структурами кластера. Эти электронные взаимодействия влияют на переход между плоской (двухслойной) и трёхмерной структурами кластера.

Основное достоинство рассматриваемого катализатора с кластерами золота состоит в том, что он обеспечивает протекание окислительных процессов при комнатной и даже более низких температурах, что невозможно при использовании других катализаторов. Следствием этого является целый ряд приложений, которые усиливают интерес к данному катализатору. Интерес к

нему в настоящей работе чисто фундаментальный, и наша цель — понять, при каких условиях катализатор обеспечивает протекание низкотемпературного химического процесса. При этом, основываясь на физических аспектах проблемы, мы сосредоточим внимание на наиболее простом из возможных химических процессов такого типа — доокислении CO в атмосферном воздухе, протекающем по схеме



Поскольку энергия разрыва связи CO–O равна 5,45 эВ, а энергия связи O–O составляет 5,12 эВ [223], то даже химическая реакция с разрывом связи у молекулы кислорода,



идёт с выделением энергии 0,33 эВ на молекулу. Следующая стадия с участием атома кислорода,



происходит с выделением энергии 5,45 эВ, равной энергии разрыва связи CO–O. Поэтому ограничения скорости реакции (4.10) в газовой фазе определяются характером расположения электронных термов, а не энергетикой процесса.

Как указывалось выше, достоинство катализатора, содержащего кластеры золота на поверхности оксида металла, связано с низкой температурой протекания процесса (4.10). Это демонстрируется на рис. 15 [204, 224], где приводится температурная зависимость величины ξ — доли CO, превращённого в CO_2 при стандартных параметрах потока воздуха с примесью CO (концентрация CO при стандартных условиях составляет 1 %) для катализатора, у которого кластеры золота находятся на поверхности TiO_2 . Конечно, доля превращённых молекул ξ зависит от параметров реактора, где происходит процесс, но в данном случае она определяется временем нахождения смеси в реакторе, а также

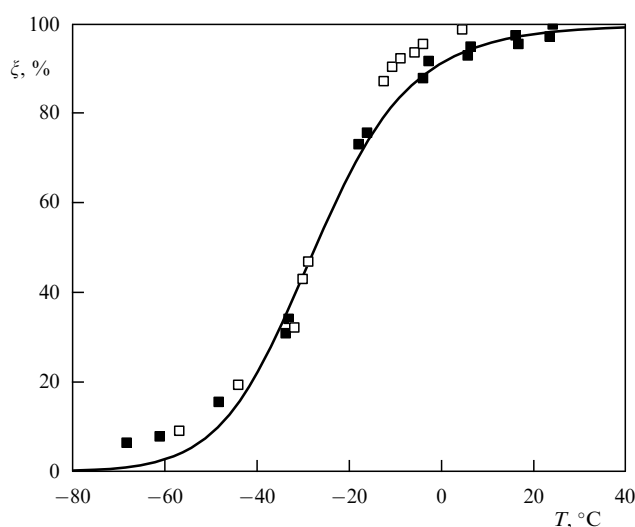


Рис. 15. Доля молекул CO, превращённых в молекулы CO_2 в потоке воздуха с катализатором Au/ TiO_2 , в зависимости от температуры для стандартного реактора [204, 224].

полной площадью катализатора, и условия каждого эксперимента могут быть приведены к стандартным [224]. Однако величина ξ зависит также от размера кластеров, что в свою очередь определяется способом приготовления кластеров. На рисунке 15 сравниваются результаты, приведённые к одинаковым условиям процесса.

Обработаем представленные на рис. 15 результаты в рамках модели, согласно которой эволюция молекулы CO, прилипшей к кластеру, может развиваться по двум конкурирующим каналам, один из которых ведёт к образованию CO₂. Характеризуя времена протекания процесса по этим каналам значениями τ_1 и τ_2 , имеем для вероятности образования CO₂ в данном процессе:

$$P_1 = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (4.13)$$

В соответствии с формулой Аррениуса (2.2) получаем для времён этих каналов

$$\tau_1 = a \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right), \quad \tau_2 = b \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right), \quad (4.14)$$

где ε_1 и ε_2 — энергии активации для соответствующих каналов, a и b — константы. Тем самым формула (4.13) может быть приведена к виду

$$P_1 = \frac{1}{1 + A \exp(E_a/T)}, \quad (4.15)$$

и её параметры, согласно данным рис. 15, составляют: $E_a = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0,50$ эВ, $A = b/a = 6,4 \times 10^{-11}$. При этом значение энергии активации E_a является типичным для химических процессов, в то время как типичное значение предэкспоненты $A \sim 1$. Малое значение этой величины в соответствии с экспериментальными данными рис. 15 свидетельствует о специфической природе конкурирующих процессов. Представляется наиболее естественным объяснить малость предэкспоненты разным характером процессов для двух каналов полного процесса [225, 226], а именно, подобно процессу перезарядки, одним из конкурирующих каналов рассматриваемой химической реакции является изменение электронной структуры системы за счёт перехода электрона.

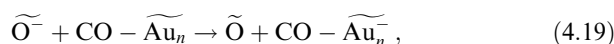
Рассматривая указанный механизм для одного из каналов процесса, учтём, что значения сродства к электрону для свободных кластеров золота, содержащих 10–20 атомов, лежат в промежутке между 3 и 4 эВ [227]. При этом вероятность туннельного перехода электрона между двумя потенциальными ямами, находящимися на расстоянии l друг от друга, даётся формулой [222]

$$P = \exp\left(-\frac{\sqrt{2m_e\varepsilon} l}{\hbar}\right), \quad (4.16)$$

где m_e — масса электрона, ε — высота энергетического барьера, соответствующая глубине потенциальных ям или энергии сродства каждой ямы к электрону, которые мы считаем одинаковыми. Для типичных значений энергии связи электрона $\varepsilon = 3$ и 4 эВ получим расстояние между потенциальными ямами $l = 1,6$ и 1,1 нм соответственно для вышеприведённой вероятности перехода $P = 6 \times 10^{-11}$. Для сравнения радиус Вигнера–Зейтца r_W для золота равен 1,65 Å [92, 228]. Как видно, полученное

расстояние между потенциальными ямами несколько превышает размер кластера золота, который равен примерно 1 нм. Отсюда находим, что при рассматриваемом механизме перехода, позволяющего освободить молекулу CO, переход электрона происходит с подложки на основе оксида металла, на силовом центре которой образуется отрицательный ион.

Согласно данным проведённого анализа, можно составить следующую схему рассматриваемого каталитического процесса [226, 229]:



где $\text{CO} - \widetilde{\text{Au}}_n$ — связанное состояние указанных частиц. Конкурирующие между собой процессы (4.18) и (4.19) включают стабильные состояния комплексной атомной системы, причём они зависят от места, где атом кислорода прилипает к объединённой системе "молекула оксида углерода–кластер", являющейся нейтральной или отрицательно заряженной. Конечно, кластер может захватить электрон с подложки, и такой процесс эквивалентен процессу (4.19) данной схемы.

Уникальность катализатора на основе кластеров золота, который способен провести процесс доокисления CO, а также окисления ряда углеводородов в атмосферном воздухе при комнатной и более низких температурах, демонстрируется на рис. 16. Здесь приведены относительные константы скорости процесса (4.10) для рассматриваемого и ранее используемых для этой цели катализаторов в области температур, где эти константы скорости аппроксимируются формулой Аррениуса (2.2). Как видно, катализатор на основе кластеров золота работает при более низких температурах.

Сложность процесса (4.10) с кластером-катализатором определяется не только комплексной структурой катализатора, состоящего из разных объектов, но и структурой подложки, на которой находятся центры для образования положительных и отрицательных ионов. Поэтому процесс окисления CO является не только многоступенчатым, но может содержать конку-

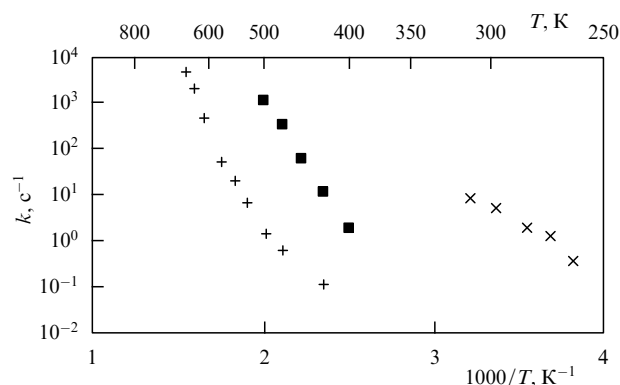


Рис. 16. Температурная зависимость константы скорости доокисления CO в потоке воздуха для разных катализаторов [204], которым соответствуют указанные энергии активации E_a процесса (4.10): (+) Pt(100), $E_a = 120$ кДж моль⁻¹, (■) Ru(001), $E_a = 120$ кДж моль⁻¹, (x) Au/TiO₂, $E_a = 30$ кДж моль⁻¹.

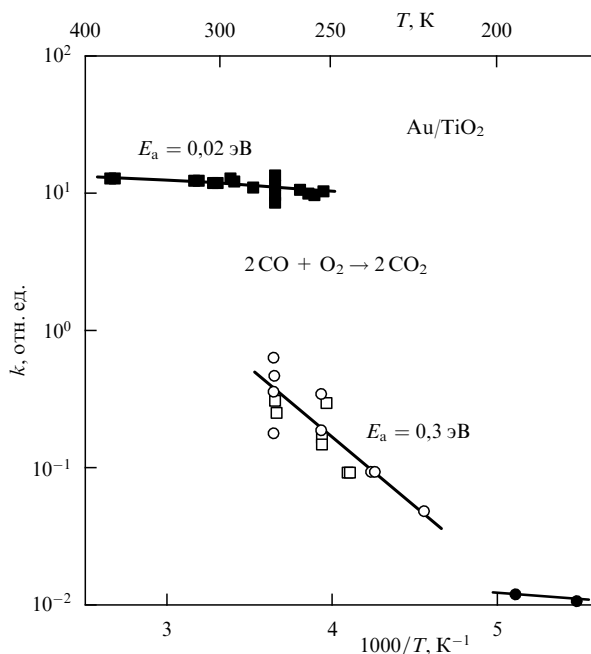


Рис. 17. Температурная зависимость для константы скорости доокисления CO в потоке воздуха (процесс (4.10)) для катализатора Au/TiO₂ [230].

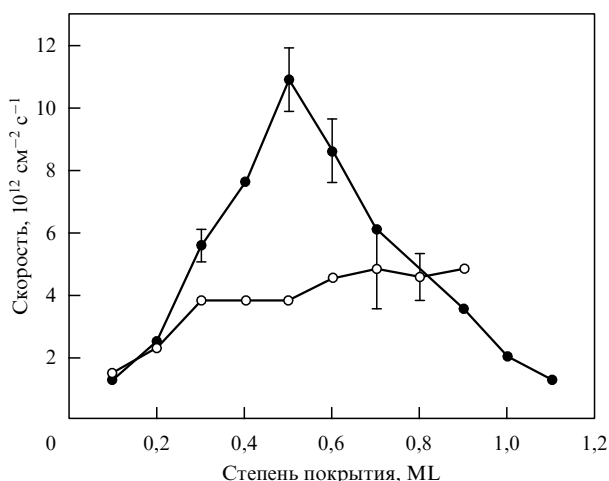


Рис. 18. Зависимость скорости образования молекул CO₂ в процессе (4.10) от степени покрытия подложки молекулярным кислородом при температурах процесса 200 К (тёмные кружки) и 400 К (светлые кружки) [231, 232].

рирующие элементарные процессы, соответствующие переходу между определёнными конфигурационными состояниями. Это демонстрируется на рис. 17, где приводится константа скорости доокисления CO в потоке воздуха для катализатора Au/TiO₂ в широкой области температур, так что разные элементарные процессы общей схемы (4.10) с разной энергией активации (2.2) доминируют в соответствующем температурном интервале. Ещё одной демонстрацией сложности процесса (4.10) является зависимость суммарной константы скорости этого процесса от степени покрытия подложки молекулярным кислородом [231, 232] (рис. 18). Единица измерения 1 ML соответствует покрытию поверхности одним молекулярным слоем.

В силу сложности рассматриваемого катализатора его каталитические свойства зависят от подложки — её химического состава, состояния и кристаллической ориентации поверхности. Наиболее простым вариантом такого катализатора является поверхность (111) оксида магния (MgO). Для этой цели могут быть использованы оксиды других металлов, такие как α -Fe₂O₃ [233–238], TiO₂ [239–245] и CeO₂ [246, 247]. Они могут находиться в форме макроскопической поверхности, микрометровых частиц или тонких плёнок. Указанные соединения исчерпывают список материалов подложки для кластеров золота, поскольку другие соединения не дают заметного каталитического эффекта. Как видно, эти соединения содержат кислород, который может участвовать в химическом процессе (4.10). Кроме того, они являются полупроводниками, и их химическая связь с кластерами золота может привести к зарядке кластера. Считается [135, 248–251], что присутствие заряда на кластере играет важную роль в последующем химическом процессе. Отметим, что, хотя мы считаем нанокатализатор на кластерах золота состоящим из макроскопической поверхности кластера оксидов металла, скажем, MgO, с прикреплёнными к ней кластерами золота, другой разновидностью этого нанокатализатора является плёнка MgO, включающая несколько атомных слоёв, выращенная на макроскопической поверхности Mo(100) или Ag(100), причём кластеры золота прикреплены к плёнке MgO [252–255]. Проведённые исследования показывают сложность рассматриваемого катализатора, содержащего кластеры золота, а также чувствительность этого катализатора к свойствам подложки и размеру кластеров.

4.4. Компьютерное моделирование процесса нанокатализа с кластерами золота

Наряду с экспериментальными исследованиями, определённый вклад в понимание каталитического процесса даёт компьютерное моделирование используемых катализаторов. Несмотря на ограниченность точности и надёжности отдельных компьютерных расчётов в силу сложности катализатора, совокупность расчётов даёт качественное понимание свойств этой комплексной системы, состоящей из кластера золота, прилипших к нему реагирующих молекул (в данном случае CO) и подложки твёрдого оксида некоторых металлов. Простейшая версия при компьютерном моделировании такого катализатора на основе DFT [21, 22] — приближение локальной плотности (Local Density Approximation — LDA) [22] — основана на предположении, что обменное взаимодействие в рассматриваемой атомной системе пропорционально плотности электронов в данной точке пространства, причём парциальное обменное взаимодействие в этой точке зависит только от полной плотности электронов. Такое приближение обобщается в приближение локальной спиновой плотности (Local Spin-Density Approximation — LSDA), если разделить электроны с ориентацией спина в заданном и в противоположном направлениях и учесть зависимость парциального обменного взаимодействия от плотности электронов как в заданном, так и в противоположном направлении. В более продвинутой версии — приближении обобщённого градиента (Generalized Gradient Approximation — GGA) [256, 257] — парциальное обменное взаимодействие в данной точке зависит как от значений плотности элект-

ронов в двух противоположных направлениях, так и от градиентов плотностей электронов.

За 50 лет, прошедших после обоснования метода DFT [21, 22], этот метод получил широкое распространение, созданы основанные на нём пакеты компьютерных программ. В простейшем случае используемые функционалы построены на волновых функциях, являющихся плоскими волнами. Хотя в простейшей версии DFT за основу берётся однородное распределение электронов в пространстве, в силу самосогласованности уравнения для плотности электронов учёт пространственной неоднородности потенциала ведёт к неоднородному пространственному распределению плотности электронов, причём неоднородность увеличивается в области нахождения ядер. Тем самым самосогласованные DFT-уравнения улучшают затравочное распределение электронов в пространстве. Однако, находясь в рамках конкретного пакета компьютерных программ, мы не можем определить точность или надёжность полученных результатов.

Тем не менее, поскольку практически не существует альтернативы DFT для компьютерного моделирования сложных атомных систем, DFT неоднократно использовалась для моделирования рассматриваемого катализатора. Эти расчёты представлены, в частности, в работах [248, 250, 251, 258–276], причём сравнение результатов разных подходов к моделированию систем одинакового состава и параметров катализатора может повысить их надёжность. В некоторых расчётах такого типа, например, в работе [277], указывается, что точность расчёта для длины химических связей составляет 1 %, а высоты барьеров химических реакций — 25–30 %. На самом деле такие утверждения вызывают сомнения, поскольку сама теория включает целый ряд модельных предположений, для которых точность и отношение к реальной ситуации не могут быть оценены в цифрах.

При этом отметим, что принципиальные свойства катализатора определяются скоростью процессов, протекающих с его участием. Современная теория часто ставит перед собой более скромную задачу и претендует на описание стабильных структур при взаимодействии кластера с подложкой. В этом отношении результаты DFT-расчётов для распределения атомов сложной атомной системы в пространстве достаточно надёжны и не могут быть получены другими методами. В качестве демонстрации использования для этой цели метода DFT мы приводим на рис. 19 структуры, образующиеся

из кластеров Au_{10} на подложке MgO . При этом рассматриваются две структуры кластера золота, объёмная и плоская (см. рис. 11), которые характеризуются разными энергетическими параметрами, и при каталитическом процессе возможен переход между этими структурами.

Приведём некоторые результаты расчётов на основе DFT. Если кластер золота с ГЦК-структурой находится на поверхности кристаллического оксида магния MgO , то предпочтительными являются поверхности $\text{Au}(100)/\text{MgO}(100)$, поскольку параметры кристаллической решётки макроскопического золота (4,08 Å) и оксида магния MgO (4,20 Å) близки, так что эти соединения могут быть совмещены при небольшом искажении параметров решётки кристаллического золота. Поэтому кластер Au_{10} с ГЦК-структурой подходит в качестве модельного для рассматриваемого катализатора [135]. Далее, оптимальная структура при соединении рассматриваемых элементов соответствует расположению атомов золота над атомами кислорода кристаллической решётки MgO [274]. Видимо, структура, показанная на рис. 19а, является оптимальной для рассматриваемого катализатора, а структура, представленная на рис. 19б, соответствует возбуждённому конфигурационному состоянию данной системы. Отметим, что описание статических структур даёт только часть информации о каталитическом химическом процессе.

Таким образом, метод на основе DFT является перспективным для компьютерного моделирования сложных атомных систем, однако при его современном состоянии он не может конкурировать с существующими методами для простых систем, поэтому надёжность результатов при его использовании для сложных систем сомнительна. Попробуем понять причину такой ситуации. Например, при моделировании больших металлических кластеров используются предположения о взаимодействии электронов и ионов внутри кластеров или вводятся псевдопотенциалы для отдельных взаимодействий. По своей природе это имеет аналогию в методе на основе DFT с уравнениями Кона – Шэма [22], которые соответствуют одноэлектронному приближению при анализе атомной системы. Следующим шагом при моделировании больших металлических кластеров является применение этих моделей к макроскопическому металлу, что позволяет подогнать параметры модельного взаимодействия к реальным системам и обеспечивает надёжность результатов, которая возрастает при сравнении разных моделей. Такая гибкость отсутствует в современной DFT. Как сложный и тонкий инструмент, DFT требует настройки, а также высокой квалификации специалистов, использующих этот метод. При проведении большинства современных расчётов эти факторы отсутствуют. Как пакет компьютерных программ, в функции которого не входит изменение самих программ, DFT в современном исполнении с трудом поддаётся обоснованию в применении к анализу конкретной проблемы. Он не может быть изменён и тем самым теряет гибкость, которой обладают простые модели атомных систем. Например, DFT не позволяет надёжно определить потенциалы ионизации тяжёлых атомов, энергии их сродства и другие параметры и тем самым не может конкурировать с более простыми методами, созданными для этой цели. А ведь первым шагом при использовании метода для сложных систем является доказательство, что он работает в случае простых систем.

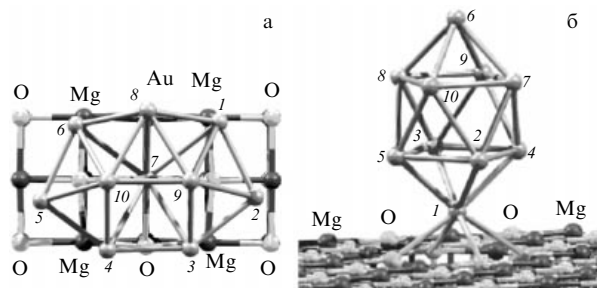


Рис. 19. Структуры, образованные из кластера золота Au_{10} , который прикреплён к подложке MgO (вид сверху (а) и сбоку (б)); атомы золота пронумерованы [251]. Предварительно на поверхности $\text{MgO}(111)$ образуется дефект при удалении с поверхности атома кислорода, так что нижний атом золота прикрепляется к этому дефекту.

Тем самым последующее развитие метода на основе DFT для анализа сложных атомных систем состоит в переходе от универсальности к конкретным атомным системам и в возможности изменять компьютерные программы внутри пакетов в соответствии с конкретной проблемой. Тем более, что у этого метода нет альтернативы для анализа сложных атомных систем. В настоящее время DFT позволяет строить геометрические структуры для сложных атомных систем, поскольку расстояние между ближайшими атомами нечувствительно к взаимодействию внутри системы. Альтернативный метод [278], основанный на использовании многоэлектронных волновых функций, может стать перспективным для рассматриваемой проблемы.

4.5. Особенности нанокатализа

Каталитический процесс содержит несколько последовательных стадий, причём его принципиальной особенностью является динамический характер, а не статические структуры, которые образуются на промежуточных стадиях процесса. Поэтому для протекания каталитического процесса необходима определённая гибкость, выступающая под термином "динамическое флуктуирование" [248, 252] и представляющая собой возможность эффективного перехода между конфигурационными состояниями для каждой промежуточной стадии. Это означает, что система, состоящая из катализатора и реагирующей молекулы, совершает эффективные переходы из начального в промежуточные и конечные конфигурационные состояния. Поскольку металлические кластеры могут легче менять конфигурацию образующих их атомов, чем макроскопическая поверхность, в принципе они могут быть лучшими катализаторами, чем макроскопическая поверхность [279]. Эта возможность усиливается для металлических кластеров при наличии большого числа конфигурационных состояний с низкой энергией возбуждения [165, 280–282].

Представим некоторые результаты экспериментального исследования каталитического процесса (4.10) с участием кластеров золота в качестве катализатора. Возникает требование к граничным атомам кластера, чтобы они характеризовались низким координационным числом [187, 204, 282]. В случае процесса (4.10) оптимальное число атомов в кластере золота считается равным 10, тогда как для других химических процессов это число может быть иным (см., например, [284, 285]). Во всяком случае, в начальном конфигурационном состоянии кластер золота на подложке имеет два-три слоя [286–288]. При этом, если кластер золота двухслойный, то участвующие в химическом процессе (4.10) молекулы СО прилипают к кластеру между этими слоями на периферии кластера, а молекулы кислорода прилипают к подложке [187, 204, 289]. Возможно участие в процессе окисления СО также атомов кислорода, входящих в состав материала подложки. Оптическая активность молекул СО в инфракрасной области спектра может быть использована для их детектирования. При этом линии поглощения адсорбированных кластерами золота молекул СО характеризуются энергиями перехода 2112 и 2151 см⁻¹ [290, 291].

Подтверждением сложности химического процесса (4.10) является то, что его скорость не описывается формулой Аррениуса (2.2) (см. рис. 15), справедливой для типичного активационного процесса. Обобщая

экспериментальные результаты, представим скорость процесса (4.10) в виде

$$v = \text{const} [\text{CO}]^\alpha [\text{O}_2]^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right). \quad (4.20)$$

Если привести поток воздуха, содержащего примесь СО и протекающего через химический реактор в присутствии катализатора, к одинаковым условиям [77, 292] и использовать всю совокупность измерений, то, например, для катализатора Au/TiO₂ параметры этой формулы находятся в пределах: $\alpha = 0,05–0,85$, $\beta = 0,07–0,46$, $E_a = 10–30$ кДж моль⁻¹ [77]. В частности, для этого катализатора при температуре 273 К зависимость скорости процесса от концентрации СО имеет вид $v \sim [\text{CO}]^{0,05}$, если концентрация СО в воздухе меняется от 0,1 до 10 %. Аналогичная зависимость от концентрации кислорода следующая: $v \sim [\text{O}_2]^{0,24}$, если концентрация O₂ в воздухе меняется от 1 до 30 %. Заметим, что если роль катализатора сводится к снижению энергии активации, то в формуле (4.20) $\alpha = \beta = 1$.

Отметим, что адсорбция молекул СО и O₂ имеет место также в случае макроскопической поверхности золота с террасообразной структурой [135, 232, 293] и на поверхности свободных кластеров золота [294, 295]. Однако процесс (4.10) протекает более эффективно, если кластер золота прикреплен к подложке, представляющей собой оксид металла [201, 283], причём прилипающие атомы находятся на периферии кластера золота и на границе между кластером и подложкой [187, 204]. При этом длины связей в кластере несколько меняются в зависимости от структуры поверхности оксида металла, с которой кластер связан [219, 286, 296–298]. Характер последующего прилипания реагирующих молекул к кластеру зависит от структуры кластера, и обычно принимается, что контакт золота с подложкой отвечает ориентации поверхности золота в направлении (111) [299–301].

Удивительным является влияние паров воды, которые находятся в потоке буферного газа с реагирующими молекулами, на скорость процесса (4.10). Этот вопрос подробно исследован в книге [77], и проведённый анализ свидетельствует как о положительном, так и об отрицательном влиянии молекул воды на скорость процесса (4.10). При этом ускорение процессов окисления под действием паров воды наблюдается как для золота, так и для катализаторов на основе других переходных элементов [171, 302–306]. Можно предположить наличие двух механизмов, способствующих ускорению процесса (4.10) за счёт молекул воды. В первом случае [307] молекулы воды снижают барьер для диссоциации молекул воды, связанных с поверхностью катализатора, во втором — ускорение объясняется образованием радикалов ОН или комплексов, содержащих эти радикалы [297, 308]. Во всяком случае данный эффект свидетельствует о сложности процесса.

При рассмотрении характера химического процесса с участием газовых молекул и кластера-катализатора предполагается, что на первой стадии процесса реагирующая молекула прилипает к кластеру и он меняет свою структуру, а на второй стадии связанная молекула вступает в реакцию с реагентом, так что молекула, являющаяся продуктом этой реакции, отлипает от кластера, а сам кластер возвращается в начальное конфигурационное состояние [192]. Ясно, что скорости этих

процессов зависят от заряда кластера. Малый кластер, находящийся в газе, даже ионизованном, с большой вероятностью является нейтральным, однако если он связан с подложкой, то кластер приобретает заряд, зависящий как от типа кластера, так и от материала подложки. Это означает, что каталитические свойства кластера меняются в зависимости от используемой подложки, так что можно выбрать оптимальные каталитические свойства кластера подбором подходящей подложки, которая создаёт определённый заряд на кластере. При этом заряд может меняться в результате конфигурационного перехода и прилипания реагирующей молекулы. В частности, согласно расчётам [251] для находящегося на поверхности MgO кластера Au₁₀ с ГЦК-структурой и разными позициями центрального атома, полный заряд кластера составляет $-0,88e$ и $-2,19e$ (см. рис. 19). Если кластер состоит из двух антипризм, то полный заряд равен $-1,06e$.

Подводя итоги анализа каталитического процесса (4.10) в рамках концепции ППЭ [9], можно сформулировать рабочую схему этого процесса, который включает в себя, по крайней мере, три конфигурационных состояния рассматриваемой атомной системы. В начальном состоянии имеет место взаимодействие свободной молекулы CO с кластером золота, прикрепленным к макроскопической поверхности оксида металла (см. рис. 19). При этом сама поверхность частично покрыта кислородом и не является однородной, а содержит центры (дислокации и примесные атомы), на которых образуются положительные и отрицательные ионы. Конфигурационное состояние, возникающее при прилипании молекулы CO к кластеру золота, соответствует одновременному изменению структуры кластера (с объёмной на плоскую) и переходу электрона на кластер с ближайшего отрицательно заряженного центра. Обратный переход происходит при одновременном разрыве связи молекулы CO с кластером золота и подложкой, что ведёт к изменению структуры кластера и переходу электрона на отрицательный центр. Другое конфигурационное состояние, соответствующее конечному каналу химической реакции, отвечает установлению связи молекулы CO с находящимся на подложке атомом кислорода, освобождению молекулы CO₂ и переходу отрицательно заряженного кластера золота в другое конфигурационное состояние с объёмной структурой. При этом каталитический процесс (4.10) осуществляется в результате перехода между этими конфигурационными состояниями. Хотя такая схема является сложной, она не противоречит как нашему опыту в исследовании кластеров, так и результатам изучения данного каталитического процесса, в частности, и тому, что этот процесс реализуется для узкого диапазона размеров кластера золота и ограниченного набора материалов подложек.

5. Заключение

Проведённый анализ показывает, что природу различных атомных систем можно рассматривать с единой точки зрения — на основе конфигурационных состояний данной атомной системы. Каждое конфигурационное состояние системы соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии этой системы, так что эволюция атомной системы представляет собой цепь переходов между локальными миниму-

мами [9]. Такая концепция создаёт возможности для численного компьютерного моделирования сложных атомных систем, таких как биологические структуры [108, 309], или представленного выше нанокатализа, так что одной из целей настоящей статьи является понимание этих возможностей и путей их реализации. При этом отметим, что эволюция системы атомов с классическим характером движения описывается движением точки в фазовом пространстве. Ограничиваясь в рамках рассматриваемой концепции только координатами атомов, мы существенно упрощаем описание системы, используя при этом её важное свойство — при низких температурах в каждый момент времени система находится в одном из конфигурационных состояний, совершая переходы между конфигурационными состояниями или локальными уровнями ППЭ в процессе эволюции.

Среди компьютерных методов анализа сложных атомных систем следует выделить DFT, которая принципиально способна их описать. Как следует из проведённого анализа, в последнее десятилетие эта теория стала применяться к сложной нанокаталитической системе, состоящей из кластеров золота, прикрепленных к поверхности некоторых оксидов металлов. Имеется большое число расчётов на основе DFT, часть которых приведена в настоящем обзоре. Однако к результатам этих расчётов следует относиться с осторожностью. Их недостатком является отсутствие возможности определения точности расчётов, снижающее их надёжность. Так что возможности современной DFT ограничены. Скажем, эта теория не может конкурировать с экспериментальными методами определения энергии связи в атомных отрицательных ионах и приводит к противоречивым результатам при определении структуры основного состояния кластера золота, состоящего из 13 атомов, как это обсуждалось выше (см. раздел 3.3 и рис. 11). Более того, модельные методы для некоторых свойств металлических кластеров, включая фазовые переходы, дают более надёжные результаты по сравнению с DFT. Тем самым область применения современной DFT ограничена; тем не менее DFT оказалась полезной при определении структур сложных атомных систем, пример которых представлен на рис. 19. Представляется, что последующее развитие метода на основе DFT пойдёт по пути создания гибких компьютерных программ, нацеленных на вычисление поверхности потенциальной энергии для конкретных атомных систем.

Согласно проведённому анализу, тепловое движение атомов существенно для динамики атомных систем при ненулевой температуре. В частности, энергия активации для простейшей химической реакции (2.3) отличается от высоты энергетического барьера, разделяющего начальное и конечное состояния этого процесса, а в случае фазового перехода для леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов, пренебрежение тепловым движением атомов в кластере вдвое увеличивает температуру плавления кластера. Поэтому компьютерное моделирование сложных атомных систем требует объединения DFT с методом молекулярной динамики, описывающим движение атомов в системе. Благодаря объединению указанных методов можно ожидать существенного продвижения в моделировании сложных атомных систем, таких как физические объекты нанотехнологии, а также при исследовании молекулярных биологических объектов в биофизике.

В заключение отметим, что наряду с анализом рассматриваемых физических объектов и явлений целью данной работы является сформулировать и обосновать метод математического моделирования сложной атомной системы. Проведённый анализ показывает перспективность объединения DFT и метода молекулярной динамики для такого моделирования.

Список литературы

1. Marcelin R *Ann. Physique* **3** 152 (1915)
2. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971)
3. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **24** 645 (1975)
4. Hoare M R *Adv. Chem. Phys.* **40** 49 (1979)
5. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
6. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **28** 2408 (1983)
7. Corti D S et al. *Phys. Rev. E* **55** 5522 (1997)
8. Komatsuzaki T, Berry R S *J. Chem. Phys.* **110** 9160 (1999)
9. Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
10. Vekhter B, Ball K D, Rose J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **106** 4644 (1997)
11. Jones J E, Ingham A E *Proc. R. Soc. Lond. A* **107** 636 (1925)
12. Jones J E *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** 463 (1924)
13. Smirnov B M *Principles of Statistical Physics* (Weinheim: Wiley-VCH, 2006)
14. Friedel J, in *Physics of Metals Vol. 1 Electrons* (Ed. J M Ziman) (London: Cambridge Univ. Press, 1969)
15. Chadi D J *Phys. Rev. B* **19** 2074 (1979)
16. Gupta R P *Phys. Rev. B* **23** 6265 (1981)
17. Tománek D, Mukherjee S, Bennemann K H *Phys. Rev. B* **28** 665 (1983)
18. Sutton A P et al. *J. Phys. C Solid State Phys.* **21** 35 (1988)
19. Sawada S, Sugano S Z. *Phys. D* **14** 247 (1989)
20. Cleri F, Rosato V *Phys. Rev. B* **48** 22 (1993)
21. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
22. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
23. Parr R G, Yang W *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford Univ. Press, 1989)
24. Dreizler R M, Gross E K U *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Berlin: Springer-Verlag, 1990)
25. Koch W, Holthausen M C A *Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Weinheim: Wiley-VCH, 2000)
26. Fiolhais C, Nogueira F, Marques M (Eds) *A Primer in Density Functional Theory* (Berlin: Springer, 2003)
27. Sholl D S, Steckel J A *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Hoboken, N.J.: Wiley, 2009)
28. Burke K J *Chem. Phys.* **136** 150901 (2012)
29. Alder B J, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* **27** 1208 (1957)
30. Alder B J, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* **31** 459 (1959)
31. Rahman A *Phys. Rev.* **136** A405 (1964)
32. Stillinger F H, Rahman A J *Chem. Phys.* **60** 1545 (1974)
33. Haile J M *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods* (New York: Wiley, 1992)
34. Rapaport D C *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995)
35. Leach A R *Molecular Modelling: Principles and Applications* (New York: Wiley, 1992)
36. Schlick T *Molecular Modelling and Simulation: An Interdisciplinary Guide* (New York: Springer, 2002)
37. Griebel M, Knappek S, Zumbusch G *Numerical Simulation in Molecular Dynamics* (Berlin: Springer, 2007)
38. Hypercube, Inc., <http://www.hyper.com/>
39. University of Illinois at Urbana-Champaign. Theoretical and Computational Biophysics Group. Visual Molecular Dynamics, <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
40. Sandia National Laboratories. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, <http://lammps.sandia.gov/>
41. <http://www.ks.vasp.at/>
42. Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
43. Mott N F, Massey H S W *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford: Clarendon Press, 1965)
44. Smirnov B M, Berry R S *Phase Transitions of Simple Systems* (Heidelberg: Springer, 2007)
45. Lindemann F A *Phys. Z.* **11** 609 (1910)
46. Eters R D, Kaelberer J *Phys. Rev. A* **11** 1068 (1975)
47. Berry R S et al. *Adv. Chem. Phys.* **70** (Pt. 2) 75 (1988)
48. Zhou Y, Karplus M, Ball K D, Berry R S *J. Chem. Phys.* **116** 2323 (2002)
49. Arrhenius S Z. *Phys. Chem.* **28** 317 (1899)
50. Conroy H, Bruner B L J. *Chem. Phys.* **47** 921 (1967)
51. Massey H S W *Rep. Prog. Phys.* **12** 248 (1949)
52. Никитин Е Е, Уманский С Я *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях* (М.: Атомиздат, 1979) [Nikitin E E, Umanskii S Ya *Theory of Slow Atomic Collisions* (Berlin: Springer, 1984)]
53. Smirnov B M *Physics of Atoms and Ions* (New York: Springer, 2003)
54. Slater J C *Phys. Rev.* **34** 1293 (1929)
55. Boys S F *Proc. R. Soc. Lond. A* **200** 542 (1950)
56. Hartree D R *The Calculation of Atomic Structures* (New York: J. Wiley, 1957)
57. Eyring H J. *Chem. Phys.* **3** 107 (1935)
58. Evans M G, Polanyi M *Trans. Faraday Soc.* **31** 875 (1935)
59. Wynne-Jones W F K, Eyring H J. *Chem. Phys.* **3** 492 (1935)
60. Evans M G, Polanyi M *Trans. Faraday Soc.* **33** 448 (1937)
61. Никитин Е Е *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах* (М.: Химия, 1970) [Nikitin E E *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases* (Oxford: Clarendon Press, 1974)]
62. Laidler K J *Chemical Kinetics* (New York: Harper & Row, 1987)
63. Levine R D, Bernstein R B *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (New York: Oxford Univ. Press, 1987)
64. Upadhyay S K *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics* (New York: Springer, 2006)
65. Torello F, Dondi M G J. *Chem. Phys.* **70** 1564 (1979)
66. Partridge H et al. *J. Chem. Phys.* **99** 5951 (1993)
67. Siegbahn P, Liu B J. *Chem. Phys.* **68** 2457 (1978)
68. Westenberg A A, de Haas N J. *Chem. Phys.* **47** 1393 (1967)
69. Karplus M, Porter R N, Sharma R D J. *Chem. Phys.* **43** 3259 (1965)
70. Smirnov B M *Reference Data on Atomic Physics and Atomic Processes* (Berlin: Springer, 2008)
71. Никитин Е Е *Теор. и эксп. химия* **4** 751 (1968) [Nikitin E E *Theor. Exp. Chem.* **4** 482 (1968)]
72. Зембеков А А, Никитин Е Е *ДАН СССР* **205** 1392 (1972)
73. Kondratiev V N, Nikitin E E *Gas-Phase Reactions. Kinetics and Mechanisms* (Berlin: Springer-Verlag, 1981)
74. Zewail A H *Science* **242** 1645 (1988)
75. Smirnov B M *Fundamentals of Ionized Gases* (Berlin: Wiley, 2012)
76. Berry R S *J. Chem. Phys.* **27** 1288 (1957)
77. Bond G C, Louis C, Thompson D T *Catalysis by Gold* (Singapore: World Scientific, 2006)
78. Gibbs J W *Trans. Conn. Acad. Arts Sci.* **3** 108 (1875)
79. Gibbs J W *Trans. Conn. Acad. Arts Sci.* **3** 343 (1878)
80. Gibbs J W *The Collected Works* (New York: Longmans, Green and Co., 1928)
81. ter Haar D *Elements of Thermostatistics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1966)
82. ter Haar D, Wergeland H *Elements of Thermodynamics* (Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ. Co., 1966)
83. Kubo R *Thermodynamics* (Amsterdam: North-Holland, 1968)
84. Kittel C, Kroemer H *Thermal Physics* (San Francisco: W. H. Freeman, 1980)
85. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Т. 1* (М.: Наука, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics Vol. 1* (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
86. Stowe K *Introduction to Statistical Physics and Thermodynamics* (New York: Wiley, 1984)
87. Callen H *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics* (New York: Wiley, 1984)
88. Смирнов Б М *УФН* **171** 1291 (2001) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **44** 1229 (2001)]
89. Kittel Ch *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1986)
90. Смирнов Б М *ЖЭТФ* **112** 1847 (1997) [Smirnov B M *JETP* **85** 1010 (1997)]
91. Smirnov B M *Phys. Scripta* **58** 595 (1998)
92. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
93. Smirnov B M *Inorg. Mater.* **35** 562 (1999)
94. Berry R S, Smirnov B M, in *Nucleation Theory and Applications* (Eds J W P Schmelzer, G Röpkke, V B Priezhev) (Dubna: JINR, 2002) p. 340
95. Mackay A L *Acta Cryst.* **15** 916 (1962)

96. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4283 (1990)
97. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
98. Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
99. Berry R S *Chem. Rev.* **93** 2379 (1993)
100. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
101. Berry R S, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters* (Ed. J Jellinek) (Berlin: Springer, 1999) p. 1
102. Davis H L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **86** 6456 (1987)
103. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **127** 1282 (2005) [*JETP* **100** 1129 (2005)]
104. Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **175** 367 (2005) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **48** 345 (2005)]
105. Berry R S, Smirnov B M *ФНТ* **35** 339 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35** 256 (2009)]
106. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **130** 064302 (2009)
107. Bixon M, Jortner J *J. Chem. Phys.* **91** 1631 (1989)
108. Wales D J et al. *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
109. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **71** 3987 (1993)
110. Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **166** 419 (1990)
111. Braier P A, Berry R S, Wales D J *J. Chem. Phys.* **93** 8745 (1990)
112. Labastie P, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **65** 1567 (1990)
113. Cheng H-P, Berry R S *MRS Symp. Proc.* **206** 241 (1991)
114. Cheng H-P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
115. Doye J P K, Wales D J *J. Chem. Phys.* **102** 9659 (1995)
116. Finnis M W, Sinclair J E *Philos. Mag.* **50** 45 (1984)
117. Sutton A P, Chen J *Philos. Mag. Lett.* **61** 139 (1990)
118. Freeman D L, Doll J D *J. Chem. Phys.* **82** 462 (1985)
119. Arslan H, Güven M H *New J. Phys.* **7** 60 (2005)
120. Garzón I L, Jellinek J Z. *Phys. D* **20** 235 (1991)
121. Garzon I L, Jellinek J Z. *Phys. D* **26** 316 (1993)
122. Neirrotti J P et al. *J. Chem. Phys.* **112** 10340 (2000)
123. Calvo F et al. *J. Chem. Phys.* **112** 10350 (2000)
124. Lee Y J et al. *J. Comput. Chem.* **21** 380 (2000)
125. Carignano M A *Chem. Phys. Lett.* **361** 291 (2002)
126. Sebetci A, Guvenc Z B *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** 1131 (2004)
127. Doye J P K, Wales D J *New J. Chem.* **22** 733 (1998)
128. Koskinen P et al. *New J. Phys.* **8** 9 (2006)
129. Гафнер С Л, Гафнер Ю Я *ЖЭТФ* **134** 831 (2008) [Gafner S L, Gafner Yu Ya *JETP* **107** 712 (2008)]
130. Гафнер С Л, Редель Л В, Гафнер Ю Я *ЖЭТФ* **135** 899 (2009) [Gafner S L, Redel L V, Gafner Yu Ya *JETP* **108** 784 (2009)]
131. Гафнер Ю Я, Гафнер С Л, Чепкасов И В *ЖЭТФ* **138** 687 (2010) [Gafner Yu Ya, Gafner S L, Chepkasov I V *JETP* **111** 608 (2010)]
132. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285 (1983)
133. Daw M S, Baskes M I *Phys. Rev. B* **29** 6443 (1984)
134. Lee Y J et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 999 (2001)
135. Coquet R, Howard K L, Willock D J *Chem. Soc. Rev.* **37** 2046 (2008)
136. van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G *J. Chem. Phys.* **99** 4597 (1993)
137. van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G *J. Chem. Phys.* **101** 9783 (1994)
138. Pyykkö P *Chem. Rev.* **88** 563 (1988)
139. Pyykkö P *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4412 (2004)
140. Pyykkö P *Inorg. Chim. Acta* **358** 4113 (2005)
141. Philipsen P H T, Baerends E J *Phys. Rev. B* **61** 1773 (2000)
142. Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **179** 147 (2009) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **52** 137 (2009)]
143. Häberlen O D et al. *J. Chem. Phys.* **106** 5189 (1997)
144. Doye J P K, Wales D J *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** 4233 (1997)
145. Wilson N T, Johnston R L *Eur. Phys. J. D* **12** 161 (2000)
146. Darby S et al. *J. Chem. Phys.* **116** 1536 (2002)
147. Wang J, Wang G, Zhao J *Phys. Rev. B* **66** 035418 (2002)
148. Oviedo J, Palmer R E *J. Chem. Phys.* **117** 9548 (2002)
149. Johansson M P et al. *Phys. Rev. A* **77** 053202 (2008)
150. Li J et al. *Science* **299** 864 (2003)
151. Häkkinen H et al. *J. Phys. Chem. A* **107** 6168 (2003)
152. Furche F et al. *J. Chem. Phys.* **117** 6982 (2002)
153. Glib S et al. *J. Chem. Phys.* **116** 4094 (2002)
154. Xiao Li et al. *J. Chem. Phys.* **124** 114309 (2006)
155. Fielicke A et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 023401 (2004)
156. Fielicke A, von Helden G, Meijer G *Eur. Phys. J. D* **34** 83 (2005)
157. Gruene P et al. *Science* **321** 674 (2008)
158. Komoda T *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** 27 (1968)
159. Buffat P-A et al. *Faraday Discuss.* **92** 173 (1991)
160. Marks L D *Rep. Prog. Phys.* **57** 603 (1994)
161. Ascencio J A et al. *Surf. Sci.* **396** 349 (1998)
162. Ascencio J A, Pérez M, José-Yacamán M *Surf. Sci.* **447** 73 (2000)
163. Koga K, Sugawara K *Surf. Sci.* **529** 23 (2003)
164. Häkkinen H et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 093401 (2004)
165. Koga K, Ikeshoji T, Sugawara K *Phys. Rev. Lett.* **92** 115507 (2004)
166. Суздалев И П *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М.: КомКнига, 2006)
167. Макаров Г Н *УФН* **178** 337 (2008) [Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 319 (2008)]
168. Макаров Г Н *УФН* **180** 185 (2010) [Makarov G N *Phys. Usp.* **53** 179 (2010)]
169. Natanson G, Amar F, Berry R S *J. Chem. Phys.* **78** 399 (1983)
170. Смирнов Б М *УФН* **164** 1165 (1994) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **37** 1079 (1994)]
171. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **114** 6816 (2001)
172. Berry R S, Smirnov B M *J. Non-Cryst. Solids* **351** 1543 (2005)
173. Arslan H, Güven M H *Acta Phys. Slovaca* **56** 511 (2006)
174. Yildirim E K, Atis M, Guvenc Z B *Phys. Scripta* **75** 111 (2007)
175. Beck T L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **87** 545 (1987)
176. Berry R S, Smirnov B M *Nanomech. Sci. Technol. Int. J.* **3** 167 (2012)
177. Fogler H S *Elements of Chemical Reaction Engineering* (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1992)
178. Atkins P W *Physical Chemistry* (New York: W.H. Freeman, 1994)
179. Boreskov G K *Heterogeneous Catalysis* (Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publ., 2003)
180. Ertl G et al. (Eds) *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Weinheim: Wiley, 2008)
181. Rothenberg G *Catalysis. Concepts and Green Applications* (Weinheim: Wiley, 2008)
182. Kolasinski K W *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience* (Weinheim: Wiley, 2008)
183. <http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis>
184. http://en.wikipedia.org/wiki/Heterogeneous_catalysis
185. Bond G C *Catalysis by Metals* (London: Academic Press, 1962)
186. Ponce V, Bond G C *Catalysis by Metals and Alloys* (Amsterdam: Elsevier, 1995)
187. Haruta M *CATTECH* **6** 102 (2002)
188. Judai K et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **229** 99 (2003)
189. Judai K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 2732 (2004)
190. Kittel Ch *Thermal Physics* (New York: Wiley, 1970)
191. Bligaard T et al. *J. Catal.* **224** 206 (2004)
192. Berry R S, Smirnov B M *J. Phys. Chem. A* **113** 14220 (2009)
193. Rainer D R et al. *J. Catal.* **167** 234 (1997)
194. Piccolo L, Henry C R *Appl. Surf. Sci.* **162–163** 670 (2000)
195. Piccolo L, Henry C R *J. Mol. Catal. A* **167** 181 (2001)
196. Heiz U, Landman U (Eds) *Nanocatalysis* (Berlin: Springer, 2007)
197. Moshfegh A Z *J. Phys. D* **42** 233001 (2009)
198. Gellman A J, Shukla N *Nature Mater.* **8** 87 (2009)
199. Haruta M *Catal. Today* **36** 153 (1997)
200. Haruta M et al. *Chem. Lett.* **16** 405 (1987)
201. Haruta M et al. *J. Catal.* **115** 301 (1989)
202. Wigner E, Seitz F *Phys. Rev.* **46** 509 (1934)
203. Wigner E *Phys. Rev.* **46** 1002 (1934)
204. Haruta M *Chem. Record* **3** 75 (2003)
205. Bondzie V A, Parker S C, Campbell C T *Catal. Lett.* **63** 143 (1999)
206. Chang C M, Chou M Y *Phys. Rev. Lett.* **93** 133401 (2004)
207. Herzing A A et al. *Science* **321** 1331 (2008)
208. Tian N et al. *Science* **316** 732 (2007)
209. Ueda A, Haruta M *Resources Environment* **28** 1035 (1992)
210. Funazaki N et al. *Sensors Actuators B* **14** 536 (1993)
211. Corti C W, Holliday R J, Thompson D T *Appl. Catal.* **291** 253 (2005)
212. Biswas P C et al. *J. Electroanal. Chem.* **381** 167 (1995)
213. Zhang J et al. *Science* **315** 220 (2007)
214. Winther-Jensen B et al. *Science* **321** 671 (2008)
215. Hutchings G J *Gold Bull.* **37** 3 (2004)
216. Christensen C H, Nørskov J K *Science* **327** 278 (2010)
217. Corma A, Garcia H *Chem. Soc. Rev.* **37** 2096 (2008)
218. Biella S, Prati L, Rossi M *J. Catal.* **206** 242 (2002)
219. Christensen C H et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 4648 (2006)
220. Sinha A K et al. *Top Catal.* **29** (3–4) 95 (2004)
221. Kishi K, Daté M, Haruta M *Surf. Sci. Lett.* **486** L475 (2001)
222. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1974) [Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)]
223. Lide D R (Ed.-in-Chief) *Handbook of Chemistry and Physics* 86th ed. (London: CRC Press, 2003–2004)

224. Bond G C, Louis C, Thompson D T *Catalysis by Gold* (London: Imperial College Press, 2006)
225. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **140** 1043 (2011) [*JETP* **113** 907 (2011)]
226. Berry R S, Smirnov B M *Europhys. Lett.* **97** 63003 (2012)
227. Taylor K J et al. *J. Chem. Phys.* **96** 3319 (1992)
228. Smirnov B M *Cluster Processes in Gases and Plasmas* (Weinheim: Wiley-VCH, 2010)
229. Berry R S, Smirnov B M *Phys. Rep.* **527** 205 (2013)
230. Haruta M, Daté M *Appl. Catal. A* **222** 427 (2001)
231. Min B K et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 19833 (2006)
232. Min B K, Friend C M *Chem. Rev.* **107** 2709 (2007)
233. Finch R M et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 485 (1999)
234. Kahlich M J, Gasteiger H A, Behm R J *J. Catal.* **182** 430 (1999)
235. Avgouropoulos G et al. *Catal. Lett.* **73** 33 (2001)
236. Golunski S et al. *Catal. Today* **72** 107 (2002)
237. Avgouropoulos G et al. *Catal. Today* **75** 157 (2002)
238. Landon P et al. *J. Mater. Chem.* **16** 199 (2006)
239. Haruta M et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **44** 33 (1989)
240. Haruta M *Catal. Surv. Jpn.* **1** 61 (1997)
241. Zanella R et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 7634 (2002)
242. Zanella R, Delannoy L, Louis C *Appl. Catal. A* **291** 62 (2005)
243. Zanella R, Louis C *Catal. Today* **107–108** 768 (2005)
244. Li W-C, Comotti M, Schüth F J. *Catal.* **237** 190 (2006)
245. Comotti M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 917 (2006)
246. Guzman J, Carretin S, Corma A *J. Am. Chem. Soc.* **127** 3286 (2005)
247. Sakurai H et al. *Appl. Catal. A* **291** 179 (2005)
248. Häkkinen H et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 1297 (2003)
249. Sanchez A et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 9573 (1999)
250. Yoon B et al. *Science* **307** 403 (2005)
251. Coquet R et al. *J. Mater. Chem.* **16** 1978 (2006)
252. Harding C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131** 538 (2009)
253. Ricci D et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 036106 (2006)
254. Sterrer M et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 096107 (2007)
255. Zhang C, Yoon B, Landman U *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2228 (2007)
256. Perdew J P et al. *Phys. Rev. B* **46** 6671 (1992)
257. Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996)
258. Stampfl C, Scheffler M *Phys. Rev. Lett.* **78** 1500 (1997)
259. Alavi A et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 3650 (1998)
260. Eichler A, Hafner J *Surf. Sci.* **433–435** 58 (1999)
261. Sanchez A et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 9573 (1999)
262. Mavrikakis M, Stoltze P, Nørskov J K *Catal. Lett.* **64** 101 (2000)
263. Zhang C J, Hu P *J. Am. Chem. Soc.* **122** 2134 (2000)
264. Hammer B *J. Catal.* **199** 171 (2001)
265. Castellarin Cudia C et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 196104 (2001)
266. Zhang C J, Hu P, Alavi A *J. Chem. Phys.* **114** 8113 (2001)
267. Lopez N, Nørskov J K *J. Am. Chem. Soc.* **124** 11262 (2002)
268. Liu Z-P, Hu P, Alavi A *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14770 (2002)
269. Liu Z-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 266102 (2003)
270. Molina L M, Hammer B *Phys. Rev. Lett.* **90** 206102 (2003)
271. Mills G, Gordon M S, Metiu H J. *Chem. Phys.* **118** 4198 (2003)
272. Yoon B, Häkkinen H, Landman U *J. Phys. Chem. A* **107** 4066 (2003)
273. Xu Y, Mavrikakis M *J. Phys. Chem. B* **107** 9298 (2003)
274. Molina L M, Hammer B *Phys. Rev. B* **69** 155424 (2004)
275. Molina L M, Hammer B *Appl. Catal. A* **291** 21 (2005)
276. Chen Y, Crawford P, Hu P *Catal. Lett.* **119** 21 (2007)
277. Heiz U, Bernhardt T M, Landman U, in *Nanocatalysis* (Eds U Heiz, U Landman) (Berlin: Springer, 2007)
278. Kong L, Bischoff F A, Valeev E F *Chem. Rev.* **112** 75 (2012)
279. Moseler M, Häkkinen H, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **89** 176103 (2002)
280. Cleveland C L, Luedtke W D, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **81** 2036 (1998)
281. Chushak Y G, Bartell L S *J. Phys. Chem. B* **105** 11605 (2001)
282. Nam H-S et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 275502 (2002)
283. Haruta M *Catal. Today* **36** 153 (1997)
284. Turner M et al. *Nature* **454** 981 (2008)
285. Goodman D W *Nature* **454** 948 (2008)
286. Valden M, Lai X, Goodman D W *Science* **281** 1647 (1998)
287. Schubert M M et al. *J. Catal.* **197** 113 (2001)
288. Lopez N et al. *J. Catal.* **223** 232 (2004)
289. Grunwaldt J-D, Baiker A *J. Phys. Chem. B* **103** 1002 (1999)
290. Dekkers M A P, Lippits M J, Nieuwenhuys B E *Catal. Lett.* **56** 195 (1998)
291. Dekkers M A P, Lippits M J, Nieuwenhuys B E *Catal. Today* **54** 381 (1999)
292. Bond G C, Thompson D J *Gold Bull.* **33** 41 (2000)
293. Liu Z-P, Hu P, Alavi A *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14770 (2002)
294. Salisbury B E, Wallace W T, Whetten R L *Chem. Phys.* **262** 131 (2000)
295. Wallace W T, Whetten R L *J. Phys. Chem. B* **104** 10964 (2000)
296. Wahlström E et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 026101 (2003)
297. Lopez N et al. *J. Catal.* **225** 86 (2004)
298. Chen M, Goodman D W *Acc. Chem. Res.* **39** 739 (2006)
299. Roberts J T, Capote A J, Madix R J *Surf. Sci.* **253** 13 (1991)
300. Chan A S Y, Deiner L J, Friend C M *J. Phys. Chem. B* **106** 13318 (2002)
301. Webb M J, Driver S M, King D A *J. Phys. Chem. B* **108** 1955 (2004)
302. Schaub R et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 266104 (2001)
303. Kung H H, Kung M C, Costello C K *J. Catal.* **216** 425 (2003)
304. Sanchez-Castillo M A et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 1140 (2004)
305. Daté M et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2129 (2004)
306. Costello C K et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 12529 (2004)
307. Liu L M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4017 (2006)
308. Bongiorno A, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **95** 106102 (2005)
309. Лахно В Д *Кластеры в физике, химии и биологии* (М. – Ижевск: РХД, 2001)

Modeling of configurational transitions in atomic systems

R.S. Berry

Department of Chemistry, University of Chicago,
929 East 57th St., Chicago, IL 60637, USA. E-mail: berry@uchicago.edu

B.M. Smirnov

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
Izhorskaya ul. 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax +7 (499) 190 42 44. E-mail: bmsmirnov@gmail.com

Configurational transitions in atomic systems, i.e. transitions that change the system's geometric structure, include chemical reactions in gases, transitions between aggregate states of a polyatomic system, i.e. the phase transitions, and nanocatalytic processes. These transitions are analyzed from the standpoint of the behavior of the system on its effective Potential Energy Surface (PES), so that the transition results from passage between different local minima of the PES. It is shown that the density functional theory (DFT) is suitable in principle for the analysis of complex atomic systems, but based on contemporary computer codes, this method is not suitable even for simple atomic systems, such as heavy atoms or metal clusters. Next, a statistical determination of energetic parameters of atomic systems does not allow to analyze the dynamics of configuration transitions; in particular, the activation energy of a chemical process differs significantly from the height of a barrier which separates the atomic configurations of the initial and final states of the transition. In particular, the statistical models, including DFT, give a melting point for clusters with a pairwise atomic interaction that is twice that from dynamic models which account for thermal motion of atoms. Hence the optimal description of configurational transitions for atomic systems may be based on joining the DFT methods for determination the PES of this system with molecular dynamics, to account for thermal motion of atoms.

PACS numbers: **36.40.-c**, 36.40.Ei, 64.70.D-, 71.15.Mb, 81.16.Hc, **82.30.-b**

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201310b.1029

Bibliography — 309 references

Received 21 January 2013, revised 6 April 2013

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (10) 1029–1057 (2013)

Physics – Uspekhi **56** (10) (2013)