

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКМЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

538.9

КЛАСТЕРЫ С ПЛОТНОЙ УПАКОВКОЙ*Б.М. Смирнов*

(Институт высоких температур Российской академии наук)

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| 1. Введение | 119 |
| 2. Поверхностная энергия кластера | 120 |
| 3. Кластер со структурой гранецентрированной решетки | 121 |
| 4. Поверхностные свойства кластера с плотной упаковкой | 123 |
| 5. Кластер с другими структурами..... | 125 |
| 6. Поверхностная энергия капли..... | 130 |
| 7. Термодинамика кластеров с плотной упаковкой..... | 131 |
| 8. Кластерная модель конденсации..... | 134 |
| 9. Заключение | 137 |
| Примечание..... | 137 |
| Список литературы | 137 |

1. Введение

Кластер — система связанных атомов и молекул. Кластер, состоящий из большого числа атомных частиц, вообще говоря, не является макроскопической системой. Это означает, что параметры кластера не всегда являются монотонной функцией числа частиц в нем. Наиболее резкое изменение параметров кластера имеет место при прохождении так называемых магических чисел [1 — 5]. Магическим числам отвечают наиболее устойчивые конфигурации, и поэтому при извлечении кластеров из источника кластеры с магическим числом атомов в нем будут характеризоваться более высокими токами, чем кластеры с близкими значениями чисел атомов.

Принято считать, что поверхностные атомы кластера образуют оболочку, и магические числа атомов в кластере соответствуют окончанию заполнения определенной оболочки. При таком рассмотрении различные параметры кластера как функция числа частиц в нем должны иметь скачок при магическом числе атомов в кластере и монотонно изменяться по мере заполнения оболочки. Это подтверждается различными экспериментальными исследованиями [6 — 9]. В таком случае можно считать, что поверхностные свойства кластера определяются последней оболочкой атомов. Для понимания степени справедливости этого утверждения необходимо проанализировать поверхностные свойства кластеров в рамках различных моделей. В данной статье такое сравнение проводится для кластеров, между атомами или молекулами которого имеет место короткодействующее взаимодействие.

2. Поверхностная энергия кластера

Определим поверхностную энергию кластера. Рассмотрим сначала макроскопическую конденсированную систему, из которой может быть вырезан

кластер. Далее результаты, полученные для макроскопической системы, используем для кластера.

Введем поверхностную энергию макроскопической системы как энергию, которая затрачивается на единицу площади при разрезании элемента конденсированной системы. Пусть N — плотность молекул (или атомов) в конденсированной системе, ΔH — энергия, затрачиваемая на превращение конденсированного тела в газ (пар) в расчете на одну молекулу. Подсчитаем эту величину для разных моделей, полагая короткодействующий характер взаимодействия между молекулами в системе. Другое существенное предположение связано с тем, что в процессе разрезания характер распределения молекул на образуемых поверхностях не меняется, что выполняется для рассматриваемой системы с короткодействующим взаимодействием молекул.

Используем сначала случайную модель, полагая случайный характер распределения молекул внутри системы. Тогда на поверхности площади S находится с каждой стороны по $SN^{2/3}$ молекул. У каждой из этих молекул разорвана половина связей, т.е. энергия, запасенная в одной молекуле, находящейся на поверхности, равна $\Delta H/2$. Отсюда находим поверхностную энергию, приходящуюся на единицу площади для данной модели:

$$E_{\text{пов}} = \Delta H \cdot N^{2/3} / 4. \quad (1)$$

Рассмотрим теперь более реалистичную модель, когда атомы или молекулы системы образуют один из кристаллов с плотной упаковкой, имеющий кубическую гранецентрированную решетку [10 — 14]. В этом кристалле каждая из молекул имеет 12 ближайших соседей, с которыми она и взаимодействует. Кубическая гранецентрированная решетка может быть составлена из двух решеток, вставленных одна в другую. У каждой из этих решеток молекулы находятся на параллельных плоскостях, образуя на них квадратную сетку со стороной квадрата a (a — расстояние между соседними молекулами структуры). Расстояние между соседними плоскостями для каждой из решеток равно $a\sqrt{2}$, и они смещены друг относительно друга таким образом, что каждая из молекул одной решетки находится в центре параллелепипеда (со стороной квадрата a и высотой $a\sqrt{2}$), являющимся элементарной ячейкой другой кристаллической решетки.

Определим удельную поверхностную энергию решетки, считая, что разрез проведен между двумя плоскостями решетки. Вводя D — энергию разрыва связи между каждой парой ближайших соседей, находим $\Delta H=6D$, ибо каждая молекула имеет 12 соседей. Каждая молекула поверхностного слоя имеет 8 соседей, каждая молекула следующего слоя имеет 12 соседей. Поскольку плотность молекул на поверхности равна $1/a^2$, имеем $E_{\text{пов}} = 2D/a^2$. Поскольку плотность молекул в гранецентрированной решетке равна $\sqrt{2}/a^3$, имеем отсюда

$$E_{\text{пов}} = \Delta H N^{2/3} / 3 \cdot 2^{1/3} = 0,26 \Delta H \cdot N^{1/3}. \quad (2)$$

Как видно, данная модель дает результат, близкий к результату случайной модели. Видимо, выражение для удельной поверхностной энергии нечувствительно к модели.

Используем полученные результаты для кластера, считая его макроскопической системой. Будем считать, что кластер подобен капле и имеет структуру кубической гранецентрированной решетки. Заметим, что такая капельная модель неявно подразумевает, что кластер имеет замкнутую оболочку. Полная энергия кластера, состоящего из n молекул и имеющего радиус r (эта

энергия затрачивается на превращение кластера в газ, состоящий из свободных молекул), равна

$$\varepsilon_n = \Delta H \cdot n - (4\pi r^2 \Delta H / 3a^2),$$

Используя связь между числом молекул в кластере и его радиусом $n = 4\pi \sqrt{2}(r/a)^2 / 3$, имеем

$$\varepsilon_n = \Delta H \cdot n - (2\pi/3)^{1/3} \Delta H \cdot n^{2/3}. \quad (3)$$

Отсюда находим энергию связи n -й молекулы

$$\Delta \varepsilon_n = \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1} = \Delta C(1 - 0,85n^{-1/3}), \quad n \gg 1. \quad (4)$$

Как видно из этой формулы, вклад поверхностной энергии в энергию связи молекулы существенен даже при большом числе молекул в кластере. Отметим, что в соответствии с использованной моделью данный результат учитывает структуру оболочки кластера и является некоторой усредненной характеристикой. Реально энергия связи молекулы с кластером зависит от степени заполнения данной и других оболочек кластера, а также от природы самой оболочки.

3. Кластер со структурой гранецентрированной решетки

Для выяснения роли различных факторов в кластере с незаполненной оболочкой рассмотрим поверхностные эффекты для кластера с плотной упаковкой, который может быть вырезан из кубической гранецентрированной решетки. Проведем эту операцию сборки кластера с помощью гранецентрированной решетки следующим образом. Выберем одну из молекул решетки в качестве центра кластера. Далее включим в кластер только те молекулы решетки, расстояние от которых до центра кластера не превышает определенной величины. Такой кластер может возникнуть, например, в случае взаимодействия иона с атомами инертного газа. Тогда ион является центром кластера, а атомы взаимодействуют только с ближайшим соседом, и во внутренней области кластера каждый атом имеет 12 ближайших соседей.

Построим рассматриваемый кластер. При этом выберем в качестве оси z — направление, перпендикулярное плоскостям решетки, а в качестве осей x и y — направления от центрального атома к ближайшим к нему атомам на плоскости решетки. Рассматриваемый кластер имеет много плоскостей симметрии. Разделим возможные типы симметрии на две группы. К первой из них отнесем симметрию относительно преобразования $x \leftrightarrow y \leftrightarrow z$, ко второй — относительно преобразований $x \leftrightarrow -x$, $y \leftrightarrow -y$, $z \leftrightarrow -z$. Выберем в качестве единицы измерения расстояние между соседними плоскостями решетки $a/\sqrt{2}$ (в этих единицах расстояние между ближайшими соседями равно $\sqrt{2}$). В силу указанных симметрии группы молекул в кластере образуют оболочки, так что все молекулы соответствующей оболочки находятся на одинаковом расстоянии и переходят друг в друга при ранее указанных преобразованиях.

В табл. I приведены координаты молекул соответствующей оболочки кластера в порядке возрастания радиуса оболочки. При этом указаны координаты той молекулы, у которой $z < x < y$ и все координаты положительны. Координаты других молекул могут быть получены из этих соответствующими преобразованиями ($x \rightarrow y \rightarrow z$; $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$)

Условно можно разделить оболочки на некоторые типы. Оболочкам одного

типа отвечает одинаковая симметрия, а также одинаковый характер заполнения, в том числе и количество ближайших соседей в процессе заполнения оболочки. Число ближайших соседей для молекул соответствующей оболочки, а также поверхностная энергия кластера после заполнения этой оболочки содержится в табл. I. Если ближайшими соседями являются молекулы из той же оболочки, то число ближайших соседей для молекул данной оболочки меняется в процессе ее заполнения. Это отмечено в табл. I.

Таблица I. Параметры оболочек кластера со структурой гранцентрированной кубической решетки

| Координаты молекулы оболочки | Квадрат расстояния до центра | Число преобразований | | Число ближайших соседей | Число молекул в кластере | Поверхностная энергия (D) при заполнении оболочки |
|------------------------------|------------------------------|----------------------|----------|-------------------------|--------------------------|---|
| | | 1 группа | 2 группа | | | |
| 011 | 2 | 3 | 4 | 3 | 13 | 42 |
| 002 | 4 | 3 | 2 | 4 | 19 | 54 |
| 112 | 6 | 3 | 8 | 3 — 5 | 43 | 102 |
| 022 | 8 | 3 | 4 | 5 | 55 | 114 |
| 013 | 10 | 6 | 4 | 4 — 6 | 79 | 138 |
| 222 | 12 | 1 | 8 | 3 | 87 | 162 |
| 123 | 14 | 6 | 8 | 5 | 135 | 210 |
| 004 | 16 | 3 | 2 | 4 | 141 | 222 |
| 114 | 18 | 3 | 8 | 5 | 165 | 246 |
| 033 | 18 | 3 | 4 | 5 | 177 | 258 |
| 024 | 20 | 6 | 4 | 6 | 201 | 258 |
| 233 | 22 | 3 | 8 | 3 — 5 | 225 | 306 |
| 224 | 24 | 3 | 8 | 5 | 249 | 330 |
| 015 | 26 | 6 | 4 | 4 — 6 | 273 | 354 |
| 134 | 26 | 6 | 8 | 5 — 6 | 321 | 378 |
| 125 | 30 | 6 | 8 | 5 — 6 | 369 | 402 |
| 044 | 32 | 3 | 4 | 5 | 381 | 414 |
| 334 | 34 | 3 | 8 | 3 — 5 | 405 | 462 |
| 035 | 34 | 6 | 4 | 6 | 429 | 462 |
| 006 | 36 | 3 | 2 | 4 | 435 | 474 |
| 244 | 36 | 3 | 8 | 5 | 459 | 498 |
| 116 | 38 | 3 | 8 | 5 | 483 | 522 |
| 235 | 38 | 6 | 8 | 5,6 | 531 | 546 |
| 026 | 40 | 6 | 4 | 6 | 555 | 546 |
| 145 | 42 | 6 | 8 | 5,6 | 603 | 570 |
| 226 | 44 | 3 | 8 | 5 | 627 | 594 |
| 136 | 46 | 6 | 8 | 6 | 675 | 594 |
| 444 | 48 | 1 | 8 | 3 | 683 | 618 |
| 055 | 50 | 3 | 4 | 5 | 695 | 630 |
| 017 | 50 | 6 | 4 | 4 — 6 | 719 | 654 |
| 345 | 50 | 6 | 8 | 4 — 6 | 767 | 702 |
| 046 | 52 | 6 | 4 | 6 | 791 | 702 |

Из анализа данных табл. I следует, что понятие оболочки большого кластера не носит столь категоричного характера, который мы неявно в него вкладываем. Действительно, в этом случае мы рассчитываем на аналогию с атомами, описание структуры которых основано на оболочечной концепции. Изменение структуры атома по мере увеличения заряда ядра связано с заполнением определенной оболочки. Для тяжелых атомов возможна конку-

ренция двух оболочек по мере увеличения заряда их ядер. При этом число электронных оболочек, участвующих в структуре реальных атомов, доходит до 18.

Если взять кластер с числом молекул в десятки или сотни, то имеется несколько оболочек, для которых расстояния от центра не сильно отличаются, а энергии связи с молекулами кластера молекул этих оболочек при их заполнении также близки. Тем самым, представленные результаты, подтверждая оболочечную концепцию кластера, свидетельствуют о специфике этой концепции в случае кластера. С одной стороны, в рассматриваемой структуре, как и в любой оболочечной системе, ее исследуемый параметр — энергия связи последней молекулы, меняется скачком при заполнении одной оболочки и при переходе к заполнению следующей. С другой стороны, возможна конкуренция сразу многих оболочек. Последнее означает, что имеет место последовательное заполнение отдельных оболочек в процессе роста кластера, но выбор определенной оболочки из ряда возможных может измениться в зависимости от некоторых факторов.

При построении рассматриваемого кластера мы исходили из наличия центра, считая, что взаимодействие с центром выбирает последовательность оболочек атомов. При наличии других факторов эта последовательность может измениться. Например, в случае кластера Ag_n^+ наиболее подходящей структурой считается структура икосаэдра [10], который имеет магические числа 13, 55, 147, 309 и 561. Это находится в согласии с экспериментом [9] для первых трех магических чисел. Для рассматриваемого кластера с плотной упаковкой и выделенным центром характерны только первые из указанных магических чисел, да и те отвечают оболочкам кластера, связь молекул которых с остовом кластера не является максимальной. Таким образом, мы приходим к выводу, что в рассматриваемом кластере, содержащем десятки и сотни молекул, имеет место конкуренция многих оболочек.

4. Поверхностные свойства кластера с плотной упаковкой

Представленные в табл. I результаты дают полную информацию об энергетике рассматриваемого кластера, выражаемой через энергетику молекул, которые находятся на его поверхности. Это позволяет понять приемлемость ранее рассмотренных простых моделей и, если это возможно, внести в них коррективы. Отметим различия с моделью, в которой в качестве поверхности кластера выбирался слой кубической гранецентрированной решетки. Поскольку основа обеих моделей одинакова, эти различия особо интересны.

Во-первых, выбрав слой гранецентрированной решетки в качестве поверхности кластера, мы автоматически получили, что все молекулы внутренних слоев имеют по 12 соседей, т.е. в формировании поверхностных свойств кластера участвует только поверхностный слой. В случае кластера с центром много оболочек одновременно определяют его поверхностные свойства. Например, для самого большого кластера из табл. I, содержащего 791 молекулу, такими оболочками являются 046, 055, 345, 017, 444, 136, 226, 145, 026, 116, 235 и 244. Молекулы каждой из этих оболочек имеют менее 12 соседей (но не менее 6).

Другое различие рассматриваемых кластеров связано с величиной энергии связи присоединяемой молекулы. При заполнении слоя гранецентрированной решетки присоединяемая молекула имеет от 4 до 8 ближайших соседей. Когда слой заполнен, каждая молекула поверхностного слоя имеет 8 ближайших соседей. Это обстоятельство было использовано в выражении для поверхностной энергии кластера. Для рассматриваемого кластера с центром макси-

мальное число ближайших соседей равно 6, что связано с геометрией построения кластера.

Участие многих оболочек в создании поверхностных свойств кластера затрудняет возможность выделить кластеры с замкнутой оболочкой. Такой кластер должен был бы обладать максимальной стабильностью. В рамках модели, где поверхностью кластера является слой гранецентрированной решетки, при замкнутой оболочке этот слой полностью заполняется. Числа молекул в кластере с замкнутой оболочкой должны быть наиболее выделенными магическими числами кластера.

Казалось бы, замкнутая оболочка должна характеризоваться максимальной энергией связи поверхностных молекул. Введем ее таким способом, что энергия связи последних молекул, включенных в кластер, равна $6D$ (т.е. они имеют 6 ближайших соседей). Отметим условность использованного определения. Например, у кластера с последней оболочкой 035 (429 молекул), попадающей под это определение, молекулы предыдущей оболочки 334 имеют по 5 ближайших соседей; в случае кластера с последней оболочкой 046 (791 молекула) любая молекула кластера имеет не менее 6 ближайших соседей.

Согласно табл. I энергия связи присоединяемой молекулы является нерегулярной функцией числа молекул в кластере даже при больших значениях этих чисел. Будучи усредненной по нескольким оболочкам в пределах одной замкнутой оболочки, эта величина имеет относительно большую амплитуду колебаний, что не позволяет использовать для нее монотонные зависимости как функции числа молекул, что имеет место в упрощенных моделях (см. формулу (4)). Естественно, что эта величина должна расти с ростом числа молекул в кластере. Однако, например для 7-й замкнутой оболочки 125 средняя энергия связи присоединяемой молекулы равна $5,52$, а для 12-й оболочки, включающей оболочки 444, 055, 017, когда кластер содержит вдвое больше молекул, эта величина равна $4,64D$. Разность этих значений близка к амплитуде изменения средней энергии связи молекулы для рассматриваемых чисел заполнения (естественно, без учета первой оболочки).

Полученный вывод подтверждает тезис, что кластер, содержащий даже большое число молекул, не является макроскопической системой. Его параметры как функции чисел заполнения являются скачкообразными функциями, значения которых носят нерегулярный характер. Поэтому нет смысла представлять эти параметры в виде монотонной функции чисел заполнения, как это имело бы место для макроскопической системы. Остается говорить только о некотором среднем значении соответствующего параметра. Так, для рассматриваемого кластера среднее значение энергии связи последней молекулы составляет $4,8 \pm 0,3D$, если число молекул в нем менее 429, и равно $5,1 \pm 0,4D$, если он содержит менее 791 молекулы. Проводя это усреднение мы не учитывали первую оболочку кластера.

При этом можно ожидать, что поверхностная энергия кластера с некоторой точностью является регулярной функцией числа молекул в нем, ибо в нее вносит вклад большое число молекул, принадлежащих разным оболочкам кластера. Так для кластера с внешней оболочкой 046, который содержит 791 молекулу, в формировании поверхностной энергии участвует 12 оболочек кластера, содержащих 356 молекул, т.е. чуть ли не половина молекул кластера. В табл. I представлены значения поверхностной энергии кластеров с замкнутыми оболочками. Эти значения аппроксимируются формулой $(8,2 \pm 0,2)n^{2/3}$, где n — число молекул в кластере и поверхностная энергия выражена в единицах энергии связи между двумя ближайшими соседями. Отметим, что формула (3) для модели гранецентрированной решетки дает в

этих единицах для поверхностной энергии выражение $7,7n^{2/3}$, это совпадает с предыдущим результатом в пределах его точности. В рамках случайной модели в соответствии с формулой (1) поверхностная энергия кластера равна $\pi r^2 \cdot \Delta H \cdot N^{2/3}$, где r — радиус кластера, N — плотность молекул в нем. В использованных ранее единицах получим для поверхностной энергии кластера $7,2n^{2/3}$, что согласуется с результатами других моделей.

5. Кластер с другими структурами

Основным достоинством рассматриваемого метода является его простота. Казалось бы, что анализ кластера, содержащего десятки или сотни молекул, возможен только на основе численных методов с использованием компьютерной техники. Однако, как видно из представленного материала, кластер, содержащий сотни молекул с парным взаимодействием и имеющий заданную кристаллическую структуру, можно построить более простыми математическими методами. Это создает простые возможности "потрогать" кластер и выяснить его отдельные свойства, что позволит понять общие закономерности физики кластеров. В частности, один из принципиальных вопросов физики кластеров, который рассматривается здесь — является ли кластер, включающий в себя десятки и сотни молекул, макроскопической частицей, или нет. Ясно, что выводы из анализа такого кластера будут убедительнее, если они относятся к разным структурам кластера.

Представленная выше методика позволяет построить кластеры с разной кристаллической структурой. Далее сделаем эти операции для кластера с объемноцентрированной решеткой [11 — 14]. Эта решетка может быть составлена из двух кубических решеток, вставленных друг в друга так, что каждая молекула одной из них оказывается в центре куба, образованного другой решеткой (рис. 1). Каждая молекула имеет 8 ближайших соседей.

В качестве единицы измерения длины удобно выбрать половину посто-



Рис. 1. Кубическая объемноцентрированная решетка. Кружки с точкой в середине отмечают места молекул одного слоя, кружки с крестиком соответствуют положению молекул другого слоя. Далее слои чередуются. Расстояние между соседними слоями равно $a/\sqrt{3}$, сторона квадрата слоя равна $2a/\sqrt{3}$

янной каждой из кубических решеток. В этих единицах расстояние между ближайшими соседями равно $\sqrt{3}$. Удобство таких единиц заключается в том, что в них три координаты каждой молекулы являются целыми числами, причем все они либо четные, либо нечетные. Это упрощает процедуру построения кластера, в который включаются оболочки в последовательности их удаления от центра. Параметры ряда оболочек кластера представлены в табл. II. Ука-

Таблица II. Параметры оболочек кластера с упаковкой объемноцентрированной кубической решетки

| Координаты молекулы оболочки | Квадрат расстояния до центра | Число преобразований | | Число связей у молекулы оболочки | Число молекул в кластере | Поверхностная энергия кластера (D) при заполнении оболочки |
|------------------------------|------------------------------|----------------------|----------|----------------------------------|--------------------------|--|
| | | 1 группа | 2 группа | | | |
| 111 | 3 | 1 | 8 | 1 | 9 | 28 |
| 002 | 4 | 3 | 2 | 4 | 15 | 28 |
| 022 | 8 | 3 | 4 | 2 | 27 | 52 |
| 113 | 11 | 3 | 8 | 3 | 51 | 76 |
| 222 | 12 | 1 | 8 | 4 | 59 | 76 |
| 004 | 16 | 3 | 2 | 4 | 65 | 76 |
| 133 | 19 | 3 | 8 | 2 | 89 | 124 |
| 024 | 20 | 6 | 4 | 4 | 113 | 124 |
| 224 | 24 | 3 | 8 | 3 | 137 | 148 |
| 115 | 27 | 3 | 8 | 4 | 161 | 148 |
| 333 | 27 | 1 | 8 | 4 | 169 | 148 |
| 044 | 32 | 3 | 4 | 2 | 181 | 172 |
| 135 | 35 | 6 | 8 | 3 | 229 | 220 |
| 244 | 36 | 3 | 8 | 4 | 253 | 220 |
| 006 | 36 | 3 | 2 | 4 | 259 | 220 |
| 026 | 40 | 6 | 4 | 4 | 283 | 220 |
| 335 | 43 | 3 | 8 | 3 | 307 | 244 |
| 226 | 44 | 3 | 8 | 4 | 331 | 244 |
| 444 | 48 | 1 | 8 | 4 | 339 | 244 |
| 155 | 51 | 3 | 8 | 2 | 363 | 292 |
| 117 | 51 | 3 | 8 | 4 | 387 | 292 |
| 046 | 52 | 6 | 4 | 4 | 411 | 292 |
| 246 | 56 | 6 | 8 | 3 | 459 | 340 |
| 137 | 59 | 6 | 8 | 4 | 507 | 340 |
| 355 | 59 | 3 | 8 | 4 | 531 | 340 |
| 008 | 64 | 3 | 2 | 4 | 537 | 340 |
| 337 | 67 | 3 | 8 | 3 | 561 | 364 |
| 028 | 68 | 6 | 4 | 4 | 585 | 364 |
| 446 | 68 | 3 | 8 | 4 | 609 | 364 |
| 228 | 72 | 3 | 8 | 4 | 633 | 364 |
| 066 | 72 | 3 | 4 | 2 | 645 | 388 |
| 157 | 75 | 6 | 8 | 3 | 693 | 436 |
| 555 | 75 | 1 | 8 | 4 | 701 | 436 |
| 266 | 76 | 3 | 8 | 4 | 725 | 436 |
| 048 | 80 | 6 | 4 | 4 | 749 | 436 |
| 119 | 83 | 3 | 8 | 4 | 773 | 436 |
| 357 | 83 | 6 | 8 | 3 | 821 | 484 |
| 248 | 84 | 6 | 8 | 4 | 869 | 484 |

занное в табл. II число ближайших соседей молекулы в оболочке однозначно определяет энергию связи молекул при присоединении к кластеру. Как и ранее, считаем, что существенно только короткодействующее взаимодействие между ближайшими соседями. Поэтому энергия связи молекулы равна произведению числа ближайших соседей, с которыми она устанавливает связь, на энергию связи в димере D . Как видно, число ближайших соседей при присоединении молекулы не превышает 4.

На рис. 2 представлена поверхностная энергия кластера рассматриваемой структуры с числом молекул 400 — 800. Среднее значение поверхностной энергии в единицах D составляет $(5,3 \pm 0,2)n^{2/3}$, где n — число молекул в кластере. Эта формула применима, начиная с десятков молекул в кластере.

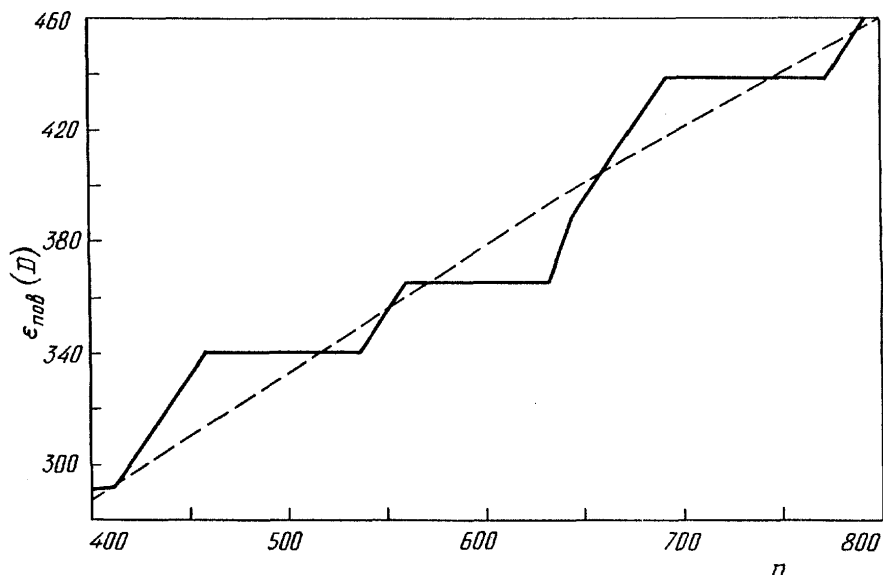


Рис. 2. Поверхностная энергия кластера со структурой гранецентрированной кубической решетки как функция числа молекул в нем (сплошная линия). Пунктирная кривая отвечает аппроксимационной формуле (5)

Представленные результаты подтверждают общий вывод. Не имеет смысла строить индивидуальные параметры молекул кластера как функцию чисел заполнения, в частности, энергию связи присоединяемой молекулы. Эта величина испытывает скачки после заполнения соответствующей оболочки. Что же касается поверхностной энергии, то она определяется для кластера как и для макроскопической частицы.

Для анализа выражения для поверхностной энергии кластера рассмотрим еще одну структуру плотной упаковки — гексагональную решетку [11 — 14]. Если выделить молекулы этой структуры, находящиеся на одной из плоскостей, то каждая из молекул плоскости имеет 6 ближайших соседей, образующих правильный шестиугольник. Молекулы находятся на параллельных линиях, так что расстояние между ними на линии равно a — расстоянию между ближайшими соседями, расстояние между линиями равно $a\sqrt{3}/2$, и молекулы последующей линии смещены относительно молекул предыдущей линии на расстояние $a/2$. Молекулы следующей плоскости находятся во впадинах предыдущей, а молекулы третьего слоя находятся над молекулами третьего слоя. Если моделировать молекулы шарами радиуса $a/2$, то каждый из шаров касается 12 других, шесть из которых находятся в том же слое, три

в лежащем над ним и три в лежащем под ним слое. При этом расстояние между слоями равно $a\sqrt{3}/2$.

Кластер, вырезанный из рассматриваемой решетки, обладает симметрией при повороте на угол $2\pi/3$ относительно оси, перпендикулярной плоскостям нахождения молекул, а также отражению относительно той из этих плоскостей, в которой находится центр, и перпендикулярной ей плоскости, проходящей через центр. На рис. 3, *a* — *в* указаны положения молекул в кластере, содержащем 347 молекул, а также квадрат расстояния от этих молекул до центра (в единицах a). Выделены слои, находящиеся над тем слоем, в котором находится центр и который принят нулевым слоем. Из изображения симметрии такое же расположение молекул имеет место в четырех слоях кластера, находящихся ниже нулевого. Число молекул соответствующей оболочки кластера и число молекул в кластере, если эта оболочка является последней, указаны в табл. III.

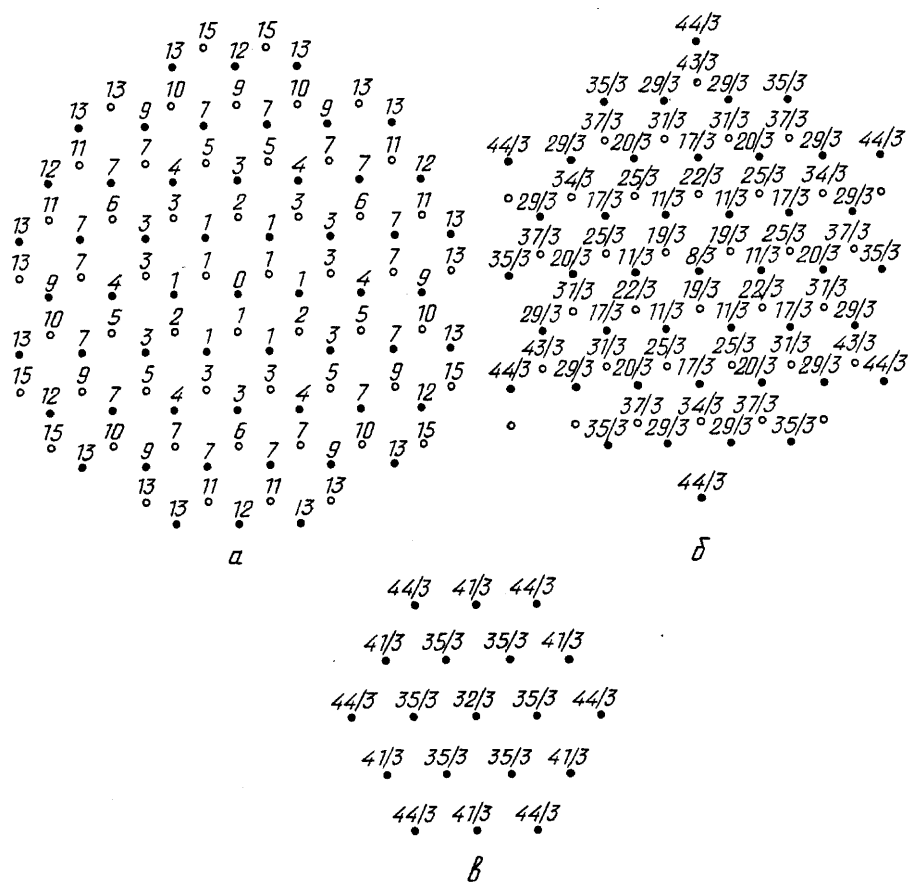


Рис. 3. Расположение молекул в слоях гексагональной решетки. *a* — Светлые кружки (с.к.) — положение молекул начального слоя, темные (т.к.) — положение молекул первого слоя. *б* — Т.к. и с.к. — положения молекул второго и третьего слоев соответственно. *в* — Т.к. — положение молекул четвертого слоя. Цифры указывают квадрат расстояния от соответствующей молекулы до центра в единицах расстояния между ближайшими соседями и помещены над соответствующими точками

Подсчитав число ближайших соседей у каждой молекулы, определим поверхностную энергию кластера. Для кластера, содержащего $n = 347$ молекул, получаем, что 194 молекулы, входящие в 18 оболочек, имеют менее 12 бли

Таблица III. Положение молекул в кластере, вырезанном из гексагональной кристаллической решетки

| Слой | Квадрат расстояния до центра | Число молекул | Число молекул в кластере |
|------|------------------------------|---------------|--------------------------|
| 0 | 1 | 6 | — |
| 1 | 1 | 6 | 13 |
| 1 | 2 | 6 | 19 |
| 2 | 8/3 | 2 | 21 |
| 0 | 3 | 6 | — |
| 1 | 3 | 12 | 39 |
| 2 | 11/3 | 12 | 51 |
| 0 | 4 | 6 | 57 |
| 1 | 5 | 12 | 69 |
| 2 | 17/3 | 12 | 81 |
| 1 | 6 | 6 | 87 |
| 3 | 19/3 | 6 | 93 |
| 2 | 20/3 | 12 | 105 |
| 0 | 7 | 12 | — |
| 1 | 7 | 12 | 129 |
| 3 | 22/3 | 6 | 135 |
| 3 | 25/3 | 12 | 147 |
| 0 | 9 | 6 | — |
| 1 | 9 | 6 | 159 |
| 2 | 29/3 | 24 | 183 |
| 1 | 10 | 12 | 195 |
| 3 | 31/3 | 12 | 207 |
| 4 | 32/3 | 2 | 209 |
| 1 | 11 | 12 | 221 |
| 3 | 34/3 | 6 | 227 |
| 2 | 35/3 | 12 | — |
| 4 | 35/3 | 12 | 251 |
| 0 | 12 | 6 | 257 |
| 3 | 37/3 | 12 | 269 |
| 0 | 13 | 12 | — |
| 1 | 13 | 12 | 293 |
| 4 | 41/3 | 12 | 305 |
| 3 | 43/3 | 6 | 311 |
| 2 | 44/3 | 12 | — |
| 4 | 44/3 | 12 | 335 |
| 1 | 15 | 12 | 347 |

Отметим еще одну особенность, относящуюся к поверхностной энергии кластера. Ясно, что реальный кластер, имеющий одну из рассматриваемых структур, может содержать небольшое число вакансий или примесных молекул. Это отразится на параметрах индивидуальных молекул, находящихся вблизи них. Соответственно вакансии и примеси могут определять такие параметры кластера, как потенциал ионизации, энергию сродства, резонансную энергию фотонов и т.д. Однако поверхностная энергия определяется большим числом молекул, так что влияние этих факторов на поверхностную энергию кластера невелико.

жайших соседей. В единицах энергии связи димера D поверхностная энергия равна $\epsilon_{\text{пов}} = 394$. Для кластера, состоящего из $n = 257$ молекул, на поверхности (т.е. с незаполненными связями) находятся 164 молекулы, принадлежащие 16 оболочкам. Поверхностная энергия равна $\epsilon_{\text{пов}} = 338$. Аппроксимируя поверхностную энергию стандартным способом, имеем $\epsilon_{\text{пов}} = (8,16 \pm 0,18)n^{2/3}$.

Напишем общее выражение для поверхностной энергии кластера, опираясь на результаты, полученные для трех типов структур. Представим поверхностную энергию кластера в виде

$$\dot{\epsilon}_{\text{пов}} = A\Delta\zeta \cdot n^{2/3}$$

Значения коэффициента A , полученные для кластеров рассматриваемых структур, представлены в табл. IV.

Таблица IV. Значения параметра $A = \epsilon_{\text{пов}} / (\Delta H \cdot n^{2/3})$ для кластеров, вырезанных из разных кристаллических решеток

| Тип решетки | A |
|----------------------------------|-----------------|
| Кубическая гранецентрированная | $1,33 \pm 0,07$ |
| Кубическая объемноцентрированная | $1,33 \pm 0,5$ |
| Гексагональная | $1,36 \pm 0,03$ |
| Среднее | $1,35 \pm 0,02$ |

Суммируя эти результаты, имеем следующее выражение для поверхностной энергии:

$$\epsilon_{\text{пов}} = (1,35 \pm 0,02)\Delta H \cdot n^{2/3}. \quad (5)$$

Эту формулу удобно использовать для кластера или капли, характер взаимодействия молекул которых на поверхности такой же, как и внутри.

Еще одно замечание относится к принципу, по которому собирался кластер. Именно, в него включались молекулы, расстояние которых до центра не превышает некоторую величину. Тем самым закладывалась форма кластера, близкая к сферической. Наличие поверхностного натяжения у кластера оправдывает его сферическую форму, а тем самым и способ его построения. С точки зрения оболочечной структуры кластера такой способ построения кластера обеспечивает его оптимальную энергетiku, соответствующую минимальной поверхностной энергии кластера, содержащего данное число молекул. Это относится к нулевой температуре, когда последовательность заполнения оболочек при присоединении молекул к кластеру определяется энергией связи молекул, так что заполняются те оболочки, у которых энергия связи выше. При конечной температуре во внутренних оболочках образуются дырки, но это не меняет общего характера структуры кластера.

6. Поверхностная энергия капли

Проведенный анализ кластеров с плотной упаковкой показывает, что поверхность кластера имеет сложный рельеф. По мере роста кластера параметры, связанные с отдельными элементами этого рельефа, такие, как энергия связи отдельной молекулы, потенциал ионизации, энергия сродства к электрону и т.д. изменяются нерегулярным образом, испытывая скачки после заполнения соответствующей оболочки. Это не позволяет надежно определить зависимости этих параметров от числа частиц в кластере, можно лишь с некоторой погрешностью определить их средние значения. Наоборот, поверхностная энергия, которая создается всеми молекулами, имеющими выход на поверхность кластера, нечувствительна к рельефу поверхности кластера. Поэтому при определении поверхностной энергии кластера можно рассматривать его как макроскопическую частицу, и наоборот, при анализе макроскопической частицы использовать результаты, полученные для кластера. Основываясь на этом, мы используем ранее полученные результаты для анализа макроскопической капли.

Используя формулу (5) для поверхностной энергии, определим поверхностное натяжение $E_{\text{пов}}$ как отношение поверхностной энергии к площади поверхности кластера. Получим формулу, близкую к (1):

$$E_{\text{пов}} = 0,28\Delta H \cdot N^{2/3}, \quad (6)$$

где ΔH — энергия газификации макроскопической системы, приходящаяся на одну молекулу, N — плотность молекул в этой конденсированной системе, которую мы считаем изотропной. Используем эту формулу для систем с произвольной структурой. Имеем на основании этой формулы для поверхностного натяжения ртути и воды соответственно 0,36 и 0,23 Дж/м². Реальные значения этих величин составляют соответственно 0,48 и 0,07 Дж/м². Общий вывод из этого сравнения и общих соображений состоит в том, что полученные соотношения не подходят для систем, у которых взаимодействие молекул на поверхности отличается от их взаимодействия внутри системы. В частности, представленные формулы не годятся для полярных жидкостей и растворов. Эти результаты можно использовать для систем с сильным взаимодействием атомов и молекул, в которых взаимодействующие частицы в какой-то степени сохраняют свою индивидуальность. В частности, это относится к металлам и окислам. При этом следует рассчитывать на точность, которую мы получили для поверхностного натяжения ртути.

Макроскопические частицы^(f*) небольших размеров обладают высокой

поверхностной энергией. Используем выражение (5) для поверхностной энергии, полученное для кластеров рассмотренных плотной упаковкой, которые содержат n молекул:

$$\epsilon_{\text{пов}} = 1,35\Delta H \cdot n^{2/3}. \quad (7)$$

Введем удельную площадь поверхности частицы S , которая является отношением площади поверхности частицы к ее массе:

$$S = 3/r\rho,$$

где r — радиус частицы, ρ — плотность вещества в ней. Отсюда находим для удельной поверхностной энергии:

$$\epsilon_{\text{пов}} = 0,27(\rho/m_0)^{2/3}\Delta H \cdot S, \quad (8)$$

где m — масса частицы, m_0 — масса отдельной молекулы.

Эту формулу удобно использовать для пористых систем. В частности, представляя аэрогель SiO_2 , в виде совокупности связанных шариков, находим, что его удельная внутренняя энергия равна $\epsilon_{\text{пов}}/S_m = 2\text{кДж/м}^2$ (m — масса отдельной частицы; использовано $\Delta H = 133$ ккал/моль [15]). Отсюда, в частности, следует, что для аэрогеля с типичным значением удельной площади внутренней поверхности $S = 1000$ м²/г удельная внутренняя энергия равна 2 кДж/г. Эта энергия сравнима с удельной энергией пороха (2,5 — 5 кДж/г).

Рассмотрим выделение энергии при объединении двух капель или кластеров. Тогда они образуют новую каплю с меньшей поверхностной энергией. Будем считать, что слияние капель происходит относительно быстро, и избыток энергии тратится на испарение части молекул в капле. Пусть объединяются две капли по n молекул, а испаряется x молекул. Тогда в соответствии с формулой (7) имеем следующее уравнение баланса энергий:

$$2,7\Delta H \cdot n^{2/3} = 1,35\Delta H \cdot (2n - x)^{2/3} + \Delta H \cdot x.$$

Как видно, это уравнение не зависит от энергии связи внутренней молекулы и может быть записано в виде

$$x = 2,7n^{2/3} - 1,35(2n - x)^{2/3}. \quad (9)$$

В табл. V приведены решения этого уравнения. Для сравнения там же даются значения числа молекул $y = 1,35n^{2/3}$, которые могут быть испарены за счет поверхностной энергии одной из капель. Эта энергия, например, выделяется при присоединении капли к плоской поверхности.

Таблица V

| n | 40 | 80 | 100 | 200 | 400 | 800 | 1000 |
|-----|----|----|-----|-----|-----|-----|------|
| x | 8 | 12 | 14 | 22 | 34 | 52 | 60 |
| y | 16 | 25 | 29 | 46 | 73 | 116 | 135 |

7. Термодинамика кластеров с плотной упаковкой

Уточним основное утверждение работы, вытекающее из анализа построенных кластеров, которое состоит в том, что поверхностную энергию кластера с некоторой точностью можно определить как функцию числа частиц в кластере, а для энергии связи присоединяемой молекулы такая зависимость не

имеет смысла. Энергия связи присоединяемой молекулы $\Delta\epsilon_n$ есть производная от полной энергии кластера по числу частиц, так что $\Delta\epsilon_n$ связана с поверхностной энергией. Если проследить, как увеличивается поверхностная энергия кластера по мере присоединения к нему новых молекул (см. рис. 2), можно установить, что каждая присоединенная к кластеру молекула приводит к увеличению поверхностной энергии на величину $\Delta H - \Delta\epsilon_n$. Как видно, производная от поверхностной энергии по числу молекул в кластере не является регулярной функцией числа молекул. Поэтому в тех задачах, где существенна полная энергия кластера (например, выделение энергии при объединении двух кластеров), кластер можно рассматривать как макроскопическую частицу. В тех задачах, где существенна производная от поверхностной энергии, макроскопические подходы неприемлемы. Причина отличия кластера от макроскопической частицы состоит в том, что в самом способе построения кластера заложена кристаллическая структура. Поэтому энергия связи присоединяемой молекулы может принимать определенные дискретные значения, причем это относится к кластерам любых размеров. Однако эти утверждения относятся к нулевой температуре. Очевидно, тепловое движение молекул может изменить эту ситуацию.

Сначала выясним, как изменится структура кластера в результате теплового возбуждения. Даже при низких температурах энергия возбуждения кластера достаточно велика. Действительно, будем считать колебания молекул в кластере классическими. Тогда на колебательных степенях свободы кластера, содержащего n молекул, сосредоточена энергия $3(n-2)T/2$, которая существенно превышает энергию связи отдельной молекулы (T — температура, выраженная в энергетических единицах). Эта энергия может быть использована для

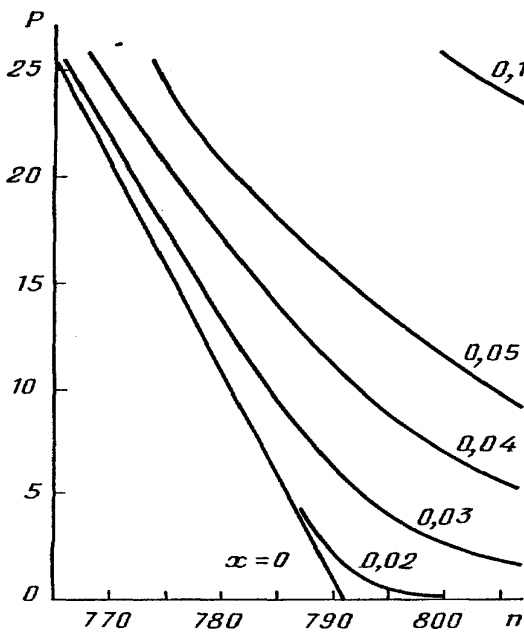


Рис. 4. Число вакансий на поверхностных оболочках кластера со структурой гранцентрированной кубической решетки в зависимости от числа молекул в кластере (указаны значения параметра $x = T/\Delta H$)

образования вакансий в кластере и перехода молекул из заполненных оболочек кластера на более далекие незаполненные оболочки.

Вакансии в основном возникают на поверхности кластера, откуда молекулы переходят на внешние незаполненные оболочки кластера. Этот эффект нарушает рассмотренную ранее замкнутую структуру кластера, когда последовательно заполняется одна из оболочек кластера, и после ее заполнения идет застройка следующей оболочки. Температурный эффект делает кластер "дырявым", так что он имеет несколько незаполненных оболочек с разными энергиями связи молекул. Этот эффект тем сильнее, чем больше кластер. На рис. 4 приводится число вакансий на поверхностных оболочках кластера, содержащего число молекул, близкое к 791, и имеющего структуру гранцентрированной решетки. Поверхностными оболочками рассматриваемого кластера с числом молекул в районе 791 мы называем оболоч-

ки 017, 345 и 046, где энергия связи молекул равна $6D$. Полное число молекул на этих оболочках равно 96. При низких температурах ($x = T/\Delta H \rightarrow 0$) по мере добавления новых молекул к кластеру с числом молекул $n < 791$ они занимают свободные места на поверхностных оболочках, и при $n = 791$ поверхностные оболочки полностью заполнены, а внешние оболочки полностью пусты. По мере увеличения температуры внешние оболочки начинают заполняться еще до того, как заполнились поверхностные оболочки. Поэтому на поверхностных оболочках имеются дырки и при $n > 791$. Их тем больше, чем выше температура.

Среди внешних оболочек рассматриваемого кластера с числом молекул, близким к 791, наиболее существенны оболочки 336, 127 и 225 с энергией связи молекул на них $5D$ и полным числом молекул, которые могут находиться на этих оболочках, равным 96. Эти оболочки заполняются наиболее эффективно. На рис. 5 представлена заселенность этих внешних оболочек в зависимости от числа молекул в кластере при разных температурах.

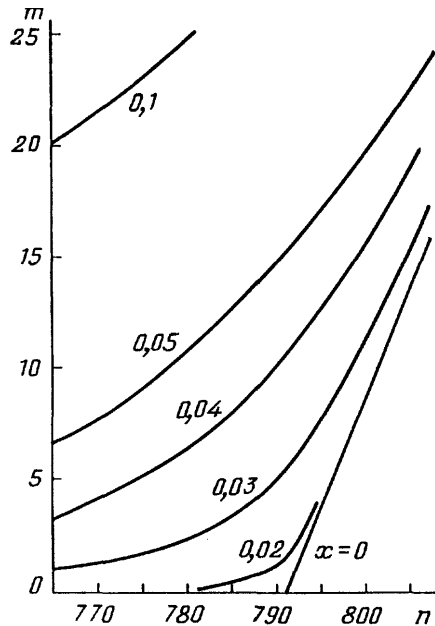


Рис. 5. Число молекул на внешних оболочках кластера, где энергия связи молекулы равна $5D$, при разных температурах (указаны значения параметра $x = T/\Delta H$)

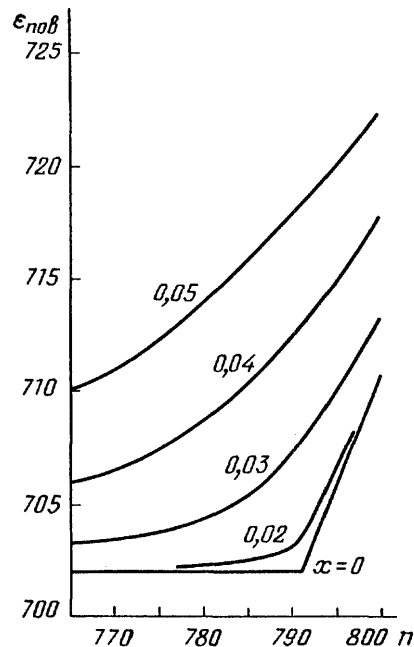


Рис. 6. Поверхностная энергия рассматриваемого кластера как функция числа частиц в нем при разных температурах (указаны значения параметра $x = T/\Delta H$)

Рассматриваемый температурный эффект приводит к росту поверхностной энергии кластера (рис. 6) и к сглаживанию энергетических параметров кластера как функции числа молекул в нем. Действительно, при низких температурах по мере заполнения одной оболочки и начале заполнения другой энергия связи присоединяемой молекулы испытывает скачок. По мере повышения температуры новая оболочка начинает заполняться до того, как полностью заполнилась предыдущая оболочка, что делает изменение энергии связи молекулы более плавным.

Остановимся еще на одном параметре рассматриваемого кластера. Распределение кластеров по оболочкам отвечает случаю Ферми—Дирака, так

что параметром кластера является химический потенциал μ_n , который определяется из соотношения

$$\sum_k n_k [1 + \exp(\Delta\epsilon_k - \mu_n)/T]^{-1} = n, \quad (10)$$

где n_k — число состояний в k -й оболочке, $\Delta\epsilon_k$ — энергия связи молекулы в этой оболочке при наличии n молекул в кластере. При заполнении оболочки и переходе к новой оболочке химический потенциал меняется от энергии связи молекулы в заполняемой оболочке к энергии связи в новой оболочке. Этот переход тем плавнее, чем выше температура (рис. 7).

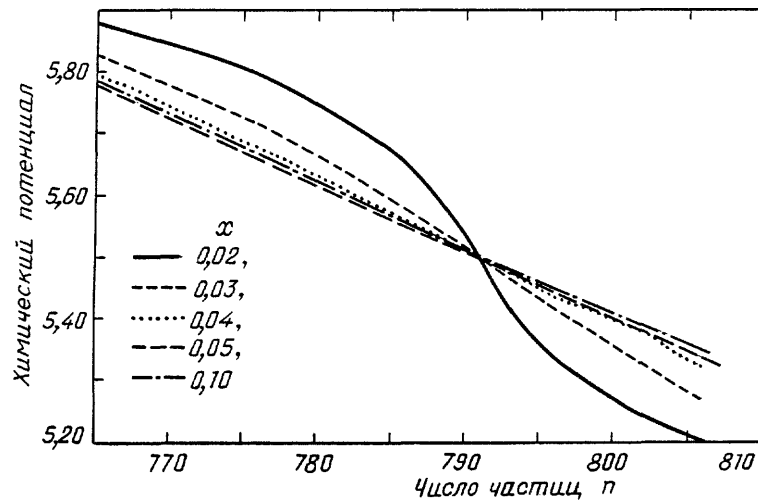


Рис. 7. Химический потенциал кластера как функция числа частиц в нем, выраженный в единицах D . Указаны значения параметра $x = T/\Delta H$

8. Кластерная модель конденсации

Зависимость поверхностной энергии от числа молекул в кластере, которая имеет ступенчатый характер при малых температурах и сглаживается с повышением температуры — отражается на характере процессов, связанных с прилипанием молекул к кластеру и испарением молекул, принадлежащих кластеру. Рассмотрим вкратце один из таких процессов, отвечающих конденсации молекул в перенасыщенном паре, которая протекает через образование и рост зародышей, причем зародышами являются кластеры. Наша цель — понять, как параметры кластеров влияют на скорость конденсации.

Набросаем общую картину теории рассматриваемой конденсации, считая, что рост и распад зародышей связан с присоединением молекул к кластеру и испарением молекул. Рассматриваем кинетический режим, когда длина свободного пробега молекул велика по сравнению с размером кластера. Время испарения молекул из кластера зададим в виде $\tau_0 \exp(\Delta\epsilon_n/T)$, где $\Delta\epsilon_n$ — энергия связи n -й молекулы в кластере, частота захвата свободных молекул кластером равна $j\sigma_n$, где σ_n — сечение захвата молекул кластером, которое пропорционально сечению кластера; поток падающих молекул равен

$$j = N(T/2\pi m)^{1/2},$$

где N — плотность молекул в газовой фазе, m — масса молекулы. Введем

давление насыщенного пара $P_H(T)$ таким образом, что при отвечающей ему плотности молекул для кластеров больших размеров времена испарения и захвата молекулы кластеров равны. Степень пересыщения газа или пара (p — давление газа) равно:

$$S = p/P_H = j\sigma_n \eta_0 \exp(-\Delta H/T). \quad (11)$$

Напишем кинетическое уравнение для плотности кластеров N_n , содержащих n молекул. Имеем:

$$\begin{aligned} dN_n/dt = & -N_n \exp(-\Delta \epsilon_n/T)/\tau_0 + \\ & + N_{n-1} j\sigma_{n-1} + N_{n+1} \exp(-\Delta \epsilon_{n+1}/T)/\tau_0 - N_n j\sigma_n, \end{aligned} \quad (12)$$

где σ_n — сечение захвата молекулы кластером, содержащим n молекул. Далее мы сосредоточим внимание на принципиальных элементах процесса и поэтому будем пренебрегать зависимостью параметров τ_0 и $\Delta \epsilon_n$ от n . Уравнение (12) имеет стационарное решение.

$$N_{n-1}/N_n = 1/S \exp [-(\Delta H - \Delta \epsilon_n)/T]. \quad (13)$$

Исходя из уравнения (13) проанализируем классическую теорию конденсации, где энергия связи молекулы $\Delta \epsilon_n$ является монотонной функцией числа частиц в кластере. Используя для энергии связи n -й молекулы кластера выражение типа (4), имеем с учетом (5):

$$\Delta \epsilon_n = \Delta H - 2A\Delta H \cdot n^{-1/3}/3.$$

Соотношение (12) принимает вид:

$$N_{n-1}/N_n = (1/S) \exp(2A\Delta H/3n^{1/3}T).$$

Отсюда находим критическое число молекул в кластере

$$n_{кр} = (2A\Delta C / 3T \ln S)^3, \quad (14)$$

отвечающее минимальной заселенности. Кластеры меньших размеров будут испаряться, кластеры больших размеров будут расти.

Для определения скорости конденсации необходимо решить систему уравнений (12). Задача упрощается благодаря тому, что при каждом переходе число молекул в кластере меняется на единицу. Поскольку значения n , определяющие скорость процесса, велики, то, рассматривая n как непрерывный параметр, можно свести систему уравнений (12) к уравнению Фоккера—Планка:

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n}(a_n N_n) + \frac{\partial^2}{\partial n^2}(b_n N_n), \quad (15)$$

где

$$a_n = \exp(-\Delta \epsilon_n/T) \{S \exp[(\Delta \epsilon_n - \Delta H)/T] - 1\} / \tau_0,$$

$$b_n = \exp(-\Delta \epsilon_n/T) \{S \exp[(\Delta \epsilon_n - \Delta H)/T] + 1\} / 2\tau_0.$$

В случае классической теории конденсации имеем, что при $n = n_{кр}$ величина $a_n = 0$. Время конденсации при достижении критических параметров опреде-

ляется величиной $b(n_{кр}) = \exp(-\Delta\varepsilon_n/T)/\tau_0$, причем оно в основном тратится на преодоление области Δn , определяемой из соотношения

$$\frac{1}{T} \frac{d\Delta\varepsilon_n}{dn} \Delta n \sim 1. \quad (16)$$

Тем самым время конденсации после достижения критических параметров по порядку величины составляет $\tau \Delta n^2$, где $\tau = \tau_0 \exp(\Delta\varepsilon_n/T)$ — время испарения молекулы из кластера критического размера.

Теперь на основе полученных соотношений представим общую картину процесса конденсации с учетом свойств реальных кластеров. При этом существенно, что энергия связи молекул с кластером является немонотонной функцией числа молекул в кластере, причем эта немонотонность сохраняется с повышением температуры. Отсюда следует, что распределение кластеров по размерам в процессе конденсации имеет следующий вид. Максимальная заселенность отвечает кластерам с частичным заполнением замкнутой оболочки, для которых энергия связи присоединяемой молекулы равна ΔH или близка к этой величине. При низких температурах таким образом выделяются кластеры с застраиваемой замкнутой оболочкой, повышение температуры сглаживает этот эффект, но сохраняет его. Функция распределения кластеров по числу молекул в них имеет резкие провалы, соответствующие застройке незамкнутых оболочек. Это существенно сказывается на характере конденсации, которая резко замедляется при застройке незамкнутых оболочек кластера.

Для демонстрации этого факта на рис. 8 приводится зависимость энергии связи присоединяемой к кластеру молекулы $\Delta\varepsilon_n$ от числа частиц в нем в области застройки замкнутой оболочки с $n = 791$. Как видно, эти зависимости не соответствуют усреднению энергии связи, заложенному в классическую теорию конденсации. Для значений параметра $x = \Delta\varepsilon_n/T = 0,02$ — $0,05$, представляющих интерес для конденсации, изменение фактора $\Delta\varepsilon_n/T$ при застройке оболочки составляет несколько единиц, что отвечает изменению заселен-

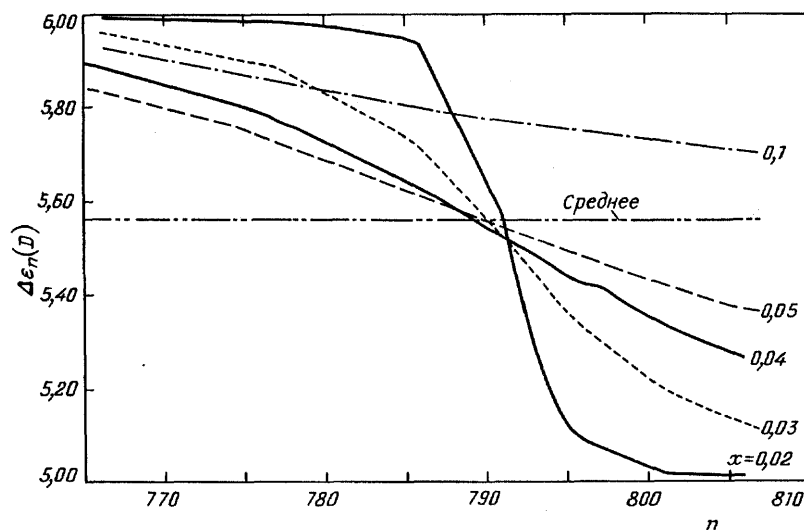


Рис. 8. Энергия связи присоединяемой к кластеру молекулы как функция числа частиц в нем, выраженная в единицах D . Указаны значения параметра $x = T/\Delta H$. Пунктирная линия характеризует среднее значение энергии связи в соответствии с формулой (5)

ностей кластеров на порядки величины. Тем самым функция распределения кластеров по числу молекул в нем является существенно немонотонной. Отметим, что эти выводы следуют из анализа относительно больших кластеров, т.е. они справедливы для разных режимов конденсации.

Как результат немонотонной зависимости энергии связи присоединяемой к кластеру молекулы от числа молекул в нем картина конденсации становится сложнее, чем в классическом случае. При этом кластерная теория может быть построена на уравнении Фоккера—Планка (15), но с учетом реальных значений $\Delta\epsilon_n$. Как видно, в этом случае время конденсации будет определяться прохождением оболочек с наименьшими значениями энергии связи молекул $\Delta\epsilon_n$. Таких оболочек может быть много, причем температурные эффекты способны лишь частично сгладить ступенчатый характер зависимости $\Delta\epsilon_n$ от n , но не изменить его. Тем самым классическая теория конденсации оказывается непригодной, а справедливость упрощенных вариантов кластерной теории конденсации может быть проверена путем численных расчетов с учетом уравнения Фоккера—Планка (15) и реальных зависимостей энергии присоединения молекулы к кластеру от числа молекул в нем и температуры.

9. Заключение

Анализ кластеров, вырезанных из гранецентрированной, объемноцентрированной и гексагональной кристаллических решеток около некоторого центра, позволяет сформулировать ряд утверждений, относящихся к физике кластера. При низких температурах кластер, содержащий десятки и сотни молекул, нельзя считать макроскопической системой, ибо ряд параметров кластера нельзя определить как монотонную функцию числа частиц в нем. Это относится, в частности, к энергии связи присоединяемой к кластеру молекулы, которая зависит от структуры кластера-оболочки, в которой она находится, и оболочек, которые заполнены. Энергия связи молекулы в кластере испытывает скачки по мере роста кластера — заполнения одной оболочки и создания следующей. Такой же скачкообразный вид следует ожидать от других параметров кластера, связанных с поведением одной молекулы — потенциала ионизации, энергии сродства, энергии электронного возбуждения и т.д.

Поверхностная энергия кластера создается заметной или большей частью молекул кластера. Эта величина нечувствительна к рельефу поверхности кластера — структуре его оболочек. Поэтому для поверхностной энергии кластер, содержащий десятки и более молекул, является макроскопической частицей. Для него может быть использовано такое понятие, как поверхностное натяжение.

В заключение отметим, что используемый метод построения кластера путем вырезания его из кристаллической решетки может быть применен к решеткам разной симметрии и удобен при анализе разных свойств кластеров и процессов с их участием.

ПРИМЕЧАНИЕ

⁽¹⁾ Как видно, термины кластер, капля, макроскопическая частица для систем, состоящих из десятков и более молекул, имеют одинаковый смысл при рассмотрении поверхностной энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Physics and Chemistry of Small Clusters/Eds. P. Jena, B.K. Rao, S.N. Hanna. — New York: Plenum Press, 1987.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М.//УФН. 1989. Т. 159. С. 45.

3. Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure/Ed. J.P. Mayer. — Amsterdam: Elsevier, 1989.
4. The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters/Ed. G. Scoles. — Amsterdam: Elsevier, 1990.
5. *Smirnov B.M.* Cluster Ions and van der Waals Molecules. — London: Gordon and Breach, 1991.
6. *Knight W.D., de Heer W., Sounders W.A.*//Zs. Phys. 1986. Bd. 3D. S. 109.
7. *Bjomholm S., Borggreen J., Echt O. et al.*//Proc. 5th Intern. Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters. — Konstanz, 1990. — P.O. 003.
8. *Gohlich H., Lange T., Bergmann T., Martin T.P.*//Ibidem. — P.M.076.
9. *Harris LA. et al.*//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P. 316.
10. *Ненійко С.А.* физические свойства малых металлических частиц. — Киев: Наукова Думка, 1985.
- [11] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Физматгиз, 1963.
12. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. — М.: Физматгиз, 1963.
13. *Банн Ч.* Кристаллы. М.: Мир, 1979.
14. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. — М.: Мир, 1970.
15. *Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968.
16. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. — Наука, 1975.

Статья поступила 5.06.91 г.,
после доработки 24.07.91 г.