

**СИСТЕМЫ АТОМОВ С КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИМ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

*Б.М. Смирнов*

(Институт высоких температур РАН, Москва)

**СОДЕРЖАНИЕ**

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 1. | Введение .....  | 97  |
| 2. | Газовые системы .....   | 99  |
|    | 2.1. Потенциал взаимодействия атомов. 2.2. Сечение столкновения атомов. 2.3. Модифицированная модель твердых сфер. 2.4. Параметры газа с короткодействующим взаимодействием атомов. |     |
| 3. | Конденсированные системы атомов. .....  | 109 |
|    | 3.1. Параметры и структура кристаллов. 3.2. Поверхностная энергия конденсированной системы. 3.3. Коэффициент поверхностного натяжения жидкостей.                                    |     |
| 4. | Большие кластеры .....  | 120 |
|    | 4.1. Структура больших кластеров. 4.2. Структура больших кластеров с плотной упаковкой. 4.3. Кластер сленнард-джонсовским взаимодействием. 4.4. Поверхностная энергия кластеров.    |     |
| 5. | Пористые системы .....  | 136 |
|    | 5.1. Поверхностная энергия разреженных пористых систем. 5.2. Пузыри и фазовый переход твердое тело — жидкость.  |     |
| 6. | Заключение .....  | 142 |
|    | Приложение. Сечение рассеяния в резко изменяющемся потенциале .....   | 144 |
|    | Примечания .....  | 148 |
|    | Список литературы .....   | 148 |

**1. Введение**

Короткодействующим взаимодействием атомов и молекул считается взаимодействие, которое реализуется в небольшой области расстояний между ними. В связанной системе многих атомов и молекул короткодействующее взаимодействие имеет место только между атомами, которые являются ближайшими соседями. Обычно короткодействующее взаимодействие осуществляется между газовыми атомами и молекулами. Например, атомы инертного газа имеют замкнутую электронную оболочку, так что обменное взаимодействие двух атомов, отвечающее перекрытию электронных оболочек, приводит к резкому отталкиванию. Притяжение на больших расстояниях между ядрами осуществляется за счет слабых дисперсионных сил. Таким образом, потенциал

взаимодействия между двумя атомами характеризуется резким отталкиванием при сближении атомов и неглубокой ямой на расстоянии, сравнимом с размерами атомов. Называя такое взаимодействие короткодействующим, мы считаем, что в области притяжения потенциал взаимодействия характеризуется узкой ямой и отсутствием дальнодействующего взаимодействия.

Такой вид потенциала взаимодействия отражается на разных свойствах системы атомов. Рассматриваемая система атомов хорошо описывается моделями, в которых атомы заменяются шарами. Тогда свойства газов, определяемые столкновением атомов (например, транспортные коэффициенты), могут быть проанализированы с использованием для сталкивающихся атомов модели твердых шаров или твердых сфер [1—3]. При анализе свойств связанной системы атомов (многоатомных молекул, кластеров, конденсированного состояния) атомы удобно моделировать шарами, учитывая только взаимодействие между ближайшими соседями. В этом случае короткодействующее взаимодействие соответствует парному взаимодействию атомов в конденсированной системе.

Отметим еще одну особенность конденсированной системы атомов с рассматриваемым взаимодействием. Из-за отсутствия дальнодействующего взаимодействия в такой системе не возникает напряжений. Кроме того, в силу малой глубины ямы в потенциале взаимодействия, взаимодействие двух соседних атомов не зависит от взаимодействия этих атомов с другими. Это означает, что вакансии в системе не влияют на взаимодействие атомов, граничащих с вакансиями, а следовательно, вакансии не взаимодействуют, пока не имеют общих границ. Все это подчеркивает простоту и удобство рассматриваемой модели.

Таким образом, при анализе свойств системы атомов с короткодействующим взаимодействием эти атомы удобно описывать моделями шаров. Накопленный в этом отношении опыт сводится к следующему. Во-первых, короткодействующее взаимодействие атомов относится к реальным системам — взаимодействию атомов инертных газов и газовых молекул. Для этих случаев модели шаров могут быть модифицированы с учетом малого параметра, который обусловлен либо резкостью отталкивательного потенциала, либо малостью глубины и ширины ямы в потенциале взаимодействия двух атомов. Тем самым рассматриваемые модели способны описать реальные системы атомов. Во-вторых, результаты моделей шаров относительно просты. Это позволяет использовать их для оценки свойств более сложных систем.

В данном обзоре проведен анализ свойств систем, состоящих из атомов с короткодействующим взаимодействием и рассмотрен ряд моделей, описывающих эти системы. На основе этих моделей проанализированы свойства разных систем атомов.

## 2. Газовые системы

**2.1. Потенциал взаимодействия атомов.** При анализе газовых систем, состоящих из атомов с короткодействующим взаимодействием, в первую очередь представляют интерес процессы столкновения двух атомов. При рассмотрении этих процессов будем считать, что при столкновении атомы ведут себя как классические частицы. Это справедливо, например, при расчете коэффициентов переноса в любом инертном или молекулярном газе, находящемся при нормальных условиях (т.е. давление равно 1 атм и температура  $T = 273$  К).

Параметры газовой системы определяются потенциалом взаимодействия его атомов. На рис. 1 представлен вид потенциала взаимодействия двух атомов. Особенности потенциала взаимодействия при короткодействующем взаимодействии атомов связаны с малой глубиной ямы и резком изменении потенциала с расстоянием между ядрами в отталкивательной части потенциала. Поскольку далее мы ориентируемся на инертные газы как реальный случай, отвечающий короткодействующему взаимодействию атомов, в табл. I—III приводятся параметры молекул, составленной из двух атомов инертного газа [4—14]. Как видно, глубина ямы мала по сравнению с характерной атомной энергией ( $me^4/\hbar^2 = 27,2$  эВ) или с характерными энергиями диссоциации стабильных молекул, а равновесное расстояние велико по сравнению с характерным атомным размером ( $\hbar^2/me^2 = 0,53 \cdot 10^{-8}$  см). Точность представленных параметров лучше 10 % для энергии связи и 3 % для равновесного расстояния между ядрами.

В табл. III приводятся значения логарифмической производной в отталкивательной области потенциала

$$n = \frac{d \ln U(R)}{d \ln R}, \quad (1)$$

где  $U(R)$  — потенциал взаимодействия при расстоянии  $R$  между ядрами. Эта величина дается при энергии, где потенциал взаимодействия равен 0,3 эВ, что значительно превосходит глубину ямы в потенциале взаимодействия рассматриваемых атомов. Представленные значения получены на основе данных Леонаса [14]. Как видно,  $n \gg 1$ . Это можно установить из общих соображений. Основная зависимость в потенциале обменного взаимодействия — экспоненциальная зависи-

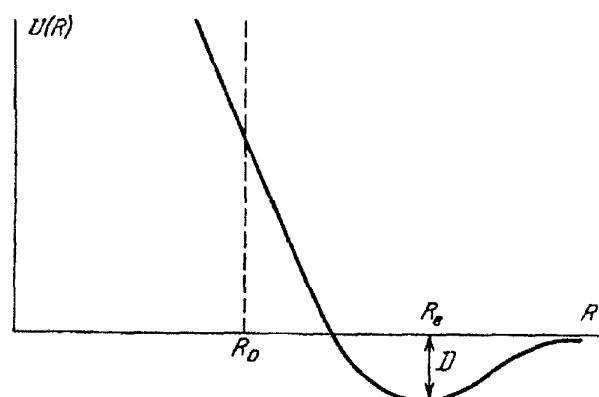


Рис. 1. Потенциал взаимодействия двух атомов. Пунктир — модельный потенциал взаимодействия, отвечающий модели твердых сфер

Таблица I. Расстояние между ядрами  $R_e$  (Å), соответствующее минимуму потенциала взаимодействия [4–12]

| Взаимодействующие атомы | He   | Ne   | Ar   | Kr   | Xe   |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| He                      | 2,97 | 3,2  | 3,5  | 3,8  | 4,1  |
| Ne                      | —    | 3,09 | 3,5  | 3,7  | 3,8  |
| Ar                      | —    | —    | 3,76 | 3,9  | 4,1  |
| Kr                      | —    | —    | —    | 4,01 | 4,3  |
| Xe                      | —    | —    | —    | —    | 4,36 |

Таблица II. Глубина ямы в потенциале взаимодействия атомов  $D_0$  (мэВ) [4–12]

| Взаимодействующие атомы | He   | Ne  | Ar   | Kr   | Xe  |
|-------------------------|------|-----|------|------|-----|
| He                      | 0,93 | 1,6 | 1,8  | 2,5  | 2,5 |
| Ne                      | —    | 3,7 | 6,0  | 6,0  | 6,1 |
| Ar                      | —    | —   | 12,2 | 15   | 15  |
| Kr                      | —    | —   | —    | 17,2 | 19  |
| Xe                      | —    | —   | —    | —    | 24  |

Таблица III. Значения параметра  $n$  в формуле (1) при потенциале отталкивания, равном 0,3 эВ (данные Леонаса [14]). В скобках указаны расстояния между ядрами для этого потенциала в 0,1 нм

| Взаимодействующие атомы | He             | Ne             | Ar             | Kr             | Xe             |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| He                      | 5,86<br>(1,58) | 5,61<br>(1,87) | 5,15<br>(2,31) | 5,52<br>(2,48) | 5,2<br>(2,50)  |
| Ne                      | —              | 7,65<br>(2,07) | 6,58<br>(2,42) | 7,65<br>(2,59) | 6,76<br>(2,64) |
| Ar                      | —              | —              | 6,06<br>(2,85) | 6,92<br>(3,16) | 5,9<br>(3,44)  |
| Kr                      | —              | —              | —              | 7,7<br>(2,99)  | 7,1<br>(3,08)  |
| Xe                      | —              | —              | —              | —              | 6,35<br>(3,18) |

мость для двух одинаковых атомов при больших расстояниях между ядрами — пропорциональна  $\psi^4(R/2)$  [15–17], где  $\psi(r)$  — волновая функция валентного электрона при расстоянии  $r$  от ядра. Тем самым

$$U(R) \exp(-\gamma R), \quad (2)$$

причем в атомных единицах параметр  $\gamma$  равен  $(2J)^{1/2}$ , где  $J$  — потенциал ионизации атома. Поскольку  $\gamma \sim 1$ , а характерное расстояние между ядрами, выраженное в атомных единицах, значительно больше единицы, то логарифмическая производная относительно велика. Это следует из соображения, что в рассматриваемой области потенциал обменного взаимодействия много меньше характерной атомной энергии. Таким образом, показатель в экспоненте относительно велик. В табл. IV представлены значения параметра  $2\gamma R_e$ , где  $R_e$  — равновесное расстояние между ядрами в молекуле, состоящей из одинаковых атомов, при потенциале отталкивательного взаимодействия 0,3 эВ.

Таблица IV. Значения показателя экспоненты в потенциале обменного взаимодействия, соответствующем потенциалу отталкивания 0,3 эВ для двух одинаковых атомов

|               | He   | Ne  | Ar   | Kr   | Xe   |
|---------------|------|-----|------|------|------|
| $2\gamma R_e$ | 18,0 | 9,8 | 11,5 | 11,5 | 11,3 |

**2.2. Сечение столкновения атомов.** Явления переноса в газах управляются столкновениями атомов, причем отвечающие им сечения связаны с отталкивательной частью потенциала взаимодействия. Поскольку в этой области потенциал резко изменяется с расстоянием, в нулевом приближении его можно заменить бесконечной стенкой (см. рис. 1). Соответствующая модель рассеяния атомов носит название модели твердой сферы [1—3]. В этой модели относительное движение атомов свободное при расстоянии между ядрами  $R > R_0$ , где  $R_0$  — радиус твердой сферы. При  $R = R_0$  происходит отражение сфер (рис. 2).

Определим дифференциальное сечение рассеяния атомов в модели твердой сферы. Как следует из рис. 2, прицельный параметр столкновения  $\rho$  связан с углом рассеяния  $\vartheta$  соотношением  $\rho = R_0 \cos(\vartheta/2)$ . Соответственно дифференциальное сечение рассеяния равно

$$d\sigma = 2\pi\rho d\rho = \frac{\pi R_0^2}{2} d \cos \vartheta. \quad (3)$$

Как видно, дифференциальное сечение рассеяния не зависит от угла рассеяния. Формула (3) позволяет найти интегральные сечения рассеяния на большой угол, через которые выражаются кинетические коэффициенты переноса. Транспортное или диффузионное сечение рассеяния равно

$$\sigma^{(1)} = \int (1 - \cos \vartheta) d\sigma = \pi R_0^2. \quad (4)$$

Сечение рассеяния, входящее в выражения для коэффициентов теплопроводности и вязкости газа, равно

$$\sigma^{(2)} = \int (1 - \cos^2 \vartheta) d\sigma = 2\pi R_0^2/3. \quad (5)$$

В рамках модели твердых сфер интегральные сечения столкновения не зависят от скорости сталкивающихся частиц. Таким образом, особенность модели твердых сфер связана с тем, что дифференциальное сечение рассеяния частиц в этой

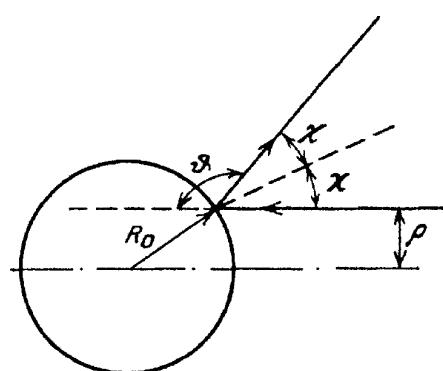


Рис. 2. Рассеяние атомов в рамках модели твердых сфер. Сплошная линия со стрелками — траектория движения атомов в системе центра инерции.  $R_0$  — радиус твердой сферы,  $\rho$  — прицельный параметр столкновения,  $\vartheta$  — угол рассеяния

модели не зависит ни от угла рассеяния, ни от скорости частиц, а интегральные сечения рассеяния на зависят от скорости частиц.

Сечения рассеяния позволяют определить кинетические коэффициенты переноса в газах. Представим выражения наиболее употребительных коэффициентов переноса — коэффициента диффузии  $D$ , коэффициента теплопроводности  $\alpha$  и коэффициента вязкости  $\eta$  в приближении Чепмена — Энскога. Неточность этого приближения значительно ниже ошибок, обусловленных неопределенностью в потенциале взаимодействия реальных атомов. Поэтому погрешности приближения Чепмена — Энскога обсуждать не будем. Имеем [2, 3]

$$D = 3(\pi T)^{1/2}/8N\sigma_1(2\mu)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\alpha = 25(\pi T)^{1/2}/32M^{1/2}\sigma_2, \quad (7)$$

$$\eta = 5(\pi TM)^{1/2}/24\sigma_2; \quad (8)$$

здесь  $T$  — температура газа,  $N$  — плотность атомов газа,  $M$  — масса атома газа,  $\mu$  — приведенная масса диффундирующего атома и атома газа (в случае само-диффузии  $\mu = M/2$ ). Отметим, что здесь и далее температура выражается в энергетических единицах, так что постоянная Больцмана опускается. Для усредненных сечений  $\sigma_1, \sigma_2$  используются следующие формулы усреднения по максвелловскому распределению атомов по скоростям ( $i = 1, 2$ ):

$$\sigma_i = \frac{1}{2} \int x^2 e^{-x} \sigma^{(i)}(x) dx, \quad (9)$$

где  $x = \mu v^2/2T$  — безразмерная энергия, а интегральные сечения  $\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}$  используют следующий способ интегрирования по углам (в соответствии с формулами (4), (5)):

$$\sigma^{(1)} = \int (1 - \cos \vartheta) d\sigma, \quad (10)$$

$$\sigma^{(2)} = \int (1 - \cos^2 \vartheta) d\sigma. \quad (11)$$

Для модели твердой сферы интегральные сечения рассеяния даются формулами (4), (5)  $\sigma^{(1)} = \pi R_0^2$ ,  $\sigma^{(2)} = 2\pi R_0^2/3$ . Поскольку эти сечения не зависят от скорости столкновения, имеем для усредненных сечений, входящих в выражение для кинетических коэффициентов:

$$\sigma_1 = \pi R_0^2, \sigma_2 = 2\pi R_0^2/3. \quad (12)$$

Тем самым, заменив потенциал взаимодействия атомов потенциалом типа бесконечно крутой стенки (см. рис. 1), можно определить коэффициенты переноса в газе.

**2.3. Модифицированная модель твердых сфер.** При использовании модели твердой сферы возникает вопрос, как выбрать ее радиус. Очевидно, если исходить из реального потенциала взаимодействия, он отвечает соотношению

$$U(R_0) = a\epsilon,$$

где  $\epsilon$  — энергия столкновения в системе центра инерции и числовой параметр  $a \sim 1$ . Заметим, что для резко изменяющегося отталкивателяного потенциала взаимодействия зависимость выбранного радиуса взаимодействия  $R_0$  от параметра  $a$  слабая. Изменение этого параметра в  $k$  раз приводит к относительному изменению радиуса взаимодействия на величину  $\ln k/n$ , где  $n$  дается формулой (1). Отсюда следует, что для резко изменяющегося потенциала взаимодействия, которому соответствует  $n \gg 1$ , это изменение относительно мало.

Учитывая это, можно построить теорию возмущений, выбрав в качестве нулевого приближения модель твердой сферы с радиусом взаимодействия, определяемым формулой (13) с  $a=1$ , а в качестве малого параметра  $1/n$ . Если в построенной таким способом теории возмущений ограничиться двумя членами разложения, мы придем к так называемой модифицированной модели твердых сфер [16]. Модифицированная модель сохраняет простоту модели твердых сфер. Она имеет ту же форму выражений, но с четко определенным значением коэффициента  $a$  в формуле (13) для каждого интегрального сечения.

Очевидно, в рамках модифицированной модели твердых сфер дифференциальное сечение рассеяния (3) сохраняет свою форму, но радиус взаимодействия  $R_0$  теперь имеет вид  $R_0 + (F(\vartheta)/n)$ , где первое слагаемое не зависит от угла рассеяния  $\vartheta$ . Соответственно интегральные сечения в рамках модифицированной модели твердых сфер имеют ту же форму, что и в модели твердых сфер, причем радиус взаимодействия для этих сечений определяется формулой (13) с численным значением коэффициента  $a$ , своим для каждого типа сечения.

В приложении проводится вычисление угла рассеяния и интегральных сечений рассеяния для модифицированной модели твердых сфер. Хотя этот вывод приводился ранее (см. [16, 18]), представляется целесообразным повторить его здесь для полноты картины. При этом выражения для интегральных сечений в рамках модифицированной модели твердых сфер имеют вид [19–21]

$$\sigma^{(1)} = \int (1 - \cos \vartheta) d\sigma = \pi R_1^2, \quad U(R_1) = 0,89\epsilon, \quad (14)$$

$$\sigma^{(2)} = \int (1 - \cos^2 \vartheta) d\sigma = 2\pi R_2^2/3, \quad U(R_2) = 0,23\epsilon, \quad (15)$$

$$\sigma_1 = \pi r_1^2, \quad U(r_1) = 2,25T, \quad (16)$$

$$\sigma_2 = 2\pi r_2^2/3, \quad U(r_2) = 0,83T; \quad (17)$$

здесь  $\epsilon$  — энергия столкновения атомов в системе центра инерции,  $T$  — температура газа, сечения  $\sigma_1(T)$ ,  $\sigma_2(T)$  входят в выражения (6) — (8) для кинетических коэффициентов. При этом использованное предположение, согласно которому усредненные сечения (9) определяются отталкивателной частью потенциала взаимодействия, отвечает выполнению критерия

$$D \ll 2T,$$

где  $D$  — глубина ямы в потенциале притяжения атомов.

Отметим, что в рамках модифицированной модели твердых сфер несущественна конкретная форма отталкивателяного потенциала. Использование логарифмической производной от потенциала взаимодействия означает, что реально мы вводим экспоненциальную зависимость потенциала взаимодействия от расстояния между атомами, считая при этом, что область расстояний, в которой потенциал взаимодействия сравним с энергией сталкивающихся атомов, относительно невелика. А поскольку именно в этой области взаимодействия и, соответственно, расстояний между атомами формируется изменение траектории сталкивающихся атомов, то конкретная форма потенциала взаимодействия вдали от этой области несущественна.

Рассмотрим вопрос о вкладе в сечение отброшенных членов, т.е. о точности модифицированной модели твердых сфер. Для этого сравним результаты точного расчета сечения рассеяния в потенциале  $U(R) = CR^{-n}$  [3, 22–25] с формулами (13)–(16), отвечающими модифицированной модели твердых сфер. Заметим, что для рассматриваемого потенциала зависимость сечения от энергии атомов (или температуры газа для усредненных сечений) имеет вид  $\sigma \sim \epsilon^{-2/n}$ , причем эта зависимость соответствует и модифицированной модели твердых сфер. Поэтому отношение сечений (точного и приближенного) не зависит от энергии столкновения. Отношения сечений представлены в табл. V, причем для модифицированной модели твердых сфер используется индекс "ас" (асимптотический), для результатов точного расчета индекс "точ". Как видно, в случае столкновения атомов инертных газов в области энергий, соответствующей данным табл. III, модифицированная модель твердых сфер обеспечивает точность примерно 5 %. При этом сечения, усредненные по максвелловскому распределению атомов по энергиям, имеют ту же точность.

Таблица V. Отношение сечений упругого рассеяния для потенциала взаимодействия атомов  $U(R) = CR^{-n}$ , подсчитанных в рамках модифицированной модели твердых сфер (формулы (14)–(17)) к точным значениям [3, 22–25]

|  | $n = 4$ | 6     | 8     | 10    | 12    | 14    |
|--|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\sigma_{\text{ас}}^{(1)}/\sigma_{\text{точ}}^{(1)}$ | 0,888   | 0,936 | 0,953 | 0,969 | 0,972 | 0,974 |
| $\sigma_{\text{ас}}^{(2)}/\sigma_{\text{точ}}^{(2)}$ | 1,127   | 1,056 | 1,025 | 1,016 | 1,010 | 1,008 |

Таким образом, короткодействующее взаимодействие атомов обеспечивает малый параметр, связанный с резким изменением потенциала взаимодействия в отталкивателной части потенциала. Это позволяет получить простые выражения для сечений рассеяния, взяв за основу модель твердых сфер и построив теорию возмущений, малым параметром которой является величина, обратная резкости изменения потенциала взаимодействия атомов.

Для демонстрации возможностей модифицированной модели твердых сфер на рис. 3–7 приводятся результаты расчета коэффициентов переноса на основе этого метода. Сам расчет весьма прост. В частности, коэффициент

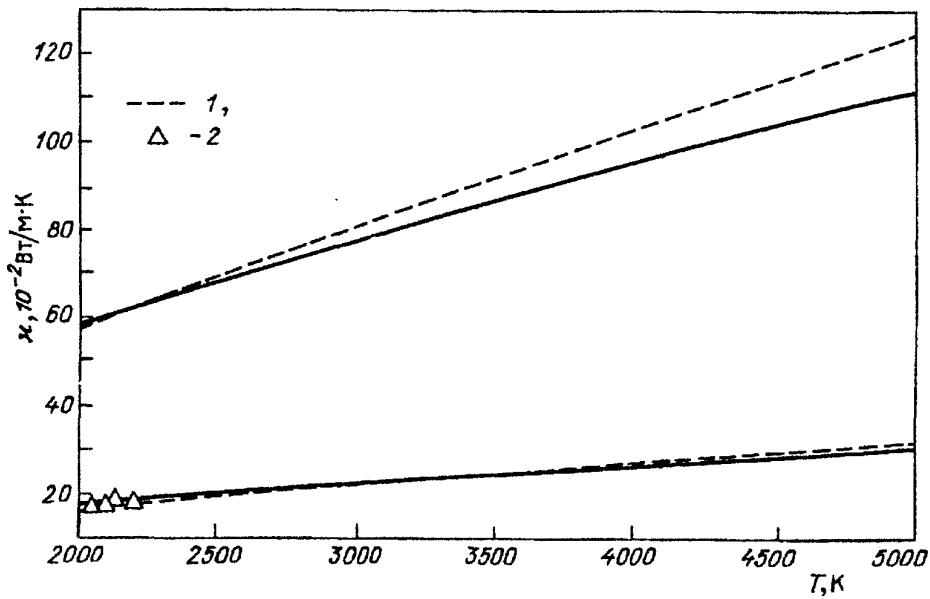


Рис. 3. Коэффициент теплопроводности гелия и неона. Сплошная кривая — рекомендуемые значения [29]; 1 — расчет по формулам (7), (17), 2 — эксперимент [34]

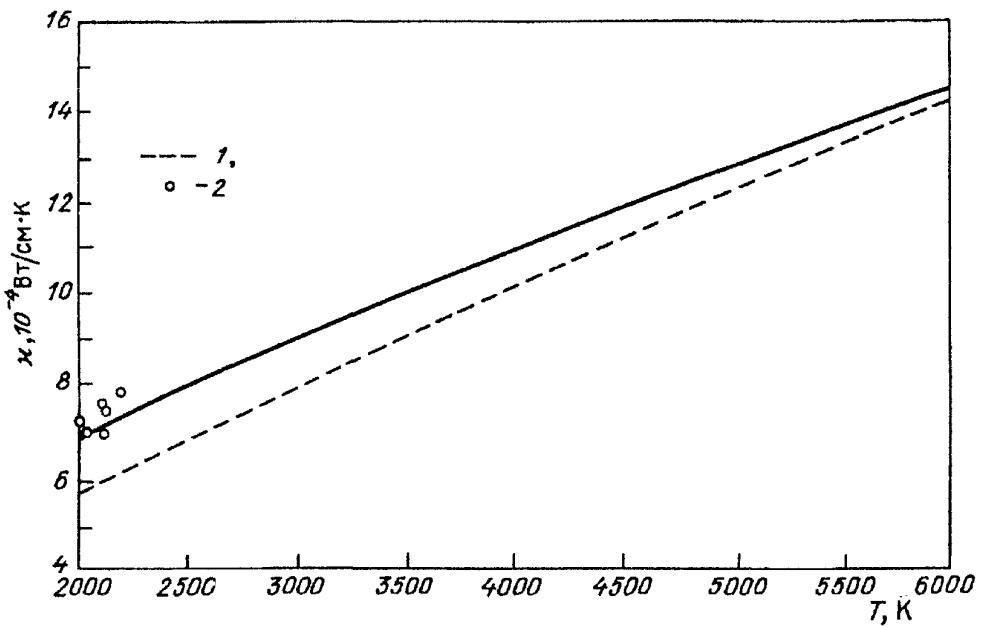


Рис. 4. Коэффициент теплопроводности аргона. Сплошная кривая — рекомендуемые значения [29]; 1 — расчет по формулам (7), (17), 2 — эксперимент [34]

теплопроводности  $\kappa$  как функция температуры  $T$  в соответствии с формулами (7), (17) имеет вид

$$\kappa(T) = CT^{(1/2) + (2/n)},$$

где  $n$  — логарифмическая производная потенциала отталкиватального взаимодействия (1). Точность результата определяется, главным образом, точностью потенциала, которая оценивается примерно в 30 %. В расчетах использованы

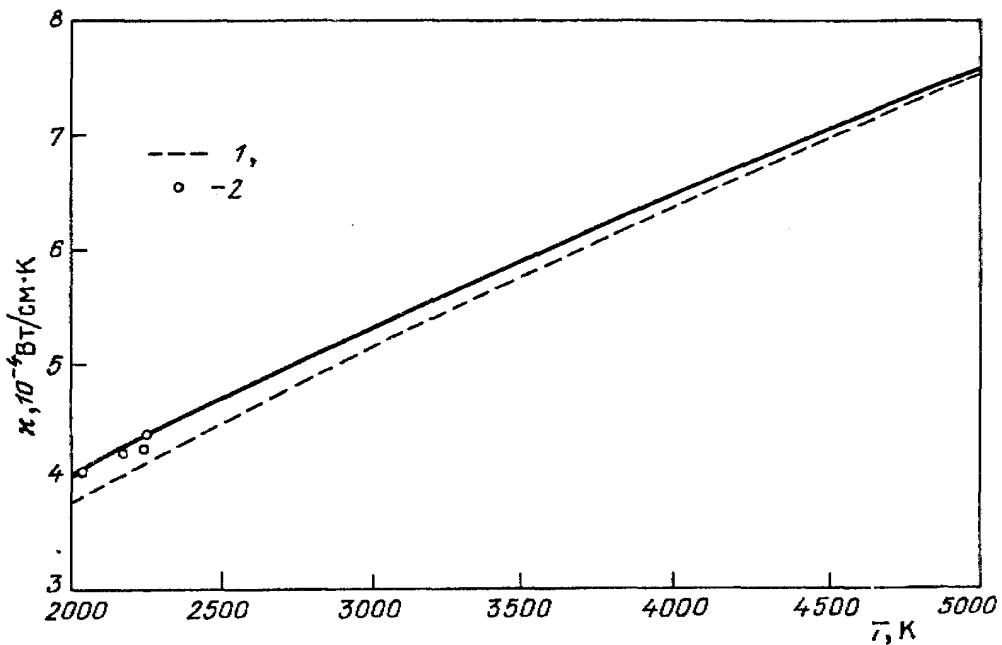


Рис. 5. Коэффициент теплопроводности криптона. Сплошная кривая — рекомендуемые значения [29]; 1 — расчет по формулам (7), (17), 2 — эксперимент [34]

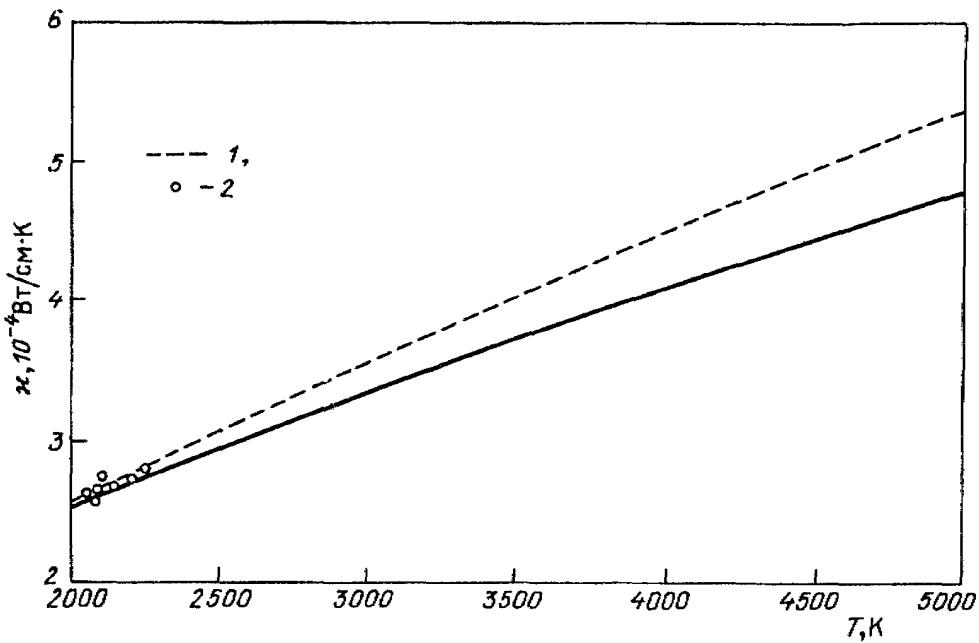


Рис. 6. Коэффициент теплопроводности ксенона. Сплошная кривая — рекомендуемые значения [29]; 1 — расчет по формулам (7), (17), 2 — эксперимент

параметры потенциала взаимодействия одинаковых атомов, полученные в измерениях Леонаса и сотрудников [26, 27] и потенциала взаимодействия Не—Ar согласно данным [28]. Кроме того, сравнение проводится в области высоких температур, которым соответствует измеряемая область потенциала взаимодействия и где заведомо не играет никакой роли область притяжения в потенциале взаимодействия. Сравнение проводится с рекомендуемыми значениями

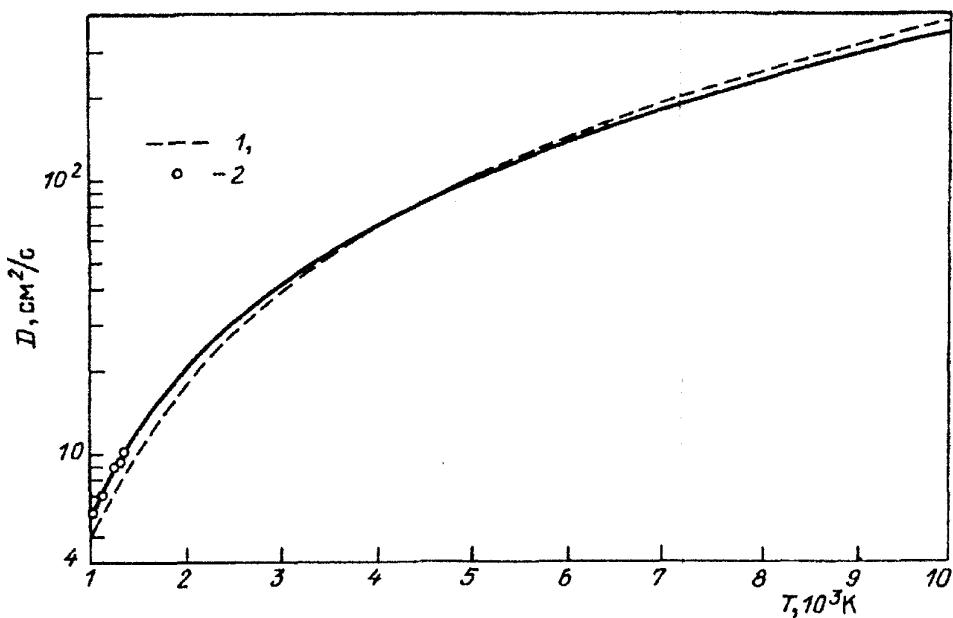


Рис. 7. Коэффициент диффузии гелия в аргоне. Сплошная кривая — рекомендуемые значения [30]; 1 — расчет по формулам (6), (16), 2 — эксперимент [31—33]

Варгафтика и сотрудников [29, 30], полученными с учетом существующих экспериментов и расчетов. Точность представленных расчетов в рамках модели модифицированных сфер оценивается в 10 %.

Таким образом, модифицированная модель твердых сфер использует разложение параметров столкновения по малому параметру, связанному с резкой зависимостью потенциала отталкивания от расстояния между сталкивающимися атомами. Эта модель хорошо описывает различные кинетические коэффициенты для газов, у которых обменное взаимодействие атомов отвечает отталкиванию.

**2.4. Параметры газа с короткодействующим взаимодействием атомов.** Резкое изменение потенциала отталкивательного взаимодействия атомов позволяет анализировать не только задачи столкновения атомов, но и случаи, когда результат определяется самим взаимодействием. Рассмотрим один из примеров такого рода — уравнение состояния в газе с высокой температурой и малой плотностью, которое с учетом первого члена разложения по малой плотности имеет вид (см., например, [35])

$$p = NT(1 + NB); \quad (18)$$

здесь  $p$  — давление газа,  $T$  — температура газа,  $N$  — плотность атомов в газе,  $B$  — второй вириальный коэффициент:

$$B(T) = (1/2) \int [1 - \exp(-U(R)/T)] dR, \quad (19)$$

где  $U(R)$  — потенциал взаимодействия двух атомов,  $R$  — расстояние между ними. В рассматриваемом случае тепловая энергия атомов значительно превышает глубину ямы их потенциала взаимодействия. Поэтому значение вириаль-

ного коэффициента определяется отталкивателльной частью потенциала взаимодействия и согласно формуле (19) равно

$$B(T) = 2\pi R_0^3/3, \quad U(R_0) = cT \quad (20)$$

и значение безразмерного коэффициента  $c \sim 1$ . Для определения значения коэффициента  $c$  вычислим интеграл (19) для потенциала взаимодействия  $U(R) = AR^{-n}$  и перейдем к пределу  $n \rightarrow \infty$ . Имеем

$$B = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{A}{T} \right)^{3/n} \Gamma \left( 1 + \frac{3}{n} \right),$$

так что коэффициент  $c$  в формуле (20) равен

$$c = \lim_{n \rightarrow \infty} [\Gamma(1 + (3/n))]^{-n/3} = \exp(-\psi(1)) = e^C = 1,78, \quad (21)$$

где  $\psi(1)$  — логарифмическая производная от гамма-функции,  $C = 0,577$  — постоянная Эйлера. Таким образом, и в данной задаче уравнения состояния газа мы приходим к той же форме результата (20), что дает модифицированная модель твердых сфер в случае рассеяния атомов.

До сих пор мы рассматривали процессы взаимодействия атомов в разреженном газе. Тогда эффекты определялись парным взаимодействием и отталкивателльной частью потенциала. В плотном газе главную роль играет область притяжения атомов. Существенно, что в рассматриваемой системе атомов с короткодействующим взаимодействием всегда можно ограничиться парным взаимодействием между атомами, так что параметры газа выражаются через параметры парного потенциала взаимодействия в области притяжения атомов. Для демонстрации этого факта в табл. VI приводятся значения критических температуры, давления и плотности для инертных газов [36—38]. Если считать, что эти параметры определяются областью притяжения при парном взаимодействии атомов, то критические параметры инертного газа выражаются через параметры двухатомной молекулы — энергию диссоциации  $D$ , равновесное расстояние  $R_e$  и массу атомов  $m$ . Из этих параметров можно составить только одну комбинацию данной размерности, в частности, давления  $p_0 = D/R_e^3$  и плотности  $\rho_0 = m/R_e^3$ . Как следует из данных табл. VI, пропорциональность этим величинам измеренных критических параметров инертного газа выполняется с хорошей точностью. Статистическая обработка критических параметров инертных газов дает  $p_{kp} = (0,131 \pm 0,001)p_0$ ,  $T_{kp} = (1,04 \pm 0,02)D$  и  $\rho_{kp} = (0,131 \pm 0,001)\rho_0$ .

Еще один пример такого рода относится к давлению насыщенных паров, которое определяется параметрами взаимодействия атомов на поверхности конденсированной системы. На рис. 8 представлена температурная зависимость давления насыщенных паров инертных газов в безразмерных переменных. Из этого рисунка можно понять степень выполнения закона подобия в рассмотренном случае.

Таблица VI. Критические параметры инертных газов [36—38]

|   | Ne    | Ar    | Kr    | Xe    |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Критическая температура $T_{kp}$ , К                  | 44,4  | 150,7 | 20,4  | 289,8 |
| Критическое давление $p_{kp}$ , МПа                   | 2,653 | 4,860 | 5,510 | 5,842 |
| Критическая плотность $\rho_{kp}$ , г/см <sup>3</sup> | 0,484 | 0,535 | 0,919 | 1,11  |
| $p_0 = D/R_e^3$ , МПа                                 | 20,1  | 36,7  | 42,7  | 44,4  |
| $\rho_0 = m/R_e^3$ , г/см <sup>3</sup>                | 1,606 | 1,764 | 3,051 | 3,718 |
| $T_{kp}/D$  | 1,03  | 1,06  | 1,05  | 1,04  |
| $p_{kp}/p_0$  | 0,132 | 0,132 | 0,129 | 0,132 |
| $\rho_{kp}/\rho_0$                                    | 0,301 | 0,303 | 0,301 | 0,298 |

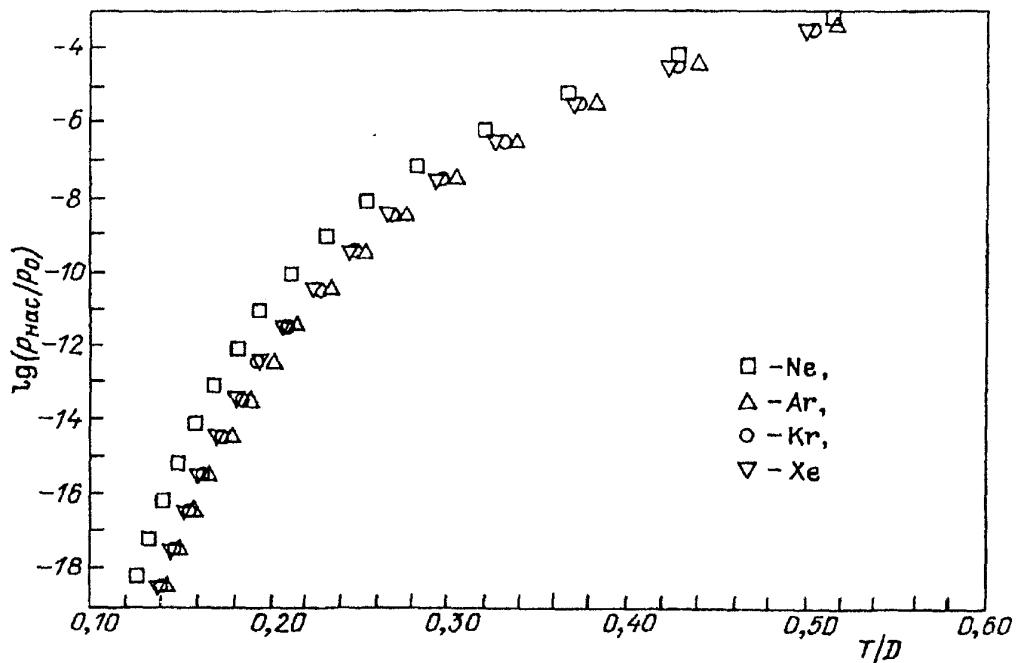


Рис. 8. Температурная зависимость давления насыщенных паров инертных газов [39], представленная в безразмерных координатах

### 3. Конденсированные системы атомов

**3.1. Параметры и структура кристаллов.** Если основные свойства и поведение газа, состоящего из атомов с короткодействующим взаимодействием между ними, определяются отталкивателльной частью потенциала взаимодействия, то поведение связанного состояния системы таких атомов, наоборот, управляет более далекой частью потенциала взаимодействия, отвечающей притяжению. В конденсированном состоянии атомы с короткодействующим взаимодействием образуют структуры, отвечающие плотной упаков-

ке атомов. В этих структурах атомы можно рассматривать как шары с радиусом  $R_e$ , где  $R_e$  — равновесное расстояние между атомами в димере (двуатомной молекуле). При этом, поскольку параметры конденсированной системы атомов определяются их парным взаимодействием, то они выражаются через параметры парного взаимодействия в двухатомной молекуле — энергию диссоциации димера  $D$  и равновесное расстояние между ядрами  $R_e$ .

Далее при анализе конденсированной системы атомов будем пренебречь квантовыми эффектами и считать температуру системы относительно небольшой. Возможность пренебречь квантовыми эффектами отвечает условию  $\Delta H \gg \hbar\omega_D$ , где  $\hbar\omega_D$  — дебаевская энергия, соответствующая рассматриваемой конденсированной системе,  $\Delta H$  — энергия сублимации, т.е. энергия превращения конденсированной системы в газ атомов, приходящаяся на один атом. Это условие нарушается для гелия и недостаточно хорошо выполняется для неона. Тем не менее, мы будем пренебречь квантовыми поправками, считая рассматриваемые системы классическими. Параметры конденсированного состояния инертных газов представлены в табл. VII. Отметим, что рассматриваемые свойства конденсированной системы атомов не включают зависимость параметров от давления, так что анализируемые в данной статье параметры относятся к атмосферному давлению инертных газов.

Таблица VII. Параметры конденсированного состояния инертных газов [9,38,40]

|   | Ne         | Ar         | Kr         | Xe         |
|---|------------|------------|------------|------------|
| Температура плавления, К*)  | 24,6       | 83,7       | 115,8      | 161,2      |
| Максимальная<br>энергия фонона $\hbar\omega_D$ , мэВ:<br>продольного<br>поперечного | 6,8<br>4,6 | 8,6<br>5,9 | 6,2<br>4,3 | 5,4<br>3,8 |
| Энергия сублимации, мэВ/атом  | 20         | 80         | 116        | 170        |
| Расстояние между соседями, Å  | 3,156      | 3,755      | 3,992      | 4,335      |
| Температура плавления $T_{п.п.}$ , К*)  | 24,6       | 83,7       | 115,8      | 161,2      |
| Плотность кристалла при темпе-<br>ратуре плавления $\rho_s$ , г/см <sup>3</sup>     | 1,444      | 1,623      | 2,826      | 3,540      |
| Плотность жидкости при темпе-<br>ратуре плавления $\rho_l$ , г/см <sup>3</sup>      | 1,247      | 1,418      | 2,441      | 3,076      |
| Теплота плавления, кал/моль   | 80         | 281        | 391        | 549        |
| Температура кипения $T_{кип.}$ , К*)  | 27,07      | 87,29      | 119,8      | 165,0      |
| Плотность при температуре ки-<br>пения, г/см <sup>3</sup>                           | 1,206      | 1,378      | 2,413      | 2,987      |
| Энергия испарения при темпе-<br>ратуре кипения $\varepsilon_{ev}$ , ккал/моль       | 0,422      | 1,558      | 2,158      | 3,02       |

\*) При атмосферном давлении

Из используемого модельного предположения, согласно которому исследуемые конденсированные структуры поддерживаются за счет взаимодействия между ближайшими соседями, вытекают два следствия. Во-первых, эти атомы образуют структуры с плотной упаковкой. Во-вторых, характер взаимодействия между атомами в конденсированном состоянии такой же, что и в димере. Справедливость последнего утверждения можно продемонстрировать, сравнивая расстояния между ядрами в димере ( $R_e$ ) и расстояние между ближайшими соседями в кристалле инертного газа ( $a$ ) (см. табл. I, VII). Как видно, значения этих величин совпадают в пределах 2 %. Поскольку каждый атом в кристалле с плотной упаковкой имеет 12 ближайших соседей, то энергия сублимации кристалла, отнесенная к одному атому, при короткодействующем взаимодействии между атомами равна  $\Delta H = 6D$ , где  $D$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы. Расхождение между значениями  $\Delta H_{\text{sub}}$  в табл. VII и  $6D$ , которое, видимо, следует отнести за счет дальнодействующего взаимодействия, ненамного превышает статистическую точность этих данных для кристаллов инертного газа.

Имеющаяся информация по параметрам конденсированных инертных газов позволяет учесть температурные изменения параметров взаимодействия ближайших атомов. Рост температуры кристалла ведет к возбуждению колебаний. При этом эффективная энергия связи  $D$ , приходящаяся на одну связь, должна падать с температурой, а расстояние между ближайшими соседями должно увеличиваться. Последнее отражается на уменьшении плотности кристалла с ростом температуры, которая падает для кристаллов инертных газов в среднем на 8 % при изменении температуры от нуля до температуры плавления.

Табл. VIII содержит приведенные параметры кристаллов инертных газов. Совпадение приведенных параметров для конденсированных инертных газов, в частности, приведенных значений температур плавления и кипения, оправдывает справедливость модели атомов с короткодействующим взаимодействием при анализе этих объектов <sup>(1\*)</sup>.

Таблица VIII. Приведенные параметры для конденсированного состояния инертных газов

|                              | Ne    | Ar    | Kr    | Xe    | Среднее         |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| $\delta H_{\text{sub}}/D$    | 5,4   | 6,6   | 6,7   | 7,1   | $6,4 \pm 0,7$   |
| $T_{\text{пп}}/D$            | 0,57  | 0,59  | 0,58  | 0,58  | $0,58 \pm 0,01$ |
| $T_{\text{кип}}/D$           | 0,63  | 0,62  | 0,60  | 0,59  | $0,61 \pm 0,02$ |
| $\rho_s/\rho_0$              | 0,90  | 0,92  | 0,93  | 0,95  | $0,92 \pm 0,02$ |
| $\varepsilon_{\text{ев}}/6D$ | 0,825 | 0,923 | 0,907 | 0,910 | $0,89 \pm 0,04$ |

Перейдем к анализу кристаллической структуры рассматриваемых систем. Конденсированная система атомов с короткодействующим взаимодействием при низких температурах должна иметь кристаллическую структуру с плотной упаковкой. Имеются две таких структуры [40—43] — кубическая гранецентрированная и гексагональная кристаллические решетки. В каждой из них атом имеет 12 ближайших соседей. При этом все кристаллы инертных газов имеют кубическую

гранецентрированную структуру.

Приведем об этих решетках небольшую информацию [40—43], которая нам понадобится в дальнейшем. Обозначив  $a$  — расстояние между двумя ближайшими соседями, можем представить гранецентрированную решетку в виде двух прямоугольных решеток, вставленных одна в другую. Атомы находятся на параллельных плоскостях, образуя на них квадратную решетку со стороной квадрата  $a$ . Расстояние между соседними плоскостями равно  $a/\sqrt{2}$ . Гексагональную решетку также можно составить, располагая атомы на параллельных плоскостях, расстояние между которыми  $a\sqrt{2/3}$ . На каждой плоскости атомы следует поместить на параллельных линиях, так что расстояние между атомами на одной линии равно  $a$ , расстояние между линиями составляет  $a\sqrt{3}/2$ .

Как следует отсюда, плотность атомов для каждой из решеток с плотной упаковкой равна  $\sqrt{2}/a^3$ . Далее будем рассматривать еще одну структуру — кубическую объемноцентрированную решетку. Каждый атом в ней имеет 8 ближайших соседей, а сама кристаллическая решетка может быть получена из двух прямоугольных решеток, вставленных одна в другую. На каждой плоскости объемноцентрированной кубической решетки имеем квадратную решетку атомов со стороной  $2a/\sqrt{3}$ , расстояние между соседними плоскостями  $a/\sqrt{3}$ . Отсюда находим плотность атомов в кубической объемноцентрированной решетке, равной  $3\sqrt{3}/4a^3$ , что на 8 % ниже плотности атомов в решетке с плотной упаковкой.

Проанализируем структуру кристаллов инертных газов. Имеется две структуры с плотной упаковкой (рис. 9), в которых каждый атом имеет 12 ближайших соседей. Одна из них соответствует гексагональной, другая — кубической кристаллической решетке с гранецентрированной структурой.

Чтобы понять связь и различие между двумя структурами с плотной упаковкой, построим их одинаковым образом. Для этого расположим атомы, считая их шарами радиуса  $a$ , на плоскости  $xy$  так, что эти шары расположены на линиях, параллельных осям  $x$ . Тогда эти линии расположены друг от друга на расстоянии  $a\sqrt{3}/2$ , а центры шаров последующей линии смещены вдоль оси  $x$  на расстояние  $\pm a/2$  относительно центров шаров предыдущей линии.

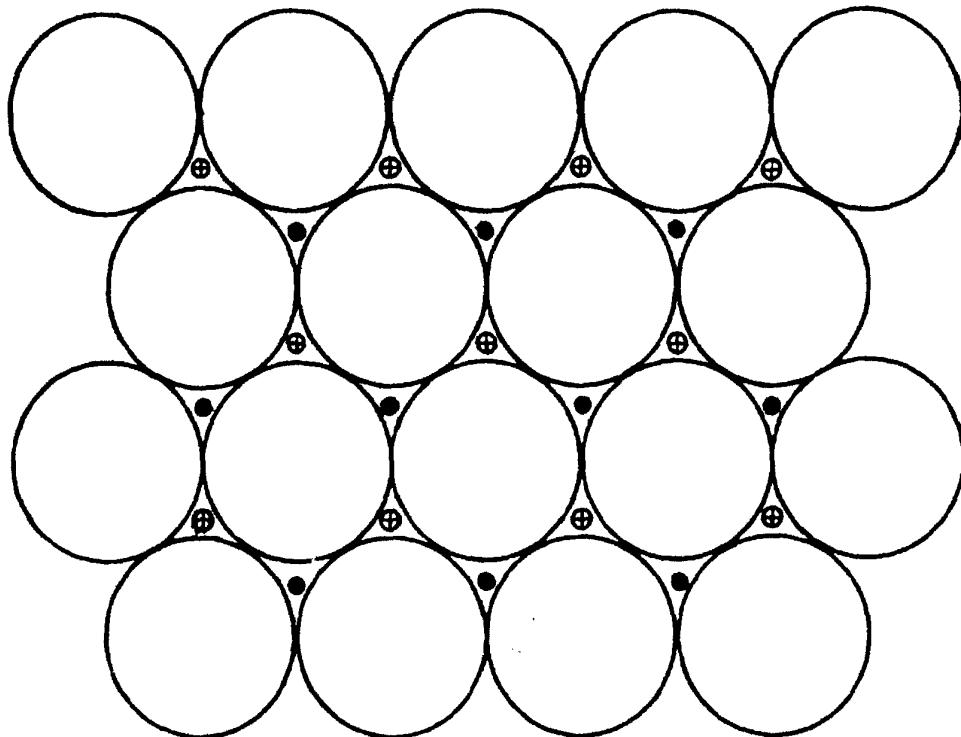


Рис. 9. Структуры с плотной упаковкой, в которой атомы заменены шарами радиуса  $a$ , при пересечении одной из плоскостей симметрии. Крестики отмечают положение центров атомов на нижней плоскости, которая отстоит от секущей плоскости на расстояние  $a\sqrt{2/3}$ . Положение центров атомов на верхней плоскости, которая также параллельна секущей плоскости и отстоит от нее на расстояние  $a\sqrt{2/3}$ , отмечено светлыми кружками для гексагональной структуры и точками для кубической гранецентрированной структуры кристаллической решетки

Составим из шаров следующую плоскость и поместим ее на расстоянии  $a\sqrt{2/3}$  по оси  $z$  от предыдущей так, чтобы шары следующей плоскости попали во впадины между шарами предыдущей плоскости. Для этого сместим верхнюю плоскость относительно нижней по оси  $u$  на расстояние  $a/\sqrt{3}$ . До сих пор это относится как к гранецентрированной кубической решетке, так и к гексагональной решетке. Третью плоскость можно построить так, чтобы ее шары попали во впадины предыдущей плоскости двумя способами. Если мы смещаем ее по оси  $u$  на расстояние  $a/\sqrt{3}$ , то получаем кристаллическую решетку с кубической гранецентрированной структурой, а если на расстояние  $-a/\sqrt{3}$ , то полученная структура является гранецентрированной.

Расположения ближайших соседей разные для двух рассматриваемых структур. Можно иметь обе структуры в одном кристалле, как это показано, например, на рис. 10. В этом случае кристалл составляется из отдельных плоскостей, на которых расположены атомы, причем, начиная с некоторой плотности, направление смещения плоскости меняется. Тогда, если структуру системы характеризовать расположением ближайших соседей, то атомы нижних слоев кристалла, представленного на рисунке, принадлежат гранецентрированной кубической решетке, верхних — к гексагональной решетке; атомы переходного слоя могут относиться как к одной, так и к другой структуре. При этом переход от одной структуры к другой может осуществляться не только на плоскости  $z = \text{const}$ , но на любой из 12 плоскостей симметрии структуры.

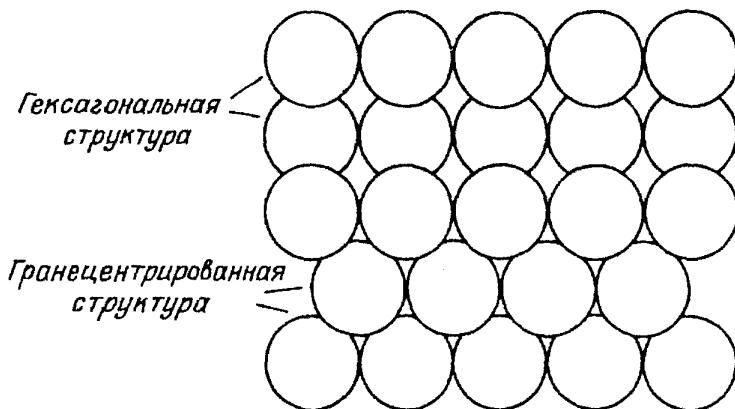


Рис. 10. Переход между гексагональной и кубической гранецентрированной структурами в кристалле. Кристалл рассечен плоскостью, которая перпендикулярна плоскости предыдущего рисунка и пересекается с этой плоскостью по линии  $Ox$ . Отмечены сечения атомов — шаров, центры которых находятся на или под секущей плоскостью

Из проведенного рассмотрения можно сделать еще один вывод. Переход от одной структуры к другой требует смещения отдельных слоев атомов. Ясно, что для системы, находящейся в твердом состоянии, такая операция характеризуется огромной энергией активации, пропорциональной числу атомов в слое. Поэтому реально переход от одной структуры к другой возможен при заметной

концентрации вакансий и, видимо, реально имеет место либо в жидким состояниях, либо в твердой фазе с неравновесной концентрацией вакансий. Отсюда следует, что при анализе структуры кристалла или кластера в твердом состоянии, состоящих из атомов с короткодействующим взаимодействием, было бы неправильно делать вывод о структуре (гексагональной или гранецентрированной кубической) только в зависимости от энергии системы при заданной температуре. Тип этой структуры зависит и от способа ее создания.

Поэтому в кристалле, состоящем из атомов или молекул с короткодействующим взаимодействием, может реализоваться любая из структур с плотной упаковкой, а при соответствующем способе получения кристалла в нем могут присутствовать обе структуры. В качестве такого примера приведем результаты эксперимента [45], где тонкие пленки  $C_{60}$  создавались напылением на щелочно-галоидные кристаллы (KC1, KBr, NaCl). Анализ с помощью электронного микроскопа (TEM) показывает, что в образуемых пленках возникают обе структуры — гексагональная и кубическая гранецентрированная. Отметим, что кластеры  $C_{60}$  являются замкнутыми молекулами, атомы которых находятся на поверхности сферы. Взаимодействие между этими молекулами осуществляется через атомы, находящиеся в области соприкосновения молекул. Поэтому к системам, состоящим из кластеров  $C_{60}$ , применимы все выводы, относящиеся к системе атомов с короткодействующим взаимодействием.

Выясним роль дальнодействующего взаимодействия. Для простоты ограничимся популярным потенциалом взаимодействия между атомами — потенциалом Леннарда—Джонса, имеющего вид

$$U(r) = D \left[ (a/r)^{12} - 2(a/r)^6 \right], \quad (22)$$

где  $r$  — расстояние между атомами. Будем считать, что этот потенциал взаимодействия реализуется и между далекими атомами. Тогда, согласно расчетам, приведенным в монографии Киттеля [40], получим, что энергия сублимации кристалла со структурами плотной упаковки составит 8,61  $D$ . При этом для гексагональной решетки эта величина выше примерно на 0,01 %, чем для кубической гранецентрированной решетки, т.е. энергии сублимации для обеих структур практически равны, и небольшое возмущение может изменить оптимальную структуру кристалла.

Принципиальное отличие от кристалла с короткодействующим взаимодействием атомов в том, что дальнодействующее взаимодействие создает напряжение в кристалле. Расстояние между ближайшими соседями отличается от значения этой величины в двухатомной молекуле. В случае леннард-джонсовского потенциала взаимодействия оно меньше чем в двухатомной молекуле примерно на 3 %.

Из проведенного анализа вытекает, что дальнодействующее взаимодействие в кристалле может иметь принципиальное значение в выборе оптимальной структуры кристалла. Однако, что касается реальных кристаллов инертных газов, то согласно значениям энергий их сублимации эти кристаллы лучше

описываются короткодействующим взаимодействием атомов, чем моделью Леннарда—Джонса. Видимо, то же можно сказать и о расстояниях между атомами в кристалле. Во-вторых, сравнение с энергиями сублимации, представленными в табл. VII, VIII, свидетельствует о том, что дальнодействующее взаимодействие вносит заметно меньший вклад в энергию сублимации, чем дает потенциал Леннарда — Джонса. Поскольку и в этом случае вклад дальнодействующего взаимодействия относительно невелик, то им можно пренебречь при анализе разных свойств рассматриваемых конденсированных систем. Это подтверждается и справедливостью скейлинга для разных параметров кристаллов инертных газов, когда эти параметры строятся в виде комбинации двух параметров двухатомной молекулы инертных газов:  $a$  — равновесного расстояния между ядрами и  $D$  — глубины ямы в потенциале взаимодействия.

Удобство рассматриваемой системы атомов с короткодействующим взаимодействием состоит в том, что взаимодействие между ближайшими соседями не зависит от других связей. Это позволяет использовать такую систему как удобную модель в разных задачах. Эта модель, например, полезна при исследовании поведения вакансий в рассматриваемой конденсированной системе. Парный характер взаимодействия дает простые соотношения для потенциала взаимодействия вакансий, позволяет проанализировать процессы объединения вакансий, характер изменения энергии вакансий при приближении к поверхности, температурные эффекты и т. д.

**3.2. Поверхностная энергия конденсированной системы.** Определим поверхностную энергию конденсированной системы атомов как энергию, которая тратится на образование поверхности при разрезании этой системы на части. Сначала рассмотрим кристалл инертного газа, имеющего кубическую гранецентрированную решетку. Сделаем разрез вдоль плоскости, направленной по слоям атомов, так что в каждом из слоев атомы образуют квадратную сетку со стороной квадрата  $a$ . Тогда каждый атом поверхностного слоя имеет 8 ближайших соседей, каждый атом следующего слоя имеет 12 ближайших соседей. Тем самым энергия, затрачиваемая на образование единицы площади поверхности (или выделяемая при соединении поверхностей), равна:

$$\epsilon_{\text{sur}} = 2D/a^2. \quad (23a)$$

Сделаем разрез по другой плоскости, в которой находится 6 ближайших соседей (она находится под углом  $45^\circ$  к ранее рассмотренной плоскости). На этой плоскости атомы находятся вдоль линии, расстояние между которыми равно  $a\sqrt{3}/2$ , а расстояние между атомами по линии составляет  $a$ . Тем самым число атомов, находящихся на единице площади, равно  $2/a^2\sqrt{3}$ . Каждый атом поверхностного слоя имеет 9 ближайших соседей, а следующего внутреннего слоя 12 ближайших соседей. Отсюда находим, что удельная поверхностная энергия составляет в данном случае

$$\varepsilon_{\text{sur}} = \sqrt{3}D/a^2, \quad (23b)$$

что несколько ниже величины, определяемой по формуле (23a).

Перепишем формулы (23) в другом виде, вводя энергию сублимации на один атом  $\Delta H = 6D$  и плотность атомов в кристалле  $N = \sqrt{2}/a^3$ . Получим

$$\varepsilon_{\text{sur}} = (0,25 \pm 0,02)\Delta H \cdot N^{2/3}. \quad (24)$$

Отметим, что полученные выражения относятся к нулевой температуре кристалла.

Рассмотрим неупорядоченную модель поверхности конденсированной системы, которая отвечает случайному распределению атомов на поверхности системы для плотной упаковки атомов и произвольной температуры. Будем считать, что концентрация вакансий внутри кристалла относительно невелика, так что этим можно пренебречь. Тогда поверхность кристалла составим из заполненного плоского слоя со случайно расположенным на нем атомами в соответствии со статистическими законами. Как было видно, поверхностная энергия кристалла несколько зависит от того, какая плоскость симметрии кристалла выбрана в качестве поверхностной. Проделаем это для обеих возможных вариантов.

Пусть приповерхностный слой атомов является квадратной сеткой с расстоянием  $a$  между соседними атомами. Тогда атом, помещенный в следующий поверхностный слой, может иметь от 4 до 8 ближайших соседей. Вероятность  $P_m$  того, что он имеет  $m$  соседей, определяется формулой Больцмана:

$$P_m = g_m \exp(\varepsilon_m/T) \left( \sum_m g_m \exp(\varepsilon_m/T) \right)^{-1}, \quad (25)$$

где  $\varepsilon_m = mD$  — энергия связи с поверхностью для атома, имеющего  $m$  соседей,  $g_m = C_4^{m-4}$  — статистический вес этого состояния (число сочетаний из  $m$  по  $m-4$ ). При этом  $g_4 = g_8 = 1$ ,  $g_5 = g_7 = 4$ ,  $g_6 = 6$ .

На основе формулы (25) определим среднюю энергию, затрачиваемую на испарение одного атома. Имеем

$$\varepsilon_{\text{ev}} = \sum_m m D P_m p_m \left( \sum_m P_m p_m \right)^{-1}, \quad (26)$$

где  $p_m$  — вероятность того, что испаряется атом, имеющий  $m$  ближайших соседей. Очевидно, эта вероятность

$$p_m \sim g_m \exp(-\varepsilon_m/T).$$

Таким образом, получаем

$$\varepsilon_{\text{ev}} = \sum_m m g_m^2 \left( \sum_m g_m^2 \right)^{-1}$$

и поскольку  $g_m = g_{12-m}$ , находим отсюда

$$\varepsilon_{\text{ev}} = 6D. \quad (27)$$

Выясним, как удельная поверхностная энергия зависит от температуры.

Отметим, что концентрация вакансий внутри кристалла мала. Поэтому при объединении поверхностей кристалла вакансии с границы раздела уходят. Отсюда следует, что удельная поверхностная энергия кристалла растет с температурой.

Имеем для безразмерной удельной поверхностной энергии кристалла

$$a^2 \epsilon_{\text{sur}} / D = \sum_m [6 - (m/2)] P_m \left( \sum_m P_m \right)^{-1}, \quad (28)$$

где  $P_m$  — вероятность того, что у поверхностного атома имеется  $m$  ближайших соседей. Для нулевой температуры имеем  $P_m = \delta_{m8}$ , так что  $\epsilon_{\text{sur}} = 2D/a^2$ . Для конечной температуры получим

$$a^2 \epsilon_{\text{sur}} D^{-1} = \frac{2(1 + 2X)}{1 + X}, \quad (29)$$

где  $X = \exp(-D/T)$ . Как видно, в рамках рассматриваемой модели удельная поверхностная энергия изменяется от  $2D/a^2$  при нулевой температуре до  $3D/a^2$  при бесконечной температуре. При температуре плавления ( $T_m = 0,58 D$ ) эта величина равна  $2,3 D/a^2$ .

Проделаем те же операции в случае, когда поверхностью является другая плоскость симметрии кристалла. Именно, соединяя на этой плоскости ближайшие атомы, мы получим сетку из равносторонних треугольников со стороной  $a$  — расстоянием между ближайшими соседями. В этом случае число ближайших соседей у атома, находящегося на поверхности, может изменяться от 3 до 9, а статистический вес для состояния с заданным числом ближайших соседей равен числу сочетаний  $C_6^{9-m}$ . В силу симметрии ( $g_m = g_{12-m}$ ) имеем как и ранее, что средняя энергия испаряющегося атома равна  $\epsilon_{\text{ev}} = 6D$ . Удельная поверхностная энергия кристалла составляет:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{sur}} &= 2D(a^2\sqrt{3})^{-1} \sum_m \left(6 - \frac{m}{2}\right) C_6^{9-m} X^{9-m} \cdot \left( \sum_m C_6^{9-m} X^{9-m} \right)^{-1} = \\ &= \frac{D\sqrt{3}}{a^2} \frac{1 + 3X}{1 + X}. \end{aligned} \quad (30)$$

При температуре плавления эта формула дает

$$\epsilon_{\text{sur}} = 2,3 D/a^2, \quad (31)$$

что практически совпадает со случаем, когда поверхностью кристалла служила другая плоскость симметрии.

Отметим, что энергия, приходящаяся на одну связь, падает с температурой из-за возбуждения колебаний атомов. Пользуясь измеренными значениями теплот испарения для конденсированных инертных газов можно определить величину этого изменения. Действительно, в рамках неупорядоченной модели энергия, затрачиваемая на отрыв одного атома с поверхности, равна  $6D$  (см. формулу (27)). В табл. VIII даются приведенные значения этой величины, относящиеся к температуре кипения. Статистическая обработка параметров разных инертных газов показывает, что отношение энергии разрыва одной

связи при температуре кипения и нулевой температуре составляет  $0,89 \pm 0,04$ .

Возбуждение фононов вызывает и увеличение расстояния между ближайшими соседями. Это приводит к уменьшению плотности кристалла с ростом температуры. Поскольку концентрация вакансий в кристалле относительно мала, то изменение плотности кристалла с температурой обязано, в основном, этому эффекту. Соответствующие данные приведены в табл. VII. Статистическая обработка данных для разных инертных газов дает для отношения плотности при температуре плавления к ее значению при нулевой температуре,  $0,94 \pm 0,02$ .

Определим теперь удельную поверхностную энергию при температуре плавления. Воспользуемся для этой цели формулой (31), учитывая в ней изменение энергии разрыва связи и расстояние между ближайшими соседями за счет возбуждения фононов. В результате получим

$$\epsilon_{\text{sur}} = (1,95 \pm 0,13) D/a^2, \quad (32)$$

где параметры  $D$  и  $a$  относятся к нулевой температуре. Как видно, отношение поверхностной энергии при температуре плавления к поверхностной энергии при нулевой температуре составляет  $1,05 \pm 0,15$ , т.е. в пределах полученной ошибки удельная поверхностная энергия не меняется с температурой. Отметим, что проведенный анализ относится к кристаллическому состоянию системы, внутри которой концентрация вакансий пренебрежимо мала.

Перепишем формулу (32), вводя энергию сублимации  $\Delta H$  и плотность атомов в системе  $N = \sqrt{2}/a^3$ . В новых переменных формула (32) принимает вид

$$\epsilon_{\text{sur}} = (0,23 \pm 0,02) \Delta H \cdot N^{2/3}. \quad (33)$$

Полученные результаты относились к структуре с плотной упаковкой. Интересно сравнить их с результатами неупорядоченной модели, которая учитывает парное взаимодействие атомов, случайным образом расположенных в системе. Для подсчета поверхностной энергии в рассматриваемом случае разрежем элемент твердого тела на две части, так что с каждой стороны разреза образуется поверхность площадью  $S$ . Полагаем при этом, что характер взаимодействия атомов на поверхности такой же, что и внутри. Считая расположение атомов случайным, получим, что на каждой из образовавшихся поверхностей находится  $SN^{2/3}$  атомов, у которых разорвана половина связей. Энергия, затраченная на каждый поверхностный атом, равна  $\Delta H/2$ , и полная энергия, затраченная на образование поверхности, равна  $SN^{2/3}\Delta H/2$ . Разделив ее на площадь образовавшейся поверхности, получим для удельной поверхностной энергии при нулевой температуре системы:

$$\epsilon_{\text{sur}} = \Delta H \cdot N^{2/3}/4. \quad (34)$$

Как видно, формулы (33) и (34) совпадают в пределах их точности.

**3.3. Коэффициент поверхностного натяжения жидкостей.** Относительная простота связанной системы большого числа атомов с

парным взаимодействием позволяет использовать ее как модель при исследовании различных свойств конденсированных систем. Далее продемонстрируем такую возможность на примере поверхностного натяжения твердых и жидкых тел.

Коэффициент поверхностного натяжения определяется как [44—46]

$$\alpha = \int (p_n(x) - p_\tau(x)) dx, \quad (35)$$

где  $p_n(x)$ ,  $p_\tau(x)$  — нормальная и тангенциальная составляющие давления, направление  $x$  перпендикулярно поверхности раздела фаз, и интеграл включает в себя переходную область.

Величина коэффициента поверхностного натяжения совпадает с удельной поверхностной энергией при нулевой температуре, когда в системе отсутствуют вакансии. Тем самым при нулевой температуре коэффициент поверхностного натяжения определяется формулой (23). Соответственно при других температурах его связь с параметрами задачи может быть представлена в форме

$$\epsilon_{\text{sur}} = C \Delta H \cdot N^{2/3}. \quad (36)$$

Формула (36) может быть использована для анализа информации, относящейся к коэффициентам поверхностного натяжения жидкостей. Проанализируем сначала данные для коэффициента поверхностного натяжения конденсированных инертных газов. В табл. IX приводятся значения коэффициента поверхностного натяжения конденсированных инертных газов  $\alpha_0$  при температуре плавления, а также значения коэффициента  $C$  в формуле (36). На рис. 11 дается зависимость приведенного коэффициента поверхностного натяжения  $\alpha/\alpha_0$  от приведенной температуры  $T/T_{\text{пл}}$ . Как видно, скэйлинг хорошо выполняется. С учетом этого на рис. 12 представлена зависимость приведенного коэффициента поверхностного натяжения от приведенной температуры, где безразмерные параметры строятся на параметрах двухатомной молекулы. Именно, безразмерная температура и безразмерный коэффициент поверхностного натяжения имеют вид  $T/D$  и  $\alpha R_e^2/D$ , где  $R_e$  и  $D$  — равновесное расстояние и энергия диссоциации двухатомной молекулы. В табл. IX и на рис. 11, 12 использованы экспериментальные данные, собранные в обзоре Байдакова [37].

Таблица IX. Коэффициент поверхностного натяжения жидких инертных газов при температуре плавления

|                                  | Ne    | Ar    | Kr    | Xe    |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\alpha_0$ , эрг/см <sup>2</sup> | 5,65  | 13,55 | 16,33 | 18,83 |
| $C$                              | 0,121 | 0,130 | 0,126 | 0,129 |
| $\alpha_0 R_e^2/D$               | 0,91  | 0,98  | 0,95  | 0,93  |

Полученные результаты можно использовать как модельные для широкого класса разных материалов и с непарным взаимодействием между их атомами или молекулами. Однако для них сохраняется требование, чтобы характер

Таблица X. Коэффициент поверхностного натяжения жидких металлов первой и второй группы при температуре плавления

| Металл | $\alpha_{\text{пл}}$ , Дж/м <sup>2</sup> | $\alpha_{\text{пл}}^0$ , Дж/м <sup>2</sup> |
|--------|--|--|
| Li     | 0,41                                     | 0,43                                       |
| Be     | 1,14                                     | 1,68                                       |
| Na     | 0,20                                     | 0,19                                       |
| Mg     | 0,57                                     | 0,38                                       |
| K      | 0,109                                    | 0,104                                      |
| Ca     | 0,42                                     | 0,44                                       |
| Cu     | 1,30                                     | 1,35                                       |
| Zn     | 0,77                                     | 0,44                                       |
| Rb     | 0,088                                    | 0,083                                      |
| Sr     | 0,35                                     | 0,23                                       |
| Ag     | 0,94                                     | 0,90                                       |
| Cd     | 0,56                                     | 0,30                                       |
| Cs     | 0,069                                    | 0,069                                      |
| Ba     | 0,27                                     | 0,22                                       |
| Hg     | 0,474                                    | 0,16                                       |

взаимодействия атомов или молекул на поверхности и внутри конденсированной системы был одинаков. Естественно, точность результатов будет ниже, а чтобы понять, какая она, в табл. X приводятся значения коэффициента поверхностного натяжения для металлов первой и второй группы при температуре плавления [48—52]. Они сравниваются со значениями, соответствующими модели парного взаимодействия атомов, которые определяются следующей формулой при температуре плавления (см. табл. IX)

$$\alpha_{\text{пл}}^0 = \Delta H \cdot N^{2/3} / 8. \quad (37)$$

Статистическая обработка данных табл. X дает для отношения  $\alpha/\alpha_0$  значение  $10^{0,08 \pm 0,17}$ . Это означает, что формула (37) позволяет определить коэффициент поверхностного натяжения металлов с точностью примерно 50 %.

Сделаем еще одно принципиальное замечание. Удельная поверхностная энергия и коэффициент поверхностного натяжения являются, вообще говоря, разными понятиями. Удельная поверхностная энергия представляет собой удельную энергию, которую следует затратить на образование поверхности. Коэффициент поверхностного натяжения является силой, которая действует на единицу длины контура жидкости и стремится уменьшить величину охватываемой им поверхности до минимума при заданных условиях. Эти величины одинаковы для сплошной среды и, в частности, для рассматриваемых конденсированных систем атомов при нулевой температуре. Для жидкого состояния системы, когда концентрация вакансий внутри нее заметна, эти величины различны.

#### 4. Большие кластеры

**4.1. Структура больших кластеров.** Большими кластерами считаются кластеры, содержащие не менее десятков атомов и молекул. Эти

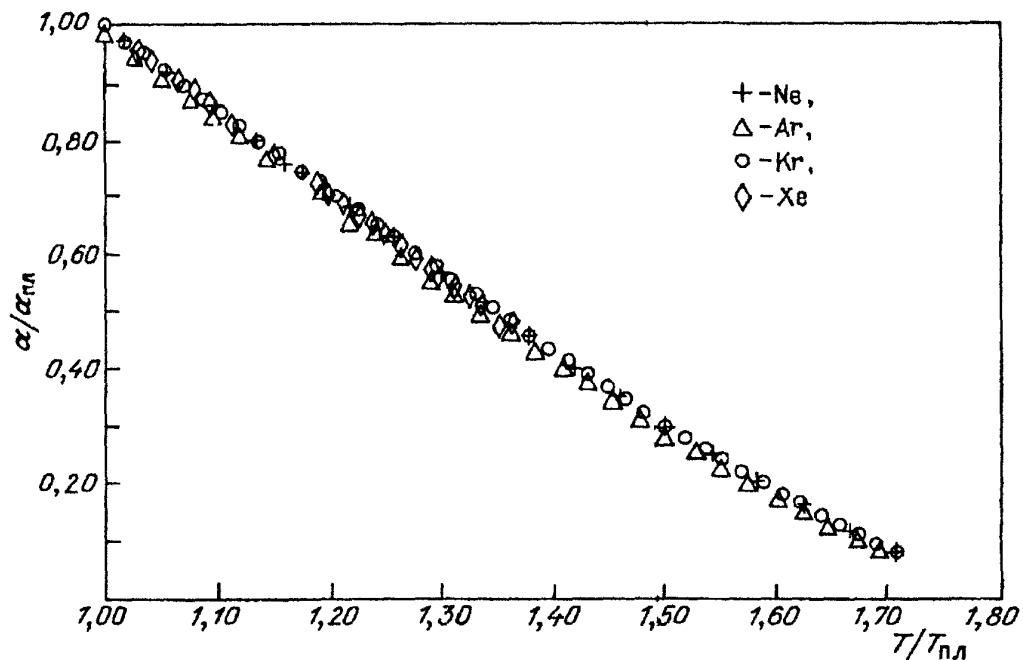


Рис. 11. Отношение поверхностного натяжения жидких инертных газов к их поверхностному натяжению при температуре плавления как функция от приведенной температуры (отношение температуры к температуре плавления). Данные представляют собой рекомендуемые значения согласно анализу Байдакова [37]

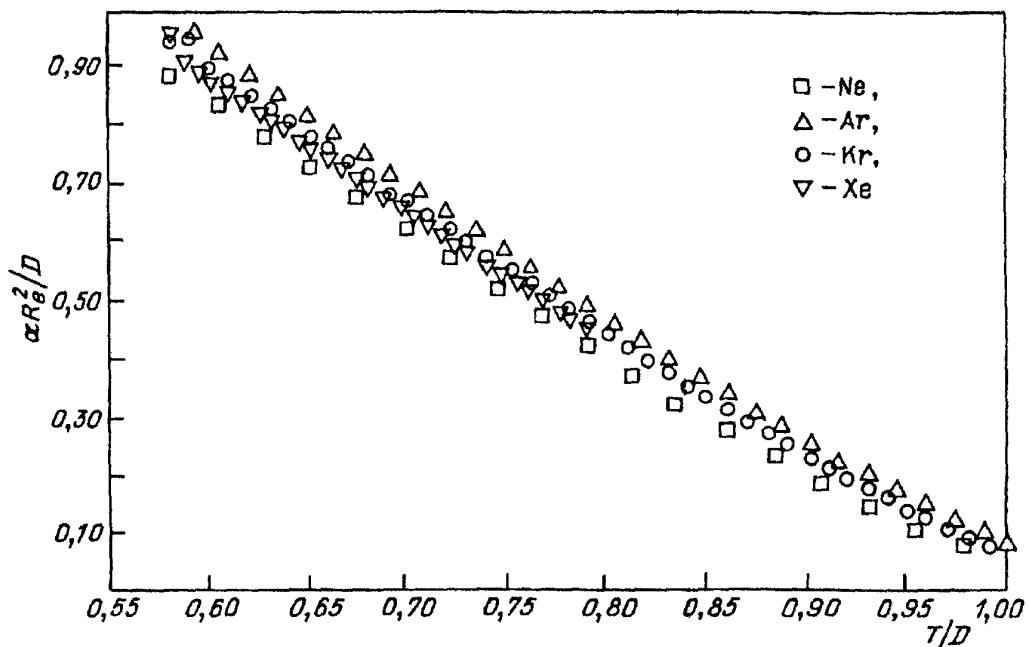


Рис. 12. Поверхностное натяжение жидких инертных газов, выраженное в единицах  $D/R_e^2$  ( $D$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы,  $R_e$  — равновесное расстояние между ядрами в ней) как функция от безразмерной температуры  $T/D$ . Рекомендуемые значения коэффициентов поверхностного натяжения взяты из обзора Байдакова [37]

клusterы не являются макроскопическими частицами, а представляют собой переходное состояние между макроскопическими и атомными системами. В последнее десятилетие большие кластеры были предметом детальных исследований (см., например, книги [53–57]) и накоплена большая информация, относящаяся к их свойствам и поведению в физических системах. Далее мы дадим краткий обзор, относящийся к структуре больших кластеров.

Структура больших кластеров определяется характером взаимодействия образующих их атомов или молекул. Поэтому при анализе структуры больших кластеров рассмотрим отдельные группы кластеров с одинаковым характером взаимодействия атомов, которые описываются соответствующими моделями. Подробно исследована структура кластеров, состоящих из атомов щелочных металлов. Такие кластеры хорошо описываются моделью желе (jellium model) [58, 59], что подтверждается циклом экспериментальных исследований [60–67]. Основная идея этой модели популярна в физике плазмы — положительные заряды равномерно размазываются по пространству, которое в данном случае находится внутри сферы конечного радиуса. Далее валентные электроны определяют состояние кластера.

Состояние каждого электрона в рассматриваемой системе, как и в атоме, характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом  $n$ , орбитальным моментом  $l$ , проекцией орбитального момента  $m$  и проекцией спина электрона  $\sigma$ . В силу вырождения по проекциям момента и спина состояние электрона в данной модели описывается двумя квантовыми числами  $n$  и  $l$ , как и в атоме. Однако, в отличие от атома, нет требования об ограничении  $l$  при заданном значении главного квантового числа  $n$ .

Таким образом, считая, как и в атоме, квантовые числа  $n$  и  $l$  целыми ( $n > 1$ ,  $l > 0$ ), будем располагать электроны по оболочкам, используя те же обозначения, что и для атомов. Естественно, нижней является оболочка  $1s$  (2 электрона), далее  $1p$  (6 электронов). Начиная с некоторого значения момента, более выгодной по энергии становится оболочка  $2s$  по сравнению с  $1l$ . На рис. 13 представлена последовательность заполнения оболочек в рамках желе-модели, построенная в соответствии с экспериментами [62–67]. Отметим, что кластеры с заполненными оболочками наиболее устойчивы, так что заполненные оболочки отвечают магическим числам. При этом, как следует из результатов экспериментов, одновременно заполняется несколько электронных оболочек кластера (см. рис. 13).

Интересно, что модель желе работает для ограниченного числа атомов в кластере. Согласно эксперименту [66], где исследовалась структура кластера  $\text{Na}_n$  с  $n < 22000$ , это имеет место для чисел атомов в кластере  $n < 1500$ . Далее основным становится парное взаимодействие атомов, и магические числа кластера отвечают структуре икосаэдра или кубического октаэдра.

Большой популярностью пользуются кластеры углерода  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  и т.д. (см., например, обзоры [68, 69]). Атомы в этих кластерах образуют замкнутую

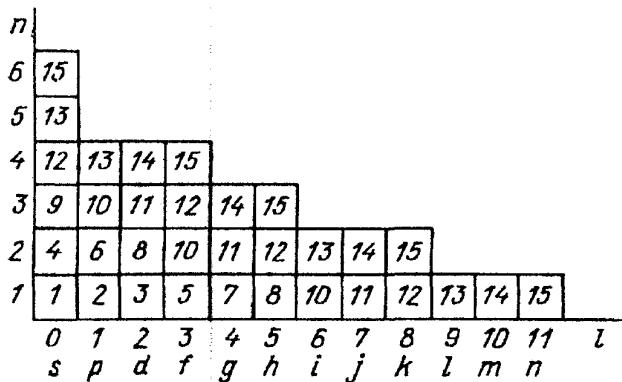


Рис. 13. Последовательность заполнения оболочек кластеров щелочных металлов, основанная на Jelle-модели и построенная в соответствии с результатами экспериментов [62–67]

поверхность, подобную покрышке футбольного мяча. Интересно, что кластер  $\text{Si}_{60}$  имеет структуру пирамиды [70], хотя атом кремния характеризуется той же электронной структурой, что и атом углерода.

Поскольку структура кластера определяется характером взаимодействия атомов в нем, то эти структуры столь же разнообразны, как структуры кристаллических решеток. И в больших кластерах расположение ближайших атомов такое же, как в соответствующем кристалле. Что же касается формы поверхности кластера, то для больших кластеров, содержащих сотни и тысячи атомов, это поверхности с плоскими элементами. Так, в работе [71] выполнен анализ структуры кластеров никеля и установлено, что для числа атомов в нем  $n < 2300$  он имеет структуру икосаэдра, при  $2300 < n < 17000$  — структуру додекаэдра. Подобный результат был получен ранее для кластера, состоящего из атомов с потенциалом взаимодействия Леннарда — Джонса (см. п. 4.3).

Новые возможности для формы кластера и, соответственно, для магических чисел возникают в случае, если кластер состоит из атомов, содержащих разные валентные электроны, или включают в себя атомы разных сортов. Так, при исследовании кластеров, включающих атомы серебра и золота [93], установлена их структура, которая названа авторами суперкластерами (supraclusters). В этом случае 13 атомов имеют структуру икосаэдра и являются центральным блоком кластера, на котором далее располагаются кластеры другого сорта.

**4.2. Структура больших кластеров с плотной упаковкой.** Представленные выше соображения о парном взаимодействии атомов удобно использовать для анализа свойств любых связанных систем атомов. Далее рассмотрим большие кластеры, составленные из атомов с короткодействующим взаимодействием, т.е. систему конечного (хотя и большого) числа атомов. При этом для упрощения анализа сразу же зададим кластеру одну из ранее рассмотренных кристаллических структур.

Используя это, при построении рассматриваемого кластера — системы и связанных атомов с короткодействующим взаимодействием — поступим следующим образом. Возьмем за основу кристаллическую решетку и вырежем

внутри нее элемент, содержащий  $n$  атомов. Его и будем называть кластером. Кластер можно построить и другим способом, собирая атомы так, чтобы они имели заданную кристаллическую структуру. Подсчитаем энергию кластера, которая при короткодействующем взаимодействии атомов равна числу связей в нем, умноженному на энергию связи димера. Далее будем менять конфигурации атомов, оставаясь в рамках рассматриваемой кристаллической решетки. Для каждой конфигурации атомов вычисляем соответствующую ей энергию. Если температура равна нулю, выделим ту конфигурацию, которой отвечает минимальная энергия. Если температура отлична от нуля, учтем и другие конфигурации со слабым возбуждением. Эти операции не столь громоздки, как может показаться. Для кластеров с кубической гранецентрированной и объемноцентрированной решеткой, содержащими до 1000 атомов, они могут быть выполнены даже без использования компьютера.

Рассматриваемые операции частично описаны в [73]. Далее продемонстрируем их на примере кластера с кубической объемноцентрированной решеткой. Поместим один из атомов в начало координат и выберем в качестве единицы длины величину  $a/\sqrt{3}$  ( $a$  — расстояние между ближайшими соседями). Тогда ближайшими соседями атома с координатами  $x, y, z$  являются 8 атомов, координаты которых равны  $x \pm 1, y \pm 1, z \pm 1$  (рис. 14 [40—43]).

Кластер обладает двумя типами симметрии. Один из них отвечает преобразованиям  $x \leftrightarrow y \leftrightarrow z$ , другой — преобразованиям  $x \leftrightarrow -x; y \leftrightarrow -y; z \leftrightarrow -z$ . Учитывая это, можно разделить кластер на оболочки, так что координаты всех атомов данной оболочки могут быть получены из координат одного из них в результате указанных преобразований. Это позволяет далее ограничиться рас-

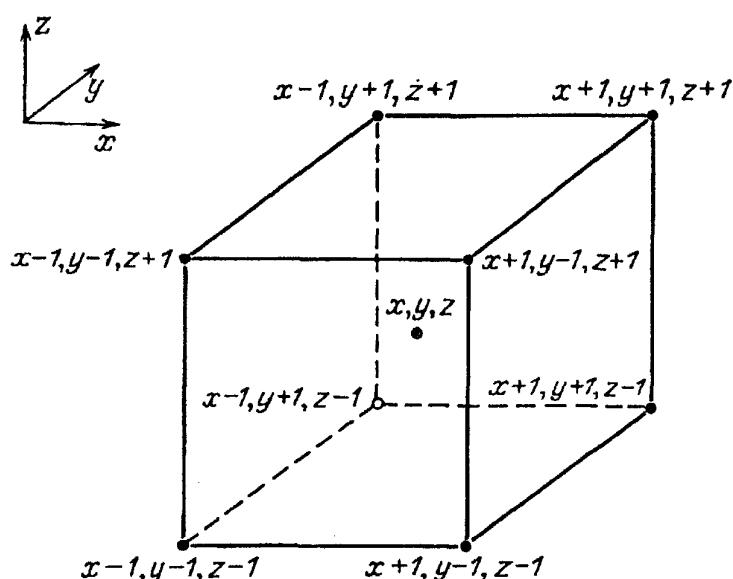


Рис. 14. Координаты ближайших соседей атома с координатами  $x, y, z$  в системе со структурой кубической объемноцентрированной решетки. Расстояние между ближайшими соседями в использованных единицах равно  $\sqrt{3}$ . Слева сверху представлена используемая система координат

смотрением положения только одного из атомов оболочки. Удобно выбрать в качестве такого атом с положительными значениями координат и  $z \leq x \leq y$  (ось  $z$  перпендикулярна плоскости, в которой расположены атомы).

Учитывая это, подсчитаем число ближайших соседей у атомов данной оболочки. Это позволит подсчитать энергию кластера с данным числом атомов и данными заполненными оболочками. Отсюда можно выбрать оптимальный порядок заполнения оболочек кластера и найти энергию кластера с данным числом атомов, а также энергию связи последнего из присоединяемых атомов. Проанализируем полученные таким способом результаты.

Казалось бы, что по мере добавления к кластеру новых атомов его рост должен происходить путем заполнения ближайшей к центру оболочки кластера. В грубом приближении это имеет место, однако, при более детальном анализе находим, что этот принцип часто нарушается. Иногда (т.е. при определенных значениях числа атомов  $n$  в кластере) меняется последовательность заполнения оболочек кластера. В других случаях более выгодным является рост кластера с участием нескольких оболочек. Тогда добавление новых атомов к кластеру сопровождается ростом отдельных островов, которые далее могут соединяться друг с другом.

Иллюстрацией сказанного является представленный в табл. XI характер роста кластера с объемно-центрированной кубической решеткой при значениях числа атомов, когда впервые нарушается оболоченный характер роста кластера. В табл. XII приведен характер роста кластера с кубической гранецентрированной структурой в широкой области чисел заполнения  $n$ . Как видно, одновременное заполнение нескольких оболочек встречается достаточно часто.

Таблица XI. Характер присоединения атомов к кластеру при первом нарушении оболоченной структуры

| Число атомов в кластере | Координата последнего атома | Поверхностная энергия кластера, ед. $D$ |
|-------------------------|-----------------------------|---|
| 16                      | 022                         | 30 (30)*)                               |
| 17                      | 113                         | 32 (32)                                 |
| 18                      | 202                         | 33 (34)                                 |
| 19                      | 220                         | 35 (36)                                 |
| 20                      | 131                         | 36 (38)                                 |
| 21                      | 222                         | 37 (40)                                 |
| 22                      | 311                         | 37 (42)                                 |
| 23                      | 202**)                      | 39 (44)                                 |
| 24                      | 113                         | 40 (46)                                 |
| 25                      | 220                         | 42 (48)                                 |
| 26                      | 131                         | 43 (50)                                 |
| 27                      | 222                         | 44 (52)                                 |
| 28                      | 313                         | 44 (53)                                 |

\* ) В скобках указаны значения, которые отвечают последовательному заполнению оболочек.

\*\*) Черта сверху означает минус.

Таблица XII. Порядок роста кластера с кубической гранецентрированной структурой

| Заполняемые оболочки*)  | Область изменения $n$ | Область изменения поверхностной энергии, ед. $D$ |
|---|-----------------------|--|
| 011(1—5)  | 2 — 13                | 12 — 42  |
| 004 (4)   | 13 — 19               | 42 — 54  |
| 112(3—5) + 022(5)   | 19 — 55               | 54 — 114   |
| 013(4—6)  | 55 — 79               | 114 — 138  |
| 123(3—5) + 222 (6)  | 79 — 135              | 138 — 210  |
| 033(5)  | 135 — 147             | 210 — 222  |
| 004(4) + 114(5) + 024(6)  | 147 — 201             | 222 — 258  |
| 233(3—5) + 224(6)   | 201 — 249             | 258 — 330  |
| 015(4—6) + 134(5—6) + 125(5—6)  | 249 — 369             | 330 — 402  |
| 044(5) + 035(6)   | 369 — 405             | 402 — 414  |
| 006(4) + 116(5) + 026(6)  | 405 — 459             | 414 — 450  |
| 334(3—5) + 244(5) + 235(5—6) + 145(5—6)                                     | 459 — 603             | 450 — 570  |
| 226(5) + 136(6)   | 603 — 675             | 570 — 594  |
| 055(5) + 046(6)   | 675 — 711             | 594 — 606  |
| 017(4—6) + 127(5—6) + 037(6)  | 711 — 807             | 606 — 654  |
| 008(4) + 118(5) + 028(6)  | 807 — 861             | 654 — 690  |
| 444(3) + 345(4—6) + 255(5) + 336(5) + 246(6) + 156(5—6) + 237(5—6) + 147(6) | 861 — 1157            | 690 — 858  |
| 066(5) + 057(6)**)  | 1157 — 1193           | 858 — 870  |
| 228(5) + 138(6)**)  | 1193 — 1265           | 870 — 894  |
| 455(3—5) + 446(5) + 356 (5—6) + 347(5—6)                                    | 1265 — 1409           | 894 — 1014                                       |
| 366(5) + 257(6)   | 1409 — 1481           | 1014 — 1038                                      |

\*) В скобках указано число ближайших соседей для атомов данной оболочки.

\*\*) Отдельные острова этих оболочек могут заполняться в любой последовательности.

Приведем выражения для рассматриваемых параметров кластера при нулевой температуре. В рассматриваемом случае, когда имеется только парное взаимодействие атомов, полная энергия кластера  $E(n)$  пропорциональна числу связей  $m$  в кластере:

$$E(n) = -mD, \quad (38)$$

где  $D$  — энергия диссоциации димера. При  $n \rightarrow \infty$  число связей стремится к величине  $nk$ , где  $2k$  — число ближайших соседей у атома при данной структуре системы. Введем поверхностную энергию кластера как

$$E_{\text{sur}}(n) = nkD + E(n). \quad (39)$$

Энергия связи присоединяемого атома равна

$$\varepsilon(n) = E(n-1) - E(n) = kD + E_{\text{sur}}(n-1) - E_{\text{sur}}(n). \quad (40)$$

Заметим, что сравнивая энергии кластера с данным числом атомов, но разной структуры, можно выявить оптимальную структуру кластера. Очевидно, рассматриваемый кластер должен иметь одну из структур с плотной упаковкой — гексагональную или кубическую гранецентрированную. Действительно, в табл. XIII приводятся энергии кластера с короткодействующим взаимодействием атомов и разной структурой для двух значений чисел заполнения. Хотя оптимальной структурой кластера в обоих случаях является структура кубической гранецентрированной решетки, различия с гексагональной решеткой столь невелика, что включение небольшого дальнодействующего взаимодействия может изменить оптимальную структуру кластера.

Рассматриваемая модель кластера с определенной кристаллической структурой и парным взаимодействием атомов позволяет понять различные аспекты физики больших кластеров. Один из этих вопросов — при каких числах заполнения кластер становится макроскопической частицей. По определению кластер считается макроскопической частицей, если его параметры являются монотонной функцией числа атомов в нем. Ответ на этот вопрос такой [73]. С точки зрения энергии присоединяемого к кластеру атома, которая является ступенчатой функцией числа атомов, кластер, содержащий сотни атомов, не макроскопическая частица. Что же касается поверхностной энергии кластера, то с точностью до нескольких процентов она аппроксимируется зависимостью  $n^{2/3}$ , т.е. пропорциональна площади поверхности кластера. В частности, на рис. 15 приводится зависимость поверхностной энергии кластера со структурой

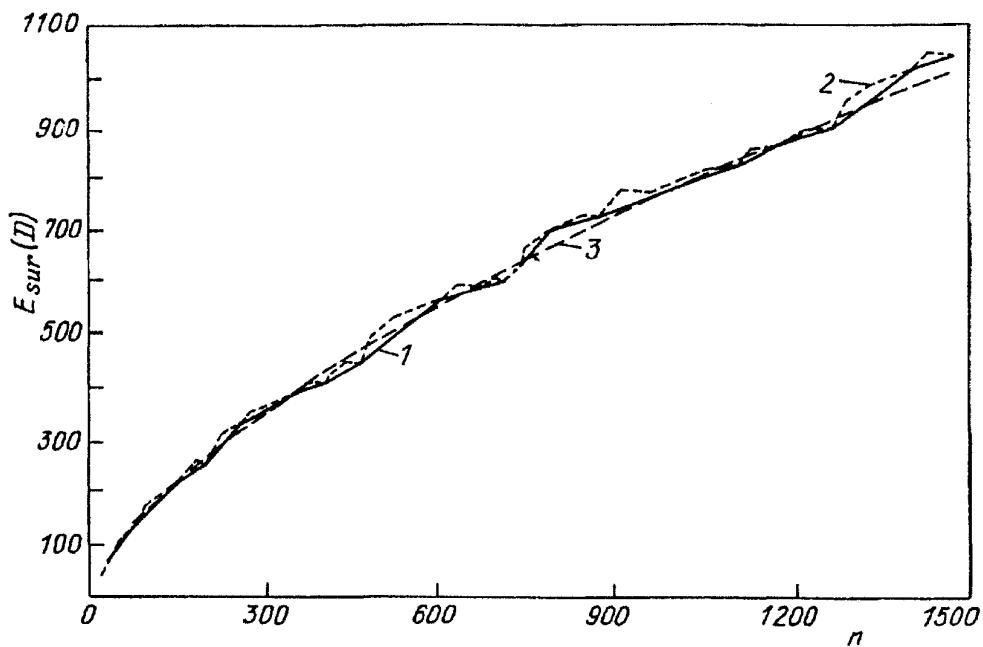


Рис. 15. Поверхностная энергия кластера со структурой кубической гранецентрированной решетки при нулевой температуре. Кривая 1 учитывает реальный характер роста кластера путем заполнения отдельных островов, кривая 2 отвечает оболоченной структуре кластера, кривая 3 — аппроксимация в соответствии с формулой (41)

кубической гранецентрированной решетки в области значений  $n$ , соответствующей данным табл. XII. На рис. 16 дается зависимость от числа атомов в кластере для коэффициента пропорциональности  $B$  в формуле для поверхностной энергии кластера

$$E_{\text{sur}} = B n^{2/3} D. \quad (41)$$

Эта зависимость получена на основе данных табл. XIII. Как видно, величина  $B$  является нерегулярной функцией числа атомов в кластере. Поэтому аппроксимация (41) возможна с ограниченной точностью, оцениваемой в несколько процентов.

Таблица XIII. Энергии кластеров с разной структурой, выраженной в ед.  $D$

| Структура кластера    | $n = 257$ | $n = 349$ |
|-----------------------|-----------|-----------|
| Гранецентрированная   | – 1208    | – 1691    |
| Объемноцентрированная | – 808     | – 1144    |
| Гексагональная        | – 1204    | – 1688    |

Возможность такой аппроксимации можно объяснить следующими соображениями. Вклад в поверхностную энергию кластера, содержащего десятки и сотни атомов, вносит много оболочек и заметная часть атомов кластера, содержащего сотни атомов. В то же время энергия связи присоединяемого атома зависит от того, в какую оболочку он попадает, т.е. какое число ближайших соседей он будет иметь. Тем самым энергия присоединяемого атома является квантовой величиной.

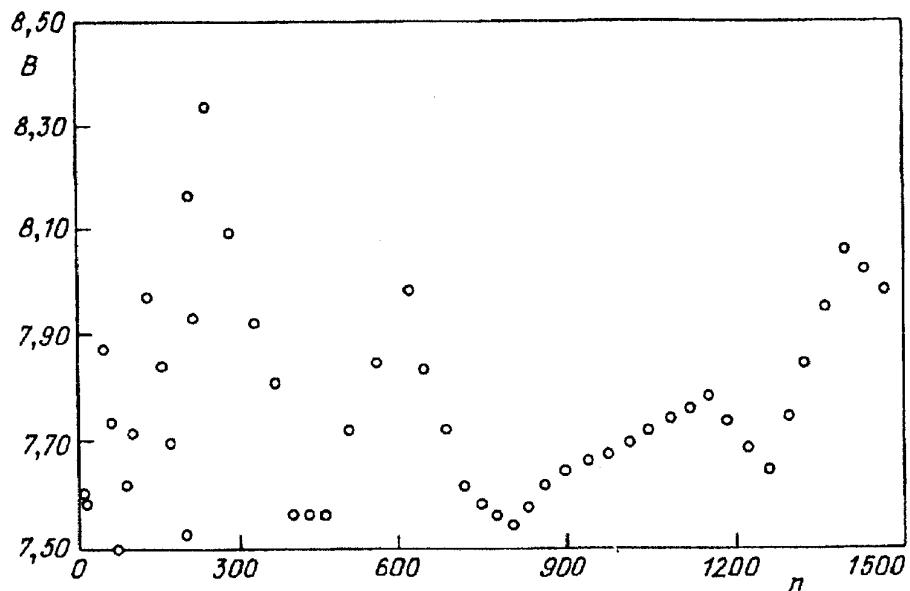


Рис. 16. Зависимость от числа атомов в кластере для числового коэффициента в формуле (41)  $B = E_{\text{sur}} / D n^{2/3}$

Однако такая же ситуация соответствует кластеру с любым числом атомов. Можно ожидать, что это эффект нулевой температуры. Повышение температуры приведет к сглаживанию зависимости энергии связи присоединяемого к кластеру атома от числа атомов в нем. Оценки показывают [73], что это действительно имеет место, однако даже для кластеров с  $n \sim 100-1000$  при температурах вплоть до температуры плавления кристалла значение энергии связи присоединяемого атома не является монотонной функцией  $n$  и отличается от величины  $-dE(n)/dn$  ( $E$  — полная энергия кластера), которое соответствует макроскопической частице.

Таким образом, большой кластер, состоящий из атомов с парным взаимодействием, т.е. связанная система большого числа атомов с парным взаимодействием может быть проанализирована с точки зрения энергетических параметров системы. Выбрав определенный тип симметрии кластера, можно подсчитать полную энергию системы для разных конфигураций атомов. Это позволяет найти оптимальную симметрию и конфигурацию атомов в кластере, содержащем заданное число атомов при нулевой температуре. Отсюда следует и энергия связи последнего атома как функция числа атомов в кластере. Те же операции могут быть выполнены и при конечных, относительно небольших температурах, при которых число вакансий в заполненных оболочках относительно невелико. Следует подчеркнуть наглядность этих результатов, ибо их получение не связано с громоздкими математическими методами даже для числа атомов в системе, составляющих сотни.

**4.3. Кластер с леннард-ジョンсовским взаимодействием.** Кластер, взаимодействие между атомами которого отвечает потенциалу взаимодействия Леннарда — Джонса (22), исследован наиболее полно (см. [74—85]). Далее полученные результаты будут проанализированы с двух точек зрения. Во-первых, эти результаты позволяют более полно понять строение большого кластера и выбрать оптимальные подходы для анализа его свойств. Во-вторых, на их основе удобно проанализировать возможности и недостатки рассматриваемого метода построения кластеров, состоящих из атомов с короткодействующим взаимодействием.

Потенциал Леннарда—Джонса для взаимодействия между атомами, находящимися на расстоянии  $R$ , дается формулой (22)

$$U(R)=D[(a/R)^{12} - 2(a/R)^6], \quad (42)$$

где расстояние между атомами  $a$  соответствует минимуму потенциала взаимодействия, который равен  $D$  при этом расстоянии. Построим кластер, состоящий из атомов с таким взаимодействием. Отличие его от кластера с короткодействующим взаимодействием состоит в том, что дальнодействующее взаимодействие между атомами, которые не являются ближайшими соседями, создает напряжения в кластере. Это приводит к смещению расстояния между соседними атомами от его значения в двухатомной молекуле.

По этой же причине кластер с дальнодействующим взаимодействием атомов допускает новые структуры, которые были неприемлемы для кластера с короткодействующим взаимодействием атомов. Действительно, в рамках рассматриваемой модели расстояния между ближайшими атомами были строго заданы и не допускали небольшого изменения. Однако, если предположить, что расстояния между ближайшими атомами близки к некоторому значению, но могут изменяться в определенном интервале вблизи этого значения, можно получить новые структуры. Важнейшая из них — структура икосаэдра [84].

Остановимся на общих методах теоретического анализа леннард-джонсовского кластера, которому посвящено большое число работ [74—89]. Казалось бы, для нахождения оптимальной конфигурации атомов в кластере достаточно выбрать некоторую подходящую конфигурацию и далее перемещать атомы, пока энергия кластера не достигнет минимума. Однако, как оказалось, такой путь не ведет к успеху. Даже для леннард-джонсовского кластера, содержащего 13 атомов, имеется по крайней мере 988 локальных минимумов энергии [74, 75], и можно ожидать, что их число резко возрастет с числом атомов в кластере. Поэтому используются другие подходы, основанные на анализе подходящих структур кластера. Этот анализ особенно удобен для кластеров с заполненными оболочками.

Проведем этот анализ для кластеров, содержащих 13 атомов. В этом случае кластер со структурой плотной упаковки имеет форму кубоктаэдра (рис. 17) и характеризуется заполненной первой оболочкой. Число связей в нем равно 36, так что полная энергия кластера для короткодействующего взаимодействия атомов равна  $36 D$ , а для леннард-джонсовского взаимодействия с учетом дальнодействующего взаимодействия и небольшого сближения атомов под его действием составляет —  $40, 48 D$ .

В случае структуры икосаэдра (рис. 18) число связей для расстояния между атомами, близкого к равновесному расстоянию в молекуле, равно 42 (табл. XIV). Поэтому энергия такой структуры ниже, чем для кубоктаэдра, и составляет —  $44,3 D$ . Тем самым при нулевой температуре структура икосаэдра является оптимальной структурой для кластера с леннард-джонсовским взаимодействием. В табл. XIV приведены параметры кластера, содержащего 13 атомов и имеющего структуру икосаэдра.

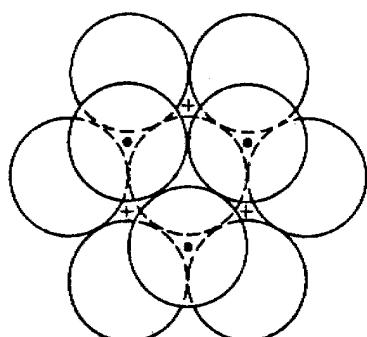


Рис. 17. Кластер со структурой кубооктаэдра, состоящий из 13 атомов. Он имеет 3 атома в верхнем и нижнем слоях и 7 атомов в среднем слое. Для атомов нижнего слоя указано положение центров атомов. Крестиками отмечена структура кубической гранецентрированной решетки, темными кружками — гексагональная структура

Таблица XIV. Число связей  $n_i$  в кластере с числом атомов  $n = 13$  и структурой икосаэдра для заданного расстояния  $R_i$  между атомами

| $R_i/a$ | 0,964 | 1,014 | 1,640 | 1,928 |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| $n_i$   | 12    | 30    | 30    | 6     |

Очевидно, структуры икосаэдра и кубоктаэдра являются оптимальными для кластера, у которого короткодействующее взаимодействие атомов играет определяющую роль. Во всяком случае, это относится к кластерам с заполненными оболочками. При этом поверхность икосаэдра состоит из 20 одинаковых равносторонних треугольников, число атомов  $n$  в нем для заполненной  $m$ -й оболочки дается формулой [86]

$$n = (10m^3/3) + 5m^2 + (11m/3) + 1. \quad (43)$$

Поверхность кубоктаэдра состоит из 8 равносторонних треугольников и 6 квадратов. Он характеризуется теми же магическими числами, т.е. значениями атомов для заполненной оболочки, однако, его объем несколько больше объема икосаэдра. Рассмотрим, например, кластер, содержащий 13 атомов. Тогда для обеих структур центры 12 атомов находятся на сфере, центром которой является центральный атом. Радиус этой сферы в случае кубоктаэдра на 3,7 % больше (а объем внутри нее на 11,7 % больше), чем для икосаэдра.

Сравнение рассматриваемых структур показывает [78, 80—82, 85], что при числе атомов в кластере  $n < 1000$  предпочтительной является структура икосаэдра. Далее в широком интервале  $n$  энергии этих структур являются близкими, и при очень больших  $n$  оптимальной становится структура с плотной упаковкой. В частности, в табл. XV представлены значения энергий связи атомов в кластере для заполненных оболочек в структуре икосаэдра и кубоктаэдра [82]. Переход от структуры икосаэдра к структуре кубоктаэдра согласно данным этой работы происходит на 14 оболочке, когда число атомов в кластере равно  $n = 10179$ . Однако точное значение размера кластера, когда происходит переход от одной структуры к другой, не имеет принципиального значения. Действительно, разность энергий рассматриваемых структур при  $n \sim 1000$  составляет примерно 1 %, так что знак этой разности может измениться при небольшом изменении потенци-

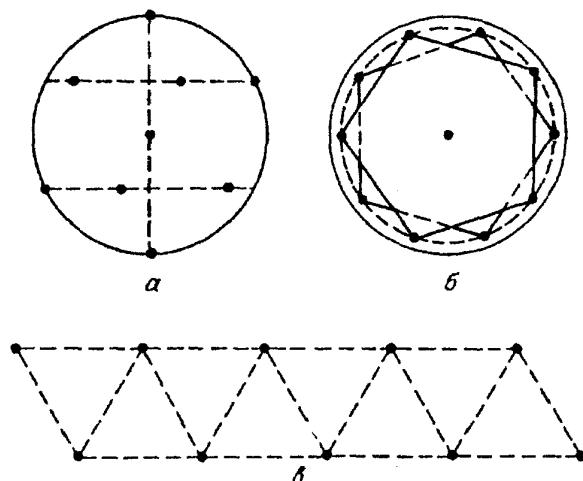


Рис. 18. Кластер со структурой икосаэдра, состоящий из 13 атомов. Темные кружки отмечают положения центров атомов. *а* — Вид сбоку. *б* — Вид сверху, *в* — Разворотка цилиндра, в окружности которого вписаны пятиугольники

Таблица XV. Суммарные энергии связи атомов в кластере для структуры кубоктаэдра  $E_c$  и икосаэдра  $E_i$  при леннард-ジョンсовском потенциале взаимодействия между атомами [82]

| Номер оболочки | Число атомов $n$ | Энергия связи, ед. $D$ |       |
|----------------|------------------|------------------------|-------|
|                |                  | $E_i$                  | $E_c$ |
| 1              | 13               | 44,33                  | 40,88 |
| 2              | 55               | 279,2                  | 268,3 |
| 3              | 147              | 876,5                  | 854,4 |
| 4              | 309              | 2007                   | 1972  |
| 5              | 561              | 3842                   | 3792  |
| 6              | 923              | 6553                   | 6488  |
| 7              | 1415             | 10309                  | 10232 |
| 8              | 2057             | 15282                  | 15196 |
| 9              | 2869             | 21641                  | 21552 |
| 10             | 3871             | 29559                  | 29473 |
| 11             | 5083             | 39205                  | 39130 |

ала. Тем более, что при анализе параметров кристаллов инертных газов было показано, что они лучше объясняются в рамках короткодействующего потенциала взаимодействия между атомами, чем потенциала Леннарда — Джонса.

Экспериментальный анализ структуры больших кластеров инертного газа использует метод электронной дифракции на кластерах, образующихся при расширении газа в пространство после сопла. Исследования кластеров аргона [83,84] показали, что они имеют структуру икосаэдра при  $50 < n < 800$ , а при  $n > 800$  наблюдаемый характер электронных резонансов лучше описывается кубической гранецентрированной структурой кластера. Согласно данным работы [85] кластеры аргона, криптона, ксенона с  $n = 100$ —300 имеют структуру икосаэдра. Из измерений для больших кластеров аргона [78] следует, что при  $n < 1500$  они имеют структуру икосаэдра, а в области  $n = 1500$ —3500 происходит плавный переход к гранецентрированной структуре. Таким образом, эксперименты подтверждают, что кластеры инертных газов, содержащие десятки и сотни атомов, имеют структуру икосаэдра, а при тысячах атомов в кластере более предпочтительной становится структура гранецентрированной решетки.

Возникает вопрос, насколько чувствительна оптимальная структура атомов к виду потенциала взаимодействия атомов. Для этой цели в табл. XVI приводятся значения суммарной энергии связи атомов в кластере, содержащем 13 атомов, для структуры икосаэдра ( $E_i$ ) и кубоктаэдра ( $E_c$ ), когда потенциал взаимодействия между атомами имеет вид:

$$U(R) = D \left[ \frac{(a/R)^l}{l} - \frac{(a/R)^k}{k} \right] \left( \frac{1}{k} - \frac{1}{l} \right)^{-1} \quad (44)$$

(обозначения те же, что и в формуле (22)). Расчеты относятся к разным значениям параметров  $l$  и  $k$ . Как следует из данных таблицы, выбор оптимальной структуры для заполненных оболочек кластера не очень чувствителен к виду потенциала взаимодействия.

На рис. 19 представлены энергии связи поверхностного атома в кластере

Таблица XVI. Энергия связи атомов в кластере с  $n = 13$ 

|           | $k,l = 4-8$ | $6-12$ | $8-12$ | $8-16$ | $12-18$ |
|-----------|-------------|--------|--------|--------|---------|
| $E_i / D$ | 50,23       | 44,33  | 42,45  | 43,60  | 39,56   |
| $E_c / D$ | 47,27       | 40,80  | 38,79  | 38,10  | 36,62   |

для леннард-джонсовского взаимодействия между атомами при заполнении второй и третьей оболочек икосаэдра [77]. В грубом приближении можно представить картину, которая получается в кластере с полной упаковкой — энергия связи не меняется при заполнении одной оболочки или меняется с некоторой периодичностью. Вместе с тем, имеются особенности, которые, видимо, связаны с характером взаимодействия атомов. В частности, при заполнении третьей оболочки атома выделяются кластеры с  $n = 70, 79$  и  $135$ . Эти значения должны были бы стать магическими числами этого кластера, т.е. в газе, где образуются кластеры, таких кластеров должно быть значительно больше, чем для соседних значений  $n$ . Для сравнения укажем, что магическими числами кластера  $Xe_n^+$  в данной области  $n$  являются  $71, 87, 141$  [87].

Если кратко проанализировать эксперименты по исследованию заряженных кластеров  $A_n^+$  ( $A \equiv Ne, Ar, Kr, Xe$ ) [87—96], то можно сделать следующие

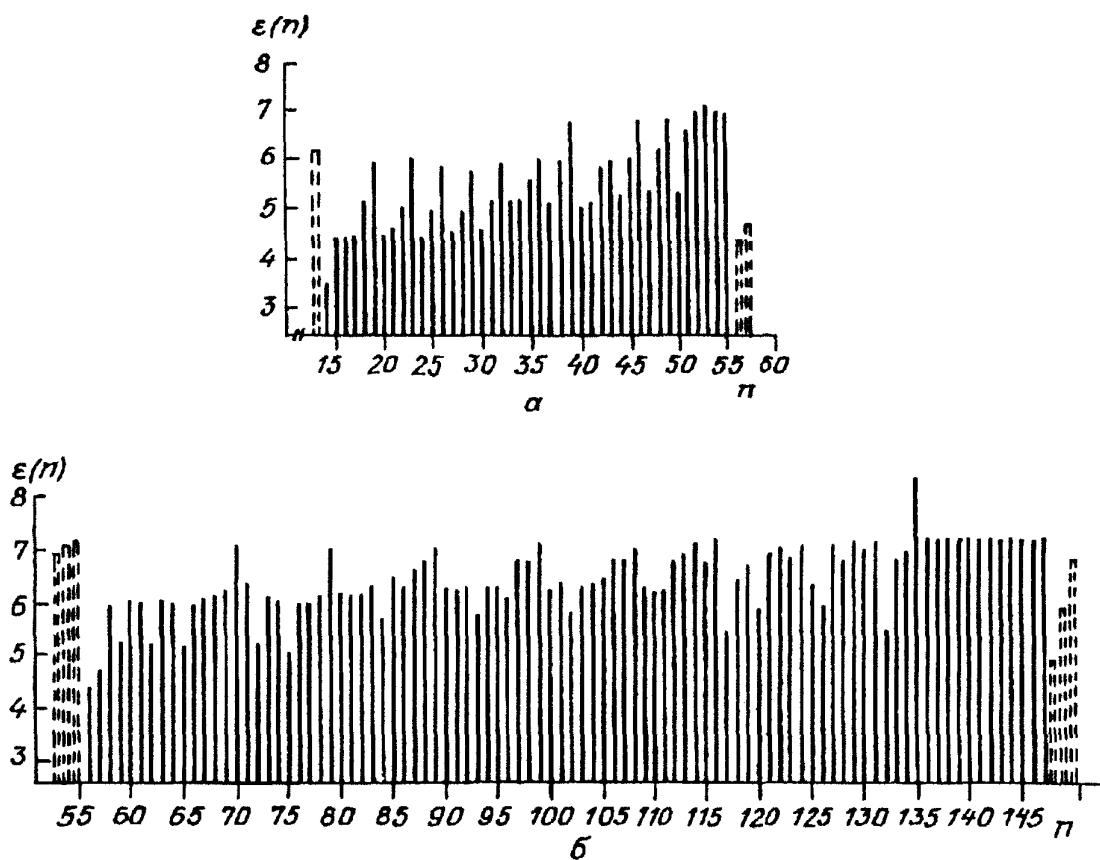


Рис. 19. Энергия связи поверхности атома (в единицах  $D$ ) в леннард-джонсовском кластере при нулевой температуре [77].  $a: n = 13 - 55$ .  $b: n = 55 - 147$

выводы. Магические числа кластеров разного сорта часто не совпадают, что свидетельствует о чувствительности структуры кластера с незаполненными оболочками и характеру взаимодействия в нем. Не всегда согласуются магические числа, полученные для одного и того же элемента в разных экспериментах. Это свидетельствует о роли условий образования кластеров. Вместе с тем все эксперименты подтверждают тот факт, что заполненная структура икосаэдра является наиболее стабильной структурой. Этому соответствуют магические числа, которые наблюдаются в разных экспериментах для разных элементов. Эти числа равны 13, 55 и 147, 309, 561, 923<sup>(2\*)</sup>. Возвращаясь к методу построения кластеров с плотной упаковкой, проанализируем его достоинства и недостатки, опираясь на информацию, полученную для леннард-джонсовского потенциала. Как было видно, оптимальной структурой этого кластера при не очень больших  $n$  является структура икосаэдра. Эта структура не вмещается в рамки структур с плотной упаковкой, элементы которой моделируются жесткими сферами, так что расстояния между соседними атомами строго заданы. Икосаэдр моделируется упругими шарами и не обладает симметрией структур с плотной упаковкой, которая и позволила упростить задачу. Поэтому рассматриваемый метод не позволяет определить оптимальную энергию кластера при нулевой температуре.

Достоинством метода является его простота, позволяющая проанализировать кластеры с произвольным (не очень большим) значением  $n$ . Это предоставляет возможности для приближенного анализа различных свойств большого кластера, особенно при использовании численных методов.

**4.4. Поверхностная энергия кластеров.** На рис. 15 представлена поверхностная энергия кластера со структурой гранецентрированной кубической решетки при больших числах атомов  $n$  в нем. Эта зависимость относится к нулевой температуре кластера. Как видно, зависимость от числа атомов в кластере такая же, как для макроскопической частицы, где эта величина пропорциональна площади поверхности, т.е.  $n^{2/3}$  (см. формулу (41)). На рис. 16 представлены значения коэффициента пропорциональности в формуле (41). Как видно, величина  $B$  является случайной функцией  $n$ , причем, видимо, амплитуда осцилляции этой функции уменьшается с ростом  $n$ . Статистическая обработка данных рис. 16 дает

$$B = 7,8 \pm 0,2, \quad (45)$$

так что эту величину с точностью до нескольких процентов можно считать константой.

Считая кластер макроскопической частицей, найдем отсюда удельную поверхностную энергию как

$$\varepsilon_{\text{sur}} = E_{\text{sur}} / 4\pi r^2 = CD/a^2, \quad (46)$$

где  $C = A/(18\pi)^{1/3}$ . Как следует из формул (45), (46),  $C = 2,03 \pm 0,05$ , что совпадает с выражением для удельной поверхностной энергии кристалла (23)

в пределах точности этих результатов.

При увеличении температуры поверхностная энергия кластера увеличивается, поскольку некоторые атомы кластера переходят на оболочки с меньшей энергией связи атомов. Поскольку поверхностная энергия кластера выделяется при объединении двух кластеров, существенно не только температурное изменение поверхностной энергии данного кластера, но и как эта величина зависит от числа атомов в кластере.

На рис. 20 представлено относительное температурное изменение поверхностной энергии ряда кластеров с замкнутыми оболочками. Анализ этих данных показывает, что температурное изменение поверхностной энергии кластера является нерегулярной функцией числа атомов в кластере. Оно, в первую очередь, зависит от числа атомов кластера с энергией связи  $7D$  и  $6D$  на заполненных оболочках кластера и числа атомов с энергией связи  $5D$  на незаполненных оболочках, ибо изменение поверхностной энергии кластера в первую очередь связано с переходами атомов между этими оболочками. Поэтому, если два кластера объединяются и при этом выделяется избыток поверхностной энергии, то температурное изменение этой разности поверхностной энергии может быть разным в зависимости от структуры объединяемых и образуемого кластеров.

Для демонстрации этого утверждения примем, что температурное изменение поверхностной энергии для кластеров с  $n \sim 200$  такое же, как для кластера с  $n = 201$ , для кластеров с  $n \sim 400$  такое же, как для кластера с  $n = 405$ , а для кластеров с  $n \sim 800$  такое же, что и для кластера с  $n = 791$ . Тогда получим, что энергия, выделяемая при объединении кластеров с  $n \sim 200$  при температуре плавления кристалла, на 18% больше, чем при нулевой температуре, а эн-

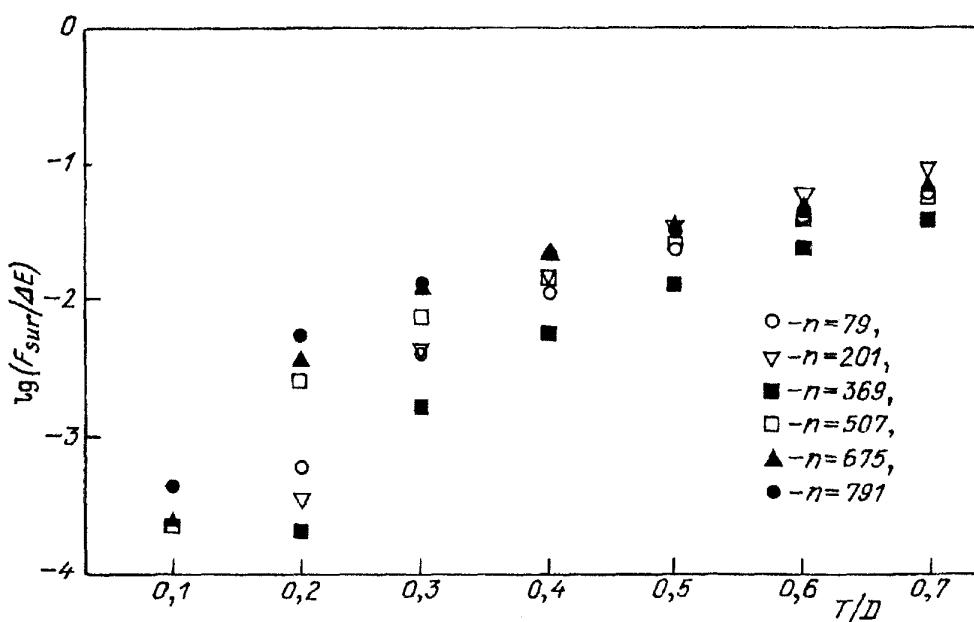


Рис. 20. Температурная зависимость для относительного изменения поверхностной энергии ряда кластеров со структурой кубической гранецентрированной решетки и заполненными оболочками

гия, выделяемая при объединении двух кластеров с  $n \sim 400$  при температуре плавления кристалла, на 5 % меньше, чем при нулевой температуре.

Отдельным вопросом является определение поверхностной энергии кластера при наличии дальнодействующего взаимодействия между атомами. Действительно, если определить полную энергию кластера в соответствии с формулами (39), (41)

$$E(n) = An + Bn^{2/3}, \quad (47)$$

то коэффициент  $A$  является плавной функцией  $n$ , поскольку вклад дальнодействующего взаимодействия в энергию сублимации кластера отличается от соответствующей величины для бесконечного кристалла. Поэтому правильно ввести поверхностную энергию как часть энергии, которая выделяется при объединении двух кластеров в больший кластер. Тогда поверхностная энергия кластера дается формулой

$$E_{\text{sur}} = \frac{3}{2} n \frac{d(E/n)}{dn}. \quad (48)$$

При этом формула работает в ограниченной области  $n$ . В соответствии с этой формулой представим выражение для поверхностной энергии кластера в виде:

$$E_{\text{sur}} = \gamma \Delta H \cdot n^{2/3}. \quad (49)$$

где  $\Delta H = A$  — энергия сублимации кластера, приходящаяся на один атом. Эта величина зависит от размера кластера. В случае леннард-джонсовского кластера коэффициент пропорциональности  $\gamma$  равен 1,51, если использовать значения энергии, полученные для кластеров со структурой икосаэдра и  $n < 3000$  [78], и  $\gamma = 1,43$ , если использовать численные расчеты [77] для кластеров с  $n \leq 150$ .

## 5. Пористые системы

**5.1. Поверхностная энергия разреженных пористых систем.** Полученные результаты для поверхностной энергии могут быть использованы как модельные при анализе пористых веществ, построенных из малых элементов. Далее будет проанализирована одна из задач такого типа. Пористые вещества с большой удельной площадью внутренней поверхности обладают высокой удельной поверхностной энергией. Эта энергия может выделяться, превращаясь в тепло, при сокращении удельной площади внутренней поверхности. Выделение тепла ведет к повышению температуры объекта и может ускорить процесс дальнейшего сокращения площади внутренней поверхности объекта. Тем самым при некоторых условиях может возникнуть тепловый взрыв [99], отвечающий быстрому переходу поверхностной энергии в тепло. Этот процесс может распространяться в пористом веществе в виде тепловой волны.

Такой процесс для аэрогеля [100, 101] и фрактальной нити [102, 103] был рассмотрен автором ранее [99]. Именно тепловым взрывом аэрогеля, вызван-

ным утечкой и воспламенением метилового спирта, можно было бы объяснить взрыв, произошедший в 1984 г. на шведской фирме "АЭРОГЛАС" [104], где было освоено производство аэрогеля двуокиси кремния в больших масштабах. Однако данное утверждение и численные оценки вызвали возражения со стороны специалистов. Поэтому далее, основываясь на полученные ранее результаты, будут более детально проанализированы пороговые параметры процесса.

Рассматриваемый процесс протекает следующим образом. По мере того, как температура структуры достигает температуры плавления, она распадается на жидкие капли, которые далее объединяются друг с другом. Выделяемая при этом энергия переносится на соседние элементы конструкции и вызывают ее плавление. Образование жидких капель ускоряет процесс на несколько порядков, так что для распространения тепловой волны вдоль фрактальной нити необходимо, чтобы хотя бы часть материала стала жидкой. В противном случае характерное время теплоотвода окажется меньше времени сокращения внутренней поверхности, так что тепловая волна не сможет распространяться вдоль фрактальной нити. Для аэрогеля условия менее жесткие, однако, температура на фронте тепловой волны должна быть достаточно высокой, чтобы процесс сокращения удельной энергии протекал эффективно. Далее потребуем для протекания процесса, чтобы поверхностная энергия пористой системы была достаточной для нагревания материала до температуры плавления.

Заметим, что коэффициент поверхностного натяжения и удельная поверхностная энергия являются разными характеристиками, хотя они и совпадают при нулевой температуре. Коэффициент поверхностного натяжения характеризуется разностью нормальной и тангенциальной компонент силы, действующей на атом по мере его перемещения через границу раздела. Эта величина чувствительна к образованию вакансий на поверхности вблизи нее, так что она резко падает с ростом температуры, особенно в жидким состоянии вещества. Для жидкой системы атомов с короткодействующим взаимодействием, находящейся при температуре плавления, коэффициент поверхностного натяжения примерно в два раза меньше, чем при нулевой температуре. Далее он резко падает с ростом температуры.

Что же касается удельной поверхности энергии, то для системы атомов с короткодействующим взаимодействием она не столь резко меняется с температурой. Эта величина, в отличие от коэффициента поверхностного натяжения, не столь чувствительна к концентрации вакансий на поверхности и внутри системы. Для жидкого состояния при температуре плавления она дается формулой (32) и ненамного меньше значения (24) при нулевой температуре. Далее мы воспользуемся формулой (32) для удельной поверхностной энергии пористой системы.

Эта формула относится к системам с короткодействующим взаимодействием атомов и может быть использована как модельная для других систем. В последнем случае точность формулы можно оценить — 50 %, используя срав-

нение реальных значений с модельной формулой, выполненное для коэффициента поверхностного натяжения.

Используем формулу (32) для аэрогеля двуокиси кремния. На основе параметров двуокиси кремния ( $\Delta H = 133$  ккал/моль,  $\rho = 2,1$  г/см<sup>3</sup> [105]) получим для удельной поверхностной энергии этого материала  $\epsilon_{\text{sur}} = 1,6$  Дж/м<sup>2</sup>. Если считать, что теплоемкость двуокиси кремния не меняется с температурой, то, используя его значение при комнатной температуре  $C_p = 0,75$  Дж/г·К [105], находим, что порог рассматриваемого процесса отвечает удельной площади поверхности аэрогеля 800 м<sup>2</sup>/г. Напомним, что точность этого результата характеризуется множителем порядка 2. Максимальные значения удельной площади аэрогеля двуокиси кремния примерно вдвое превышают полученное пороговое значение. Поэтому можно ожидать, что существующие образцы аэрогеля могут быть взрывчатыми веществами, хотя достоверность этого вывода ограничена.

Тем не менее, этот результат может быть использован как оценка для более точного определения параметров теплового взрыва аэрогеля. Для этой цели кусок аэрогеля нагревается, и при разных температурах образца один из его элементов доводится по температуре плавления, например, лазерным излучением. Температура образца, при которой происходит тепловой взрыв, дает информацию о его поверхностной энергии и теплофизических параметрах аэрогеля при высоких температурах.

Отметим еще одно обстоятельство, относящееся к рассматриваемому процессу. Рассмотрим аэрогель с максимальным значением удельной площади внутренней поверхности  $S = 1500$  м<sup>2</sup>/г [106]. Рассмотрим этот аэрогель на основе распространенной модели в виде совокупности независимых шаров. Тогда каждый шар имеет радиус  $r = 0,41$  нм, и поскольку плотность молекул в твердой двуокиси кремния равна  $2,1 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, получим отсюда, что каждый такой шар содержит примерно 260 молекул. Тем самым такой шар — кластер средних размеров, который не является макроскопической частицей. В частности, фазовый переход — кристалл в нем носит другой характер, а это означает, что ему соответствует большая удельная поверхностная энергия, чем макроскопической частице.

**5.2. Пузыри и фазовый переход твердое тело — жидкость.** Известно [107], что фазовый переход твердое тело — жидкость связан с образованием вакансий (или дырок) внутри конденсированной системы. Эти вакансии приводят к потере дальнего порядка в системе. Далее мы рассмотрим эту проблему феноменологически, опираясь на параметры перехода, измеренные для конденсированных инертных газов (см. табл. VII), а также законы подобия вместе с концепцией о возникновении вакансий в жидком состоянии системы с короткодействующим взаимодействием атомов.

Отметим, что концентрация вакансий весьма мала для твердого состояния

системы. Действительно, при температуре плавления  $T_{\text{пл}} = 0,58 D$  больцмановский фактор в вероятности термического образования простой вакансии  $\exp(-12D/T) = 1 \cdot 10^{-9}$  весьма мал ( $12D$  — энергия образования простой вакансии, связанной с удалением одного атома из конденсированной системы атомов с плотной упаковкой). Тогда изменение плотности кристалла при нагревании ниже температуры плавления и определяется ангармонизмом колебания атомов. Рост температуры ведет к увеличению расстояния между ближайшими соседями. При нулевой температуре плотность кристалла составляет  $\rho_0 = \sqrt{2} m/a^3$ , где  $m$  — масса атома,  $a$  — расстояние между атомами в двухатомной молекуле, находящейся в основном состоянии. Относительное изменение плотности при изменении температуры от нулевой до температуры плавления кристалла равно  $1 - (\rho_s/\rho_0)$ , где  $\rho_s$  — плотность кристалла при температуре плавления. Табл. XVII содержит значения этого параметра для разных твердых инертных газов.

Таблица XVII. Приведенные параметры конденсированного состояния инертных газов при температуре плавления

|   | Ne    | Ar    | Kr    | Xe    | Среднее           |
|---|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| $1 - (\rho_s/\rho_0)$                               | 0,137 | 0,126 | 0,136 | 0,131 | $0,132 \pm 0,005$ |
| $\Delta H_{\text{melt}}/D$                          | 0,825 | 0,923 | 0,907 | 0,910 | $0,89 \pm 0,04$   |
| $E_{\text{bub}}/n$                                  | 8,3   | 8,6   | 8,0   | 8,3   | $8,3 \pm 0,2$     |
| $n$ — число вакансий в пузыре                       | 45    | 37    | 59    | 45    | $46 \pm 9$        |
| $\eta$ — часть атомов на поверхности пузырей $\eta$ | 0,209 | 0,205 | 0,190 | 0,200 | $0,201 \pm 0,008$ |

Фазовый переход твердое тело — жидкость ведет к образованию вакансий — пузырей внутри конденсированной системы атомов. Каждый пузырь состоит из одной или нескольких простых вакансий, т.е. отвечает удалению одного или нескольких атомов. Эта концепция, взятая здесь за основу, развивается специалистами физики фазовых переходов (см., например, [108]). Далее мы определим средние размеры пузырей, образующихся при фазовых переходах различных инертных газов, используя общую информацию об этом процессе, а также значения энергетических параметров кластеров, удаляемых при этом из конденсированной системы атомов.

Для этого определим сначала энергию  $\epsilon_{\text{melt}}$ , относящуюся к одной связи при температуре плавления. При нулевой температуре эта величина равна  $D$  — энергии диссоциации двухатомной молекулы в основном состоянии. Поскольку температуры плавления и кипения близки, примем, что им соответствует одинаковая энергия одной связи. Ранее было получено (формула (27)), что для разных вариантов неупорядоченной модели поверхности конденсированной системы атомов энергия испарения одного атома составляет  $\epsilon_{\text{ev}} = 6D$ . Тем самым  $\epsilon_{\text{ev}}/6$  представляет собой энергию одной связи при температуре кипения,

а следовательно, и температуре плавления. В табл. XVII приведены соответствующие параметры для разных инертных газов.

Используем данные табл. XVII для определения средних параметров пузырей, образуемых при плавлении кристаллов инертного газа. Пусть пузырь содержит  $n$  простых вакансий, т.е. образован при удалении  $n$  атомов из кристалла. Энергия его образования равна

$$E_{\text{bub}} = 6nD + E_{\text{sur}}, \quad (50)$$

где  $E_{\text{sur}}$  — поверхностная энергия удаляемого кластера, содержащего  $n$  атомов. Энергия, затрачиваемая на образование простой вакансии, т.е. связанная с удалением одного атома, равна

$$\epsilon_{\text{bub}} = E_{\text{bub}}/n = 6D + (E_{\text{sur}}/n), \quad (51)$$

где  $D$  — энергия, приходящаяся на одну связь при температуре плавления. На рис. 21 представлена зависимость величины  $\epsilon_{\text{bub}}$  от  $n$ , которая использует данные для кластеров с кубической гранецентрированной решеткой.

С другой стороны, можно определить эту величину на основании измеряемых параметров фазового перехода. Обозначая  $\rho_s$ ,  $\rho_l$  — плотность конденсированной системы атомов в кристаллическом и жидкоком состояниях при температуре плавления, находим, что при фазовом переходе концентрация образуемых вакансий составляет  $(\rho_s - \rho_l)/\rho_s$  ( $\rho_l$  — плотность жидкого состояния при температуре плавления), так что плотность простых вакансий (число атомов, удаленных из единицы объема вещества) равно

$$N_{\text{vac}} = (1 - \rho_l/\rho_s) \cdot \sqrt{2}/a^3, \quad (52)$$

где  $a$  — расстояние между ближайшими соседями при температуре плавления ( $\sqrt{2}/a^3$  — плотность атомов в структуре с плотной упаковкой). Кроме того, измеряемой является теплота плавления  $\Delta H_{\text{melt}}$ , относящаяся к единице объема вещества. Используя эту величину, находим, что энергия образования простой вакансии равна

$$E_{\text{bub}}/n = \Delta H_{\text{melt}}/N_{\text{vac}}. \quad (53)$$

Подставляя (51) и (52) в (53), определим среднее число простых вакансий в пузырях, образуемых при плавлении кристаллов инертного газа. Соответствующие результаты представлены в табл. XVII и на рис. 21. Вызывает удивление большое число простых вакансий в отдельном пузыре. Не будем обсуждать этот факт — дадим возможность специалистам более компетентно проанализировать этот результат и объяснить, является ли наличие большого числа вакансий в пузыре общей закономерностью.

При этом отметим, что результат учитывает особенности используемой модели, в которой пренебрегается дальнодействующим взаимодействием атомов. Поэтому в конденсированной системе атомов отсутствуют напряжения, в том числе и при возникновении вакансий, а сами вакансии не взаимодействуют друг с другом. Ранее (п. 3.1) было показано, что наблюдаемые значения энергии

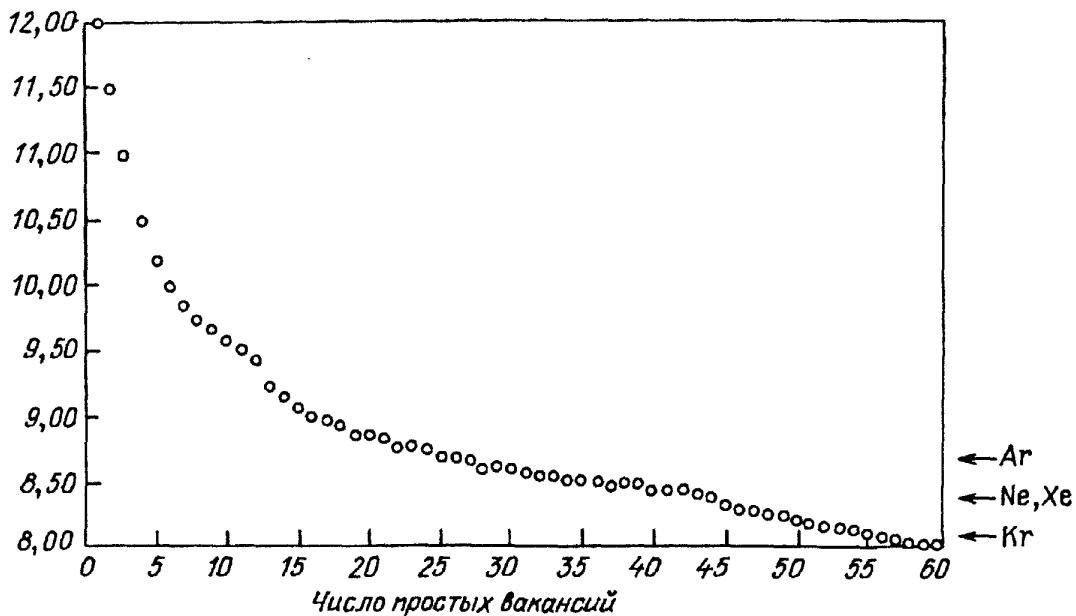


Рис. 21. Зависимость энергии, затрачиваемой на образование одной простой вакансии (удаление одного атома) от числа простых вакансий в пузыре (числа атомов в удаленном кластере) в конденсированной системе атомов с плотной упаковкой

сублимации конденсированных инертных газов ближе к значениям, отвечающим данной модели, чем модели конденсированной системы с леннард-ジョンсовским взаимодействием атомов. Если определить среднее число вакансий в пузыре в рамках модели системы с леннард-ジョンсовским взаимодействием атомов, то получим еще большие значения  $n$  — среднее число простых вакансий в пузыре.

Как видно, жидкое состояние представляет собой пористое вещество, и эти поры внутри вещества позволяют атомам менять свое положение друг относительно друга. Исходя из полученных параметров пузырей, определим параметры этого пористого вещества. Одной из основных характеристик пористого вещества является удельная площадь его внутренней поверхности. Далее мы введем подобную характеристику, удобную для понимания рассматриваемого физического явления, — концентрацию атомов на поверхности пузырей  $\eta$ , т.е. часть атомов, которая находится на поверхности пузыря. При этом пузырь рассматривается как макроскопическое образование радиуса  $r$ , так что если он содержит  $n$  простых вакансий, то его радиус может быть найден из выражения

$$n = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{a^3} = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} \left(\frac{r}{a}\right)^3, \quad (54)$$

где  $\sqrt{2}/a^3 = \rho_s/m$  — плотность атомов в данной системе, так что  $\rho_s$  — плотность кристалла при температуре плавления,  $m$  — масса атома.

Относительное число атомов на поверхности пузыря равно

$$\eta = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_s}\right) \cdot \frac{4\pi r^2 a}{4\pi r^3/3} = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_s}\right) \left(\frac{36\pi\sqrt{2}}{n}\right)^{1/3}, \quad (55)$$

где  $\rho_s, \rho_l$  — плотность конденсированной системы в твердом и жидким состояниях при температуре плавления кристалла,  $n$  — среднее число простых вакансий в пузыре. Числовые значения  $\eta$  для разных инертных газов содержатся в табл. XVII. Как видно, в жидких инертных газах примерно 20% атомов находятся на поверхности пузырей.

Отметим, что параметры жидкости, как пористого тела, с повышением температуры меняются не очень резко. Так, при переходе жидкого инертного газа от температуры плавления до температуры кипения при атмосферном давлении доля объема, занимаемого вакансиями, изменяется от  $13,2 \pm 0,5\%$  до  $15,4 \pm 0,8\%$ . При этом, поскольку температуры плавления и кипения близки, считаем, что изменение плотности жидкости связано с образованием новых вакансий.

Наличие пор в жидкости изменяет ее поверхностные свойства. Ранее было рассмотрено поверхностное натяжение, которое характеризуется силой, действующей на межфазовой поверхности жидкость — газ.

Далее проанализируем изменение поверхностной энергии в результате перехода кристалл — жидкость. Если аппроксимировать пузыри сферами определенного радиуса и провести в жидкости произвольную плоскость, то часть площади поверхности этой плоскости, которая окажется внутри пузырей, составит  $\Delta V/V$ , где  $\Delta V$  — часть выделенного объема  $V$  жидкости, занятого пузырями. Отсюда следует, что фазовый переход кристалл — жидкость приводит к уменьшению удельной поверхностной энергии конденсированной системы атомов с короткодействующим взаимодействием примерно на 13 %. Как видно, это изменение не зависит от размера образующихся пузырей, а выражается через концентрацию простых вакансий, т.е. число атомов, удаленных из единицы объема структуры.

Таким образом, при температуре плавления для удельной поверхностной энергии жидкости получим вместо (32) формулу

$$\epsilon_{\text{sur}} = (1,69 \pm 0,12) D/a^2, \quad (56)$$

где  $D$ ,  $a$  — энергия диссоциации и равновесное расстояние между ядрами двухатомной молекулы, находящейся в основном состоянии.

## 6. Заключение

Проведенный анализ показывает достоинства и недостатки модели короткодействующего взаимодействия атомов. Короткодействующее взаимодействие, которое включает в себя резкое изменение потенциала в отталкивательной области взаимодействия, неглубокую и неширокую яму в области притяжения и отсутствие дальнодействующего взаимодействия, позволяет моделировать атомы более или менее жесткими шарами. Модель короткодействующего взаимодействия атомов хорошо описывает системы атомов с отталкивательным

обменным взаимодействием. Наиболее подходящими системами такого рода являются инертные газы в газовом или конденсированном состоянии. К "экзотическим" системам данного типа относятся метастабильные кристаллы [110], которые состоят из атомов с ненулевым электронным спином, и спины всех атомов направлены в одну сторону; твердый углерод, состоящий из кластеров  $C_{60}$  [68, 69] и т.д. Системы атомов с некороткодействующим (и соответственно, непарным) взаимодействием атомов могут использовать результаты, полученные для систем с парным короткодействующим взаимодействием, как модельные.

Однако интерес к атомам с короткодействующим взаимодействием не исчезает практическиностью модели. Она ставит целый ряд принципиальных вопросов, в которых легче разобраться в рамках этой простой модели. Как было показано выше, скэйлинг для конденсированных систем инертных газов выполняется лучше, чем можно было бы ожидать из общих представлений. Согласно этому скэйлингу различные параметры конденсированной системы атомов можно выразить через параметры двухатомной молекулы — энергию диссоциации и равновесное расстояние между ядрами в молекуле. Однако осмысление результатов, которые следуют из обработки экспериментальных данных, позволит более просто понять некоторые принципиальные закономерности и получить ответ на ряд вопросов.

Первый из них — плавление, которое имеет место при температуре  $0,58 D$  (см. табл. VIII) и представляет собой фазовый переход, связанный с потерей дальнего порядка. Процесс плавления связан с образованием вакансий внутри конденсированной системы, и рассматриваемые подходы с использованием данных по параметрам процесса позволяет получить информацию об этих вакансиях. Эта информация может быть полезной при более детальном анализе процесса. Другой вопрос такого рода — температурная зависимость удельной поверхностной энергии и коэффициента поверхностного натяжения при температурах порядка температуры плавления. Еще одна проблема — переход к критической точке. Все эти вопросы могут быть подробно рассмотрены на основе рассматриваемой модели короткодействующего (и соответственно парного) взаимодействия атомов.

Очевидно, эти вопросы имеют свои ответы у специалистов, однако сложность используемых для этого методов не всегда делает их убедительными для специалистов других направлений физики, а ограниченность систем, к которым эти методы относятся, не делает их универсальными. Понимание этих проблем на простой модели, каковой является система с короткодействующим взаимодействием атомов, может дать более простые и универсальные способы описания, доступные для более широкого круга ученых.

Выделим методическую сторону проблемы. Результаты, представленные в данном обзоре, получены аналитическими методами и из простых соображений. Включение этих концепций в современные численные методы [111, 112]

имеет принципиальное значение. Например, методы молекулярной динамики показывают, что для кластера понятие температуры плавления теряется, ибо при некоторых температурах атомы кластера могут свободно перемещаться вблизи поверхности кластера, тогда как внутри него оказываются закрепленными [113]. Если жидкое состояние связывать с возможностью атомов системы более или менее часто менять свое положение, то в кластере могут существовать жидкая и твердая фазы, причем температуры плавления и замерзания могут различаться [114]. Представленные модели короткодействующего взаимодействия атомов хорошо включаются в рамки современных компьютерных методов, в частности, они легко объединяются с методом молекулярной динамики. Использование современных компьютерных методов в рамках представленной модели открывает новые возможности в понимании принципиальных вопросов физики кластеров.

Автор выражает благодарность В.Б. Леонасу за ценные замечания.

### Приложение. Сечение рассеяния в резко изменяющемся потенциале

Определим дифференциальное и усредненное сечение рассеяния атомов в случае резко меняющегося отталкивателяного потенциала взаимодействия между классическими частицами, взяв за основу потенциал с бесконечной стенкой (см. рис. 1). Угол рассеяния  $\vartheta$  классических частиц дается соотношением [109]:

$$\vartheta = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\epsilon} \right)^{-1/2} \frac{\rho dR}{R^2}, \quad (\text{П.1})$$

здесь  $\rho$  — прицельный параметр столкновения,  $R$  — расстояние между частицами,  $\epsilon$  — энергия столкновения в системе центра инерции,  $U(R)$  — потенциал взаимодействия атомов,  $r_0$  — расстояние наибольшего сближения, удовлетворяющее соотношению

$$1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} - \frac{U(r_0)}{\epsilon} = 0. \quad (\text{П.2})$$

Разложим сечение по малому параметру  $1/n$ , где  $n = - d \ln U(R) / dR$ . В нулевом приближении будем считать  $U(R) = 0$ ,  $R \geq r_0$ ,  $U(R) = \infty$ ,  $R \leq r_0$ . С учетом этого получим

$$\vartheta = \pi - 2 \arcsin \frac{\rho}{r_0} - 2 \Delta \vartheta, \quad (\text{П.3})$$

$$\begin{aligned} \Delta \vartheta = & \int_{r_0}^{\infty} \left[ \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\epsilon} \right)^{-1/2} - \right. \\ & \left. - \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} \right)^{-1/2} \right] \frac{\rho dR}{R^2}. \end{aligned} \quad (\text{П.4})$$

Соотношения (П.3) и (П.4) точные. Используемое выражение для угла рассеяния удобно, ибо в нашем случае  $\Delta\vartheta \sim 1/n$ . Чтобы избавиться от расходимостей при вычислении интеграла (П.4), воспользуемся соотношением

$$\begin{aligned} -\frac{d}{d\rho} \int_{r_0}^{\infty} \left[ \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\epsilon} \right)^{1/2} - \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} \right)^{1/2} \right] dR = \\ = -\frac{dr_0}{d\rho} \left( 1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} \right)^{1/2} + \\ + \int_{r_0}^{\infty} \left[ \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\epsilon} \right)^{-1/2} - \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} \right)^{-1/2} \right] \frac{\rho dR}{R^2}, \end{aligned}$$

откуда имеем

$$\begin{aligned} \Delta\vartheta = \frac{dr_0}{d\rho} \left( 1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} \right)^{1/2} - \\ - \frac{d}{d\rho} \int_{r_0}^{\infty} \left[ \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\epsilon} \right)^{1/2} - \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} \right)^{1/2} \right] dR. \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

Учитывая, что последний интеграл сходится вблизи  $R \equiv r_0$  ( $R - r_0 \sim 1/n$ ), находим его с точностью до  $1/n$ :

$$\begin{aligned} \int_{r_0}^{\infty} \left[ \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} \right)^{1/2} - \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{U(R)}{\epsilon} \right)^{1/2} \right] dR \approx \\ \approx \left( 1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} \right)^{1/2} \int_{r_0}^{\infty} \left\{ 1 - \left[ 1 - \left( \frac{r_0}{R} \right)^n \right]^{1/2} \right\} dR = \\ = \left( \rho^2 - r_0^2 \right)^{1/2} \int_0^1 \frac{1 - (1 - x)^{1/2}}{nx^{1+(1/n)}} dx = \frac{2}{n} (1 - \ln 2) \left( r_0^2 - \rho^2 \right)^{1/2}, \end{aligned}$$

где

$$x = \frac{U(R)}{\epsilon} \left( 1 - \frac{\rho^2}{R^2} \right)^{-1} = \frac{r_0^n}{R^n}.$$

Отсюда находим

$$\Delta\vartheta = \frac{dr_0}{d\rho} \left( 1 - \frac{\rho^2}{r_0^2} \right)^{1/2} + \frac{2(1 - \ln 2)}{n} \frac{d}{d\rho} \left( r_0^2 - \rho^2 \right)^{1/2}. \quad (\text{П.6})$$

Формулы (П.2), (П.3) и (П.6) позволяют получить выражение для угла рассеяния в случае резко меняющегося отталкивателяного потенциала. Вводя  $u = U(r_0)/\epsilon$ , имеем на основании указанных формул

$$\vartheta = 2 \arcsin u^{1/2} - 2 \left[ \frac{2 - (n-2)\ln 2}{n} \right] \frac{[u(1-u)]^{1/2}}{1 + [(n-2)u/2]} \approx \\ \approx 2 \arcsin^{1/2} - 2 \ln 2 \frac{[u(1-u)]^{1/2}}{1 + (nu/2)}, \quad (\text{П.7})$$

где  $n = -d\ln u/d\ln r_0$ . Это выражение имеет самостоятельное значение, позволяя найти зависимость угла рассеяния от прицельного параметра столкновения  $\rho$ , который связан с расстоянием наибольшего сближения  $r_0$  формулой (П.2):

$$u = 1 - (\rho^2/r_0^2). \quad (\text{П.8})$$

При вычислении диффузионного сечения рассеяния учтем, что основной вклад в сечение вносит область значений  $u \sim 1$ , в которой выражение (П.7) имеет вид

$$\vartheta = 2 \arcsin u^{1/2} - \frac{4 \ln 2}{n} \left( \frac{1-u}{u} \right)^{1/2}. \quad (\text{П.9})$$

Считая второе слагаемое малым, имеем с точностью до членов  $\sim 1/n$ :

$$\sigma^{(1)} = \int_0^\infty (1 - \cos \vartheta) \cdot 2\pi \rho d\rho = \\ = \pi \int 2u \left[ (1-u) dr_0^2 - r_0^2 du \right] + \\ + \pi \int_0^1 \frac{4 \ln 2}{n} \left( \frac{1-u}{u} \right)^{1/2} \cdot 2 [u(1-u)]^{1/2} r_0^2 du.$$

При этом на основании (П.8) мы воспользовались соотношением  $d\rho^2 = (1-u)dr_0^2 - r_0^2 du$  и учли, что первое слагаемое составляет  $\sim 1/n$  от второго. Вычисляя в первом слагаемом интеграл по  $du$  по частям, имеем, учитывая, что  $\rho = 0$ , соответствует  $u = 1$ , а  $\rho = \infty$  отвечает  $u = 0$ :

$$- \int_1^0 2\pi r_0^2 u du = \pi R_0^2 u^2 \Big|_0^1 - \int \pi u^2 \cdot 2r_0 dr_0 = \\ = \pi R_0^2 + \int_0^1 2\pi u r_0^2 du/n = \pi R_0^2 (1 + n^{-1}),$$

где  $u(R_0) = 1$ , т.е.  $U(R_0) = \varepsilon$ . Повторяя эти выкладки для других интегралов и ограничиваясь членами  $\sim 1/n$ , получим окончательно

$$\sigma^{(1)} = \pi R_0^2 \left( 1 + \frac{3-4 \ln 2}{n} \right).$$

Представим диффузионное сечение в виде  $\sigma^{(1)} = \pi R_1^2$ , т.е.

$$R_1 = R_0 + [(1,5 - 2 \ln 2)/n].$$

Имеем

$$u(R_1) = (R_0/R_1)^n \approx \exp(-3/2 + 2 \ln 2) = \\ = 4 \exp(-3/2) = 0,89.$$

Таким образом, диффузионное сечение рассеяния равно [16, 18]

$$\sigma^{(1)} = \pi R_1^2$$

при

$$\frac{U(R_1)}{\varepsilon} = 0,89. \quad (\text{П.11})$$

Проведем усреднение сечения по максвелловскому распределению частиц. Определим среднее сечение, входящее в выражение для коэффициента диффузии (см. формулу (9)):

$$\sigma_1(T) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \sigma^{(1)}(\varepsilon) e^{-x} x^2 dx, \quad (\text{П.12})$$

где  $x = \varepsilon/T$ ,  $T$  — температура газа. Из формулы (П.11) следует, что  $\sigma^{(1)}(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-2/n}$ , так что

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)}(\varepsilon) &= \sigma^{(1)}(\varepsilon_0) (\varepsilon \varepsilon_0^{-1})^{2/n} = \\ &= \sigma^{(1)}(\varepsilon_0) \left[ 1 - \left( \frac{2}{n} \right) \ln (\varepsilon \varepsilon_0^{-1}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{П.13})$$

Эта формула справедлива в области  $\varepsilon \sim \varepsilon_0$ , где второе слагаемое значительно меньше первого. Подставляя (П.13) в (П.12), получим для среднего сечения

$$\sigma_1(T) = \sigma^{(1)}(\varepsilon_0) \left[ 1 + \frac{2}{n} \ln (\varepsilon_0 T^{-1}) - \frac{1}{n} \int_0^{\infty} x^2 \ln x e^{-x} dx \right].$$

Выберем значение  $\varepsilon_0$  таким, чтобы второе и третье слагаемые скомпенсировали друг друга. Получим  $\varepsilon_0 = T \exp \psi(3)$ , где  $\psi(3) = -C + (3/2)$  — производная гамма-функции,  $C = 0,577$  — постоянная Эйлера. Таким образом, имеем

$$\sigma_1(T) = \sigma^{(1)} \left[ T \exp \left( -C + \frac{3}{2} \right) \right]$$

и с учетом формулы (П.11) получим для усредненного диффузионного сечения

$$\sigma_1 = \pi r_1^2$$

при

$$\frac{U(r_1)}{T} = 4e^{-C} = 2,25. \quad (\text{П.14})$$

Проводя подобные операции, получим для сечения, входящего в выражения для коэффициентов теплопроводности и вязкости, в случае резко изменяющегося потенциала взаимодействия атомов

$$\sigma^{(2)} = \int (1 - \cos^2 \vartheta) d\sigma = 2\pi R_2^2/3$$

при

$$U(R_2)/\varepsilon = 0,23. \quad (\text{П.15})$$

Усредненное сечение, входящее в выражение для коэффициентов теплопроводности (7) и вязкости (8), равно

$$\sigma_2 = 2\pi r_2^2/3$$

при

$$U(r_2)/T = 0,83. \quad (\text{П.16})$$

### ПРИМЕЧАНИЯ

<sup>(1)</sup> В частности, статистическая обработка данных табл. VIII дает для отношения температуры плавления кристаллов инертных газов  $T_{\text{пл}}$  к энергии диссоциации димера  $(D)T_{\text{пл}}/D = 0,58 \pm 0,01$ . Это соотношение было использовано в работе [44] для оценки температуры плавления углерода, состоящего из кластеров  $C_{60}$ .

<sup>(2)</sup> Для аргона они могут быть сдвинуты на единицу, поскольку в центре кластера вместо иона  $\text{Ar}^+$  может находиться ион  $\text{Ar}_2^+$  [97, 98].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1961.
2. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960.
3. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория переноса в газах: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1976.
4. Leroy R.J., Klein M.L., McGee I.K. // Mol. Phys. 1974. V. 28. P.87.
5. Azis R.A., Chen H.H. // J. Chem. Phys 1977. V. 67. P.5719.
6. Maitland G.C., Rigby M., Smith E.B., Wakeham W.A. Intermolecular Forces. — Oxford: Clarendon Press, 1981.
7. Aziz R.A. // Inert Gases: Potentials, Dynamics, and Energy Transfer in Doped Crystals / Ed.M.Klein. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1984. — P. 5.
8. Radzig A.A., Smirnov B.M. Reference Data on Atoms, Molecules and Ions. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1985.
9. Hubek K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV: Constants of Diatomic Molecules. — New York: Van Nostrand; Rein., 1979.
10. Schwenther N., Koch E.E., Jortner J. Electronic Excitations in Condensed Rare. Gases. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1985.
- [11] Радзиг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
12. Patil C.H. // J.Phys. 1987. V. 20B. P. 3075.
13. McLean A.D., Lin B., Barker J.A. // J.Chem.Phys. 1988. V. 89. P. 6339.
14. Леонас В.Б. // УФН. 1972. Т. 107. С. 29.
15. Смирнов Б.М. Асимптотическая теория атомных столкновений. — М.: Атомиздат, 1973.
16. Никитин Е.Е., Смирнов Б.М. Атомно-молекулярные процессы. — М.: Наука, 1988.
17. Никитин Е.Е., Смирнов Б.М. Медленные атомные столкновения. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
18. Смирнов Б.М. II УФН. 1982. Т. 138. С. 519.
19. Палкина Л.А., Смирнов Б.М., Чубисов М.И. // ЖТФ. 1969. Т.56. С.340.
20. Палкина Л.А., Смирнов Б.М. // ТВТ. 1974. Т. 12. С. 37.
- [21] Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. — М.: Атомиздат, 1975.
22. Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. — М.: ИЛ, 1976.
23. Kihara T., Taylor M.H., Hirschfelder J.O. // Phys. Fluids. 1960. V. 3. P. 715.
24. Higgins L.D., Smith F.J. // Mol. Phys. 1968. V. 14. P. 399.
25. Smith F.J., Mason E.A., Munn R.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 1334.
26. Камнев А.Б., Леонас В.Б. // ДАН СССР. 1965. Т. 165. С. 1273.
27. Беляев Ю.Н., Леонас В.Б. // ДАН СССР. 1967. Т. 173. С. 306.

28. *Danielson L.J., Keil M.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 851.
29. *Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е.* Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
30. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
31. *Hogervorst W.* // *Physica*. 1971. V. 1. P. 59.
32. *Zwakhals C.J., Reus K.W.* // *Physica C*. 1980. V. 100. P. 231.
33. *Taylor W.L., Cain D.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 6220.
34. *Стефанов Б., Заркова Л., Оливер Д.* // *ТВТ*. 1976. Т. 14. С. 56.
35. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1, — М.: Наука, 1976.
36. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления: Пер. с англ. — М.: Мир, 1973.
37. *Байдаков В.Г.* Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. № 69. — М.: ИВТАН, 1988.
38. *Moses A.J.* The Practicing Scientists Handbook. — New York: Van Nostrand and Reinhold Co., 1978.
39. *Honig R.E., Hook I.O.* *RCARev.* 1960. V. 21. P. 360.
40. *Kittel Ch.* Introduction to Solid State Physics. — 6 th Ed. — New York: John Wiley 1986; *Kummель Ч.* Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. — М.: Физматгиз, 1963.
- [41] *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов: Пер. с немецк. — М.: Физматгиз, 1963.
42. *Банн Ч.* Кристаллы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1979.
43. *Ашкрофт И., Мермин Н.* Физика твердого тела: Пер. с англ. — М.: Мир, 1970.
44. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // *УФН*. 1991. Т. 161, № 7. С. 173.
45. *Ichihashi e.a.* // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 190. P. 179.
46. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963.
47. *Роулинсон Дж., Ундолм Б.* Молекулярная теория капиллярности: Пер. с англ.— М.: Мир, 1986.
48. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967.
49. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. — М.: Гостехиздат, 1957.
50. *Landolt-Bornstein.* Phys. Chem. Tabellen. Bd. 1. — Berlin: Heidelberg: New York.: Springer-Verlag, 1973. — P. 198.
- [51] Encyclopedia of Sciences and Technology. V. 13. — New York a.o.: McGraw-Hill, 1960.
52. Handbook of Chemistry and Physics. — 70th ed. Ed. R. C. Weast. Florida: CRC Press, Inc. Boca Raton, 1989 — 1990. — P. 20.
53. Microclusters / Eds. S. Sugano, Y. Nishina, S. Ohnishi. — Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1987.
54. Physics and Chemistry of Small Clusters / Eds. P. Jena, B.K. Rao, S.N. Khana. — New York a.o.: Plenum Press, 1987.
55. Elemental and Molecular Clusters / Eds. G. Benedek, M. Pachioni. — Berlin a.o., Spring-Verlag, 1988.
56. Atomic and Molecular Clusters / Ed. E. R. Bernstein. — Amsterdam: Elsevier, 1990.
57. *Smirnov B.M.* Cluster Ions and Van der Waals Molecules. — Philadelphia a.o.: Gordon and Breach, 1992.
58. *Knight W.D. e.a.* // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 2141.
59. *Ekardt W.* // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 289.
60. *Herrmann A., Leutwyler S., Schumacher E., Woste L.* // *Helv. Chim. Acta*. 1978, V. 61. P. 453.
- [61] *Herrmann A., Schumacher E., Wöste L.* // *J. Chem. Phys.*, 1978. V. 68. P. 2327.
62. *Göhlich H., Lange T., Bergman T., Martin T.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 748.
63. *Bjornholm S., Borggreen J., Echt O., Hansen K., Pedersen J., Rasmussen H.D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 1627.
64. *Martin T.P., Bergman T., Gohlich H., Lange T.* // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 172. P. 209.
65. *Bjornholm S., Borggreen J., Echt O., Hansen K., Pedersen J., Rasmussen H.D.* // *Zs. Phys.* 1991. V. 19. P. 47.
66. *Martin T.P., Bergman T., Gohlich H., Lange T.* // *Zs. Phys.* (англ.) 1991. V. 19. P. 25.
67. *Gohlich H., Lange T., Bergman T., Näher U., Martin T.P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 187. P. 67.
68. *Curl F., Smalley R.E.* // *Sci American*. October 1991. P. 32.
69. *Huffman D.R.* // *Phys. Today*. November 1991. P. 24.
70. *Jelski D.A., Wu Z.C., George T.F.* // *J. Cluster Sci.* 1990. V. 1. P. 147.

- [71] *Cleveland C.L., Landnan U.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 7376.
72. *Teo B.K., Zhang H.* // *J. Cluster Sci.* 1990. V. 1. P. 155, 223.
73. *Смирнов Б.М.* // *УФН.* 1992, Т. 162, № 1. С. 119.
74. *Hoare M.R.* // *Adv. Chem. Phys.* 1979. V. 40. P.49.
75. *Hoare M.R., McInnes M.* // *Adv. Phys.* 1983. V. 32. P. 791.
76. *Wang S.W., Falikov L.M., Searcy A.W.* // *Surf. Sci.* 1984. V. 143. P. 609.
77. *Northby J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 6166.
78. *Lee J. W., Stein G. D.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 2450.
79. *Fritsche H. G.* // *Phys. Stat. Sol. b.* 1987. V. 143. P. K11.
80. *Honeycutt J.D., Andersen H.C.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 4950.
- [81] *Raoult B., Forges J., de Feraudy M.F., Torchet G.* // *Phil. Mag.* 1989. V. 60B. P. 881.
82. *Van de Waal B.W.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 3407.
83. *Farges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G.* // *Surf. Sci.* 1981. V. 106. P. 95.
84. *Forges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 55067.
85. *Forges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G.* // *Adv. Chem. Phys.* 1988. V. 70. P. 45.
86. *Mackay A.L.* // *Acta Crystallogr.* 1962. V. 15. P. 916.
87. *Echt O., Satler K., Recknagel E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P. 1121.
88. *Echt O. e.a.* // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 860.
89. *Ding A., Hesslich J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 94. P. 54.
90. *Forges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 5067.
- [91] *Recknagel E. e.a.* // *Ber Bunsenges. phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 201.
92. *Forges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 3491.
93. *Mark T.D., Scheier P.* // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 137. P. 245.
94. *Miehle W., Kandler O., Leisner T., Echt O.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 5940.
95. *Lethbridge P.G., Stace A.J.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 7685.
96. *Martin T.P., Bergman T., Göhlich H., Lange T.* // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 176. P. 343.
97. *Soler J.M., Saenz J.J., Garcia N., Echt O.* // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 109. P. 71.
98. *Haberland H.* // *Surf. Sci.* 1985. V. 156. P. 305.
99. *Смирнов Б.М.* // *УФН.* 1991. Т. 161, №6. С. 171.
100. *Aerogels* / Ed. J. Fricke. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag. 1986.
- [101] *Smirnov B.M.* // *Phys. Rep.* 1990. V. 186. P. 1.
102. *Lushnikov A.A., Negin A.E., Pakhomov A.V.* // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 175. P. 138.
103. *Лушников А.А., Негин А.Е., Пахомов А.В., Смирнов Б.М.* // *УФН.* 1991. Т. 161, №2. С. 113.
104. *Henning S.* // *Aerogels* / Ed. J. Fricke. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1986. — P. 38.
105. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968.
106. *Mulder C.A.M., van Lierop J.G.* / *Aerogels*. Ed. I. Fricke. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1986. — P. 68.
107. *Убелладзе А.* Плавление и кристаллическая структура. — М.: Мир, 1969.
108. *Храпак А.Г.* // *Письма ЖЭТФ.* 1988. Т. 47. С. 372; 1990. Т. 51. С. 403.
109. *Ландау Л.Д., Лишинец Е.М.* Механика. — М.: Наука, 1973.
110. *Смирнов Б.М., Шляпников Г.В.* // *УФН.* 1976. Т. 120. С. 691.
- [111] *Universalities in Condensed Matter* / Eds. R. Jullien. L. Peliti, R. Rammal, N. Boccara. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1988.
112. *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics* / Eds. D.P. Landau, K.K. Mon, H.B. Schuttler. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1988.
113. *Landman U.* // *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics* / Eds. D.P. Landau, K.K. Mon, H.B. Schuttler. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1988. — P. 108.
114. *Berry R.S.* // *Sci. American.* May 1990. V. 263. P. 68.