

КЛАСТЕРЫ С ПЛОТНОЙ УПАКОВКОЙ И ЗАПОЛНЕННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

Б.М. Смирнов

(Институт высоких температур РАН, Москва)

(Статья поступила 4.02.93 г., после доработки 22.04.93 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение (29).
 2. Короткодействующее взаимодействие в атомной физике (30).
 3. Сборка кластеров с плотной упаковкой (31).
 4. Структура кубоктаэдра (33).
 5. Симметричные структуры кластеров с плотной упаковкой (36).
 6. Икосаэдр (38).
 7. Распределение атомов по оболочкам кластера (42).
 8. Симметричный кластер и плоская поверхность (44).
 9. Фазовый переход твердое тело — жидкость (47).
 10. Заключение (54).
- Список литературы (55).

1. Введение. Короткодействующее взаимодействие атомов в области притяжения характеризуется узкой и неглубокой ямой в потенциале взаимодействия частиц. В этом случае в системе большого числа связанных атомов — кластерах — имеет место только парное взаимодействие между ближайшими соседями, и взаимодействие между двумя атомами в такой системе не зависит от взаимодействия этих атомов с другими соседями. Рассматриваемую систему удобно описывать моделями, в которых атомы заменены шарами. Если эти шары являются жесткими, т.е. расстояние между ближайшими соседями строго фиксировано, то образуемая структура носит название структуры с плотной упаковкой. Эта структура реализуется в кристаллах с кубической гранецентрированной и гексагональной решеткой [1—4]. Однако возможна и такая структура, когда расстояния между ближайшими соседями находятся в некотором интервале и моделируются "мягкими" шарами. Важнейшей структурой кластера, который моделируется атомами — мягкими шарами, является икосаэдр [5]. Это распространенная структура кластеров, которую группы атомов часто образуют в металлах, сплавах и других конденсированных системах, и мы рассмотрим ее вместе со структурами плотной упаковки.

Кластер с плотной упаковкой обладает высокой симметрией, которая может быть использована при построении кластера. Такая симметрия сохраняется и в различных геометрических фигурах — октаэдрах, декаэдрах и т.д., которые образуют атомы кластера. Анализ кластеров с плотной упаковкой симметричной формы [6—22] дает информацию об энергетических параметрах таких кластеров. Недавно разработан простой метод [23, 24] анализа кластеров со структурой кубической гранецентрированной решетки и короткодействующим взаимодействием атомов, позволяющий определять энергетические параметры кластеров, содержащих сотни атомов, которые занимают в кластере произвольную конфигурацию. Использование этого метода позволяет с единых позиций проанализировать разные замкнутые структуры с плотной упаковкой и является целью данной работы. Анализ симметричных структур кластеров допускает обобщения, позволяя рассмотреть замкнутые структуры с мягкой упаковкой, примером которой является кластер-икосаэдр.

Структура с плотной упаковкой в силу высокой симметрии и простоты является удобной моделью для изучения различных свойств больших кластеров, которые в последнее время стали предметом детальных исследований [25—30]. Основная группа вопросов, относящихся к большим кластерам, — как происходит переход от кластеров к макроскопическим частицам? Этот вопрос имеет разный ответ для разных параметров кластера. Далее эта проблема рассмотрена в связи с распределением атомов по оболочкам кластера, что также демонстрирует возможности модели кластера с плотной упаковкой. Результаты такого анализа дают дополнительную информацию в понимании характера перехода от молекул к макроскопическим системам по мере увеличения числа атомов в кластере. Кроме того, изучение плав-

ления кластеров с плотной упаковкой дополняет наши представления о физике фазового перехода и убеждает нас, что плавление макроскопической системы атомов с короткодействующим взаимодействием определяется переходами между структурами, которые образуют ближайшие атомы внутри конденсированной системы атомов.

Отметим, что данные вопросы представляют не только методический интерес. Поскольку взаимодействие атомов инертных газов носит короткодействующий характер, полученные результаты могут быть использованы для кластеров, состоящих из атомов инертных газов, а также для конденсированных инертных газов.

2. Короткодействующее взаимодействие в атомной физике. Понятие короткодействующего взаимодействия частиц было введено в ядерной физике при анализе взаимодействия нуклонов. В частности, потенциал Юкавы, отвечающий взаимодействию двух нуклонов, имеет вид [31, 32]

$$U(R) = U_0 e^{-\alpha R}, \quad (1)$$

где R — расстояние между нуклонами, $1/\alpha = \hbar/mc$ — радиус действия ядерных сил, так что m_π — масса π -мезона, c — скорость света. Если область интересующих нас размеров значительно превышает радиус действия нуклонных сил, этот потенциал может быть записан в виде

$$U(r) = U_0 \delta(r)/\alpha. \quad (2)$$

Это и есть потенциал короткодействующего взаимодействия. Его особенность связана с тем, что максимальное значение потенциала отвечает совпадению координат взаимодействующих нуклонов.

Понятие короткодействующего взаимодействия удобно распространить и на случай взаимодействия атомов и молекул, понимая его так, что в области координат, определяющей взаимодействие атомных частиц, расстояние между ними меняется мало по сравнению с некоторым характерным размером. При этом короткодействующее взаимодействие атомных частиц отлично от короткодействующего взаимодействия нуклонов. Во-первых, короткодействующее взаимодействие атомных частиц включает в себя как притяжение, так и отталкивание. Во-вторых, максимум потенциала притяжения атомных частиц отвечает конечному расстоянию между атомами или молекулами.

Потенциал взаимодействия двух атомных частиц удобно аппроксимировать зависимостью типа

$$U(R) = \frac{D}{l-k} [k(R_e/R)^l - l(R_e/R)^k], \quad (3)$$

где R — расстояние между атомными частицами, R_e

— равновесное расстояние между ними, отвечающее минимуму потенциала взаимодействия, D — максимальная глубина ямы, k, l — параметры. При этом короткодействующий потенциал взаимодействия частиц отвечает значениям параметров $k, l \gg 1$. В случае $k = 6, l = 12$ получаем популярный потенциал Леннарда-Джонса

$$U(R) = D[(R_e/R)^{12} - 2(R_e/R)^6]. \quad (4)$$

Некоторые из исследуемых процессов и явлений в газах (например, кинетические коэффициенты переноса) определяются только отталкивательной частью потенциала взаимодействия, другие эффекты отвечают только области притяжения. Поэтому потенциал взаимодействия удобно разбить на две независимые части: область отталкивания и область притяжения. Далее нас будет интересовать только область притяжения в потенциале взаимодействия атомов, которая определяет свойства конденсированной системы рассматриваемых атомов. Короткодействующий потенциал взаимодействия характеризуется узкой и неглубокой ямой. Последнее условие малой глубины ямы по сравнению с характерными атомными размерами необходимо в системе, содержащей много атомов. Тогда потенциал взаимодействия двух произвольных атомов не зависит от расположения их соседей, и полный потенциал взаимодействия системы является суммой парных потенциалов.

Рассматриваемая форма потенциала взаимодействия позволяет аппроксимировать атомы шарами. В приближении потенциала бесконечно узкой ямы или отталкивательного потенциала взаимодействия, аппроксимируемого бесконечной стенкой, эти шары являются жесткими. В частности, в случае отталкивательного потенциала при вычислении коэффициентов переноса эта модель носит название модели твердых сфер и лежит в основе анализа процессов переноса в газах [33–36]. Учет конечной ширины ямы Δr делает эти шары мягкими. Тогда исследуемые эффекты могут использовать модели мягких шаров, в которых радиусы шаров-атомов могут меняться в некоторых пределах.

Далее в связи с модельным характером проводимого анализа мы пренебрежем дальнодействующим взаимодействием. Тем самым, учитывая, что существенна только область притяжения в потенциале взаимодействия атомов, представим его в виде (рис. 1)

$$U(R) = -D + U''(R_e)(R - R_e)^2, \quad R_1 < R < R_2, \\ = 0, \quad R < R_1, \quad R > R_2, \quad (5a)$$

где $R_1 R_2 = R_e \pm (D/U'')^{1/2}$, где U'' — вторая производная от реального потенциала взаимодействия в минимуме потенциала.

Более удобным для приложений является следующая форма потенциала взаимодействия

$$U(R) = D \exp [-(R - R_e)^2 / 2\Delta r^2], \quad (56)$$

где $\Delta r = (D/U''(R_e))^{1/2}$. Чтобы оценить точность такого представления, отметим, что значения интеграла $\int U(R)dR$, взятого в области притяжения для потенциала Леннарда-Джонса (4) и потенциала (56) в случае одинаковых вторых производных потенциалов в минимуме, отличаются на 20 %.

Модель шаров для описания рассматриваемой системы справедлива в случае классических атомов. Это условие совмещается с условием узкой и неглубокой ямы при большой массе атомов m , которая удовлетворяет критерию

$$m \gg \hbar^2 U'' / D^2.$$

Он следует из условия, чтобы энергия колебательно-го кванта в двухатомной молекуле была много меньше энергии диссоциации молекулы.

Ранее было отмечено, что взаимодействие атомов инертных газов носит короткодействующий характер, т.е. получаемые далее результаты описывают системы связанных атомов инертных газов. В связи с этим в табл. I представлены параметры потенциала взаимодействия атомов инертных газов [37–39]. Необходимо подчеркнуть, что короткодействующий потенциал взаимодействия приводит к определенному скэйлингу для параметров связанных систем атомов. Именно, если структура системы связанных атомов такова, что расстояние между ближайшими соседями соответствует равновесному расстоянию между атомами в молекуле, то параметры связанной системы можно выразить через параметры двухатомной молекулы: R_e — равновесное расстояние между атомами, D — глубину потенциальной ямы, m — массу атома.

В табл. I представлены параметры конденсированных инертных газов [1, 36], выраженные в безразмерных единицах. Используются следующие обозначения: a — расстояние между ближайшими соседями в кристалле инертного газа при нулевой температуре, ρ_0 — плотность кристалла при нулевой температуре, ρ_s — плотность кристалла при температуре плавления, ρ_l — плотность жидкости при температуре плавления, ρ_b — плотность жидкости при температуре кипения, T_m , T_b — температуры плавления и кипения соответственно, ϵ_{sub} — энергия сублимации кристалла при нулевой температуре, приходящаяся на один атом, ΔH_{mel} — теплота плавления, отнесенная к одному атому, ϵ_{ev} — энергия, затрачиваемая на испарение одного атома при температуре кипения.

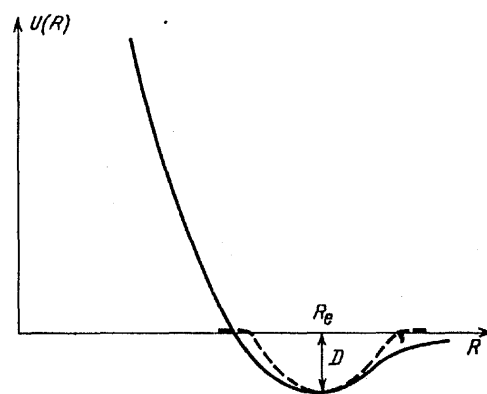


Рис. 1. Потенциал взаимодействия двух атомов (сплошная линия), модельный потенциал короткодействующего взаимодействия притяжения (пунктир)

Таблица I. Параметры двухатомной молекулы и приведенные параметры конденсированных инертных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
D , мэВ	3,7	12,2	17,2	24	—
R_e , Å	3,09	3,76	4,01	4,36	—
$\hbar\omega$, см ⁻¹	26	14	24	21	—
$\Delta r / R$	0,16	0,094	0,077	0,077	$0,10 \pm 0,04$
a / R_e	1,02	1,00	1,00	0,99	$1,00 \pm 0,01$
$\epsilon_{\text{sub}} / D$	5,4	6,6	6,7	7,1	$6,4 \pm 0,7$
T_m / D	0,57	0,59	0,58	0,58	$0,58 \pm 0,01$
T_b / D	0,63	0,62	0,60	0,59	$0,61 \pm 0,02$
ρ_s / ρ_0	0,90	0,92	0,93	0,95	$0,93 \pm 0,02$
$1 - (\rho_l / \rho_s)$	0,137	0,126	0,136	0,131	$0,132 \pm 0,005$
$1 - (\rho_b / \rho_s)$	0,165	0,151	0,146	0,156	$0,154 \pm 0,008$
$\Delta H_{\text{mel}} / D$	0,94	1,00	0,99	0,99	$0,98 \pm 0,03$
$\epsilon_{\text{ev}} / 6D$	0,82	0,92	0,91	0,91	$0,89 \pm 0,04$

Из данных таблицы следует, что короткодействующее взаимодействие удовлетворительно описывает конденсированные инертные газы и, во всяком случае, лучше, чем потенциал Леннарда-Джонса (4). (В случае леннард-джонсоновского взаимодействия имеем [1]: $\epsilon_{\text{sub}} = 8,61D$ и $a = 0,99R_e$ для короткодействующего $\epsilon_{\text{sub}} = 6D$, $a = R_e$.) Поэтому при анализе систем связанных атомов инертных газов можно использовать короткодействующее взаимодействие их атомов. Степень совпадения безразмерных параметров, приведенных в табл. I для разных инертных газов, характеризует степень применимости короткодействующего потенциала взаимодействия для системы связанных атомов инертных газов.

3. Сборка кластеров с плотной упаковкой. Представим метод сборки кластера с плотной упаковкой [23] и проанализируем его энергетические параметры. Имеется две структуры кристаллов с плотной

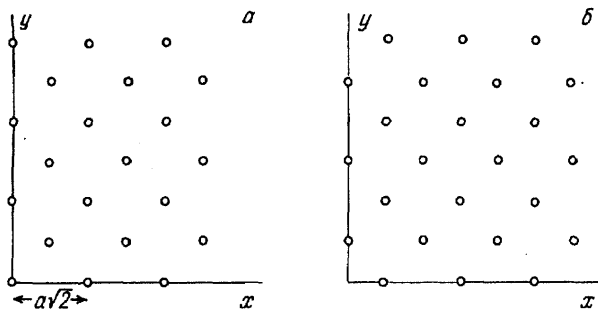


Рис. 2. Расположение центров атомов на плоскости симметрии кубической гранецентрированной решетки (а) и на расстоянии $\pm a/\sqrt{2}$ от нее (б). Далее, слои чередуются с расстоянием между соседними слоями $a/\sqrt{2}$. В силу симметрии такая же картина будет в плоскостях x,z и y,z

упаковкой — гексагональная и кубическая гранецентрированная [1—4]. В обоих случаях каждый атом структуры имеет 12 ближайших соседей, однако симметрии структур различаются. Далее мы будем ориентироваться на симметрию кубической гранецентрированной решетки. Выберем один из атомов данной решетки в качестве начала координат, а систему координат z, x, y выберем в соответствии с рис. 2. В этой системе координат z, x, y атомов, являющихся ближайшими соседями к центральному атому, составляют: $0, \pm a/\sqrt{2}, \pm a/\sqrt{2}; \pm a/\sqrt{2}, 0, \pm a/\sqrt{2}; \pm a/\sqrt{2}, \pm a/\sqrt{2}, 0$, где a — расстояние между ближайшими соседями.

Как видно, в рассматриваемой системе координат бесконечная кубическая гранецентрированная решетка сохраняется при преобразованиях двух типов:

- 1) $x \rightleftharpoons y \rightleftharpoons z$,
- 2) $x \rightleftharpoons -x; y \rightleftharpoons -y; z \rightleftharpoons -z$.

(6)

При построении кластера с плотной упаковкой можно основываться на такой симметрии кластера. Тогда операция построения кластера по данной схеме эквивалентна вырезанию его из кристалла с кубической гранецентрированной решеткой.

Удобно ввести безразмерные координаты, выражая координаты атомов в единицах $a/\sqrt{2}$. Тогда координаты z, x, y каждого атома являются целыми числами, а их сумма — четным целым числом. В силу симметрии кластера процедура построения кластера связана с разделением его 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 рассмотрением положения только одного из атомов оболочки. Удобно выбрать в качестве такого атома 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 позволяет 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 образом результаты.

Поскольку расстояния между соседними атомами строго фиксированы, энергия связи двух ближайших соседей равна D . Поэтому энергия связи всех атомов в кластере составляет

$$E = kD, \quad (7)$$

где k — число связей между ближайшими соседями. Далее, будем выражать энергию в единицах D , т.е. энергия связи атомов в кластере равна числу связей в кластере.

При большом числе атомов в кластере n большинство из атомов находятся внутри кластера и имеют 12 ближайших соседей. Поэтому имеется асимптотическая зависимость $E(n) \rightarrow 6n$ при $n \rightarrow \infty$. Удобно ввести поверхностную энергию E_{sur} как

$$E_{\text{sur}} = 6n - E. \quad (8)$$

Приведем другое выражение для поверхностной энергии

$$E_{\text{sur}} = \sum_k \left(6 - \frac{k}{2}\right) n_k, \quad (9)$$

где n_k — число атомов, имеющих k ближайших соседей. Отсюда, в частности, следует, что добавление к кластеру атома, имеющего k ближайших соседей, увеличивает поверхностную энергию кластера на величину $6 - k$, ибо в соответствии с формулой (9) эта связь относится к двум атомам.

Используем введенные параметры для сборки кластеров при нулевой температуре. Очевидно, оптимальной структуре кластера соответствует минимальная поверхностная энергия. Это определяет характер сборки кластера при добавлении к нему новых атомов. Такой порядок роста кластера представлен в табл. II, которая является расширенным вариантом анализа [23, 24]. Как видно, малые кластеры могут расти в результате заполнения отдельных оболочек, однако, как правило, имеет место одновременное заполнение нескольких оболочек. Тем самым рост кластера при добавлении в нему новых атомов связан с ростом отдельных островов, включающих в себя атомы нескольких оболочек для не очень больших кластеров и отдельных "гроздей", содержащих десятки атомов для больших кластеров. Таким образом, кластер с плотной упаковкой собирается путем добавления к нему отдельных блоков.

Таблица II. Последовательность роста кластера с плотной упаковкой

Заполняемые оболочки ^{*)}	n	E_{sur}	$v \cdot w$
011 (1-5)	2-13	6-42	12 · 1
002 (4)	13-19	42-54	6 · 1
112 (3-5) + 022 (5)	19-55	54-114	12 · 3
013 (4-6)	55-79	114-138	6 · 4
123 (3-5) + 222 (6)	79-135	138-210	8 · 7
033 (5)	135-147	210-222	12 · 1
004 (4) + 114 (5) + 024 (6)	147-201	222-258	6 · 9
233 (3-5) + 224 (5) + 134 (5-6)	201-297	258-354	8 · 12
015 (4-6) + 125 (5-6)	297-369	354-402	6 · 12
044 (5) + 035 (6)	369-405	402-414	12 · 3
006 (4) + 116 (5) + 026 (6)	405-459	414-450	6 · 9
334 (3-5) + 244 (5) + 235 (5-6) + 145 (5-6) + 226 (5) + 136 (6)	459-675	450-594	8 · 27
055 (5) + 046 (6)	675-711	594-606	12 · 3
017 (4-6) + 127 (5-6) + 037 (6)	711-807	606-654	6 · 16
008 (4) + 118 (5) + 028 (6)	807-861	654-690	6 · 9
444 (3) + 345 (4-6) + 255 (5) + 336 (5) + 246 (6) + 156 (5-6) + + 237 (5-6) + 147 (6)	861-1157	690-858	8 · 37
066 (5) + 057 (6) + 228 (5) + 138 (6) + 048 (6)	1157-1289	858-894	12 · 11
019 (4-6) + 129 (5-6) + 039 (6)	1289-1385	894-942	6 · 16
455 (3-5) + 446 (5) + 356 (5-6) + 347 (5-6) + 266 (5) + 257 (6) + + 338 (5) + 248 (6) + 158 (6) + 167 (5-6) + 239 (5-6) + 149 (6)	1385-1865	942-1158	8 · 60
077 (5) + 068 (6) + 059 (6)	1865-1925	1158-1170	12 · 5
00,10 (4) + 11,10 (5) + 12,10 (6) + 22,10 (5) + 13,10 (6) + 04,10 (6)	1925-2075	1170-1230	6 · 25
01,11 (4-6) + 12,11 (5-6) + 03,11 (6)	2075-2171	1230-1278	6 · 16

^{*)} Величины в скобках указывают числа ближайших соседей

В табл. II буквой v обозначено число таких блоков, которые не имеют общих границ, а буквой w — число атомов в заполненном блоке. Оболочечная и блочная структура больших кластеров наблюдается как для состоящих из атомов щелочных металлов [41—45], так и для других типов больших кластеров [46—48].

Отметим, что представленный порядок роста кластеров для больших кластеров носит условный характер. Например, согласно табл. II кластер, содержащий примерно 500 атомов, растет в результате роста 8 блоков, содержащих по 27 атомов. Однако после присоединения к кластеру трех таких блоков выгоднее вместо заполнения следующего блока присоединение к нему атомов из оболочек 055 и 046. Для кластеров больших размеров такие нарушения последовательности заполнения оболочек кластера происходят чаще. Поскольку оно становится существенным при небольших температурах, далее мы не будем останавливаться на этом вопросе.

4. Структура кубоктаэдра. Особый интерес представляют кластеры с заполненными оболочками, ибо они сохраняются при преобразованиях (6). Этим свойством обладают и разные симметричные фигуры, которые может образовывать кластер с плотной упаковкой. Поскольку эти структуры кластеров изучались достаточно подробно [6—22], далее мы проанализируем некоторые из них в рамках общей сим-

метрии (6) кластеров с плотной упаковкой. Рассмотрим такие фигуры, как кубоктаэдр, куб, октаэдр и тетрадекаэдр. Проводимый анализ представляет интерес в двух отношениях. Во-первых, поскольку он проводится в рамках единого подхода, этот анализ демонстрирует возможности общей схемы для анализа конкретных структур. Во-вторых, он позволяет выделить оптимальные структуры и выявить связанные с ними закономерности.

Рассмотрим сначала структуру кубоктаэдра. На рис. 3 представлен простейший кластер — кубоктаэдр, состоящий из 13 атомов, который моделируется системой жестких шаров, а на рис. 4 дается кубоктаэдр, состоящий из 55 атомов [20]. Поверхность кубоктаэдра состоит из 6 квадратов и 8 равносторонних треугольников. Она содержит 24 общие стороны одинаковой длины, каждая из которых является общей стороной квадрата и треугольника, и 12 вершин. Расстояние между соседними атомами в структуре кубоктаэдра строго фиксированы. Поэтому если считать, что вершины являются центрами крайних поверхностных атомов, получим, что длина сторон поверхностей фигуры равна ma , где m — номер поверхностного слоя, a — расстояние между ближайшими соседями.

Кубоктаэдр может иметь две модификации (см. рис. 3). В первой из них проекции верхнего и нижнего треугольников на параллельную им плоскость совпадают (гексагональная структура), во второй они по-

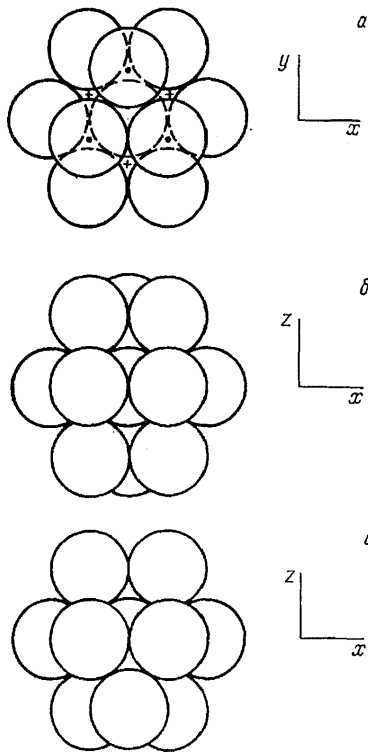


Рис. 3. Простейший кластер-кубоктаэдр и расположение атомов в нем. *a* — Вид сверху. Отмечены 7 атомов нижнего слоя и 3 атома верхнего слоя, а также положение центров для атомов нижнего слоя. Крестики отвечают кубической гранецентрированной решетке, кружки — гексагональной решетке. *б, в* — Вид спереди для гексагональной и кубической гранецентрированной решетки соответственно

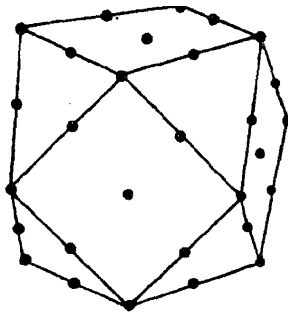


Рис. 4. Кластер-кубоктаэдр, состоящий из 55 атомов, и положение центров поверхностных атомов

вернуты на угол $\pi/3$ (структура кубической гранецентрированной решетки) вокруг оси, перпендикулярной этой плоскости и проходящей через центр треугольников. Эта ось является осью симметрии кубоктаэдра. Фигура сохраняется при повороте вокруг нее на угол $2\pi/3$. Имеется четыре таких оси, проходящих через центры противоположных треугольников. Еще один тип симметрии связан с операциями отражения относительно плоскостей, которые перпендикулярны осям симметрии и проходят через центр фигуры. Для первой модификации (гексаго-

нальная структура) кубоктаэдр сохраняется при отражении относительно плоскости симметрии (т.е. если Oz — ось симметрии, эта операция $z \rightleftharpoons -z$), в случае структуры кубической гранецентрированной решетки кубоктаэдр сохраняется при операции инверсии (т.е. $z \rightleftharpoons -z, x \rightleftharpoons -x, y \rightleftharpoons -y$).

Как видно, структура кубоктаэдра обладает высокой симметрией. Кубоктаэдр является одной из структур с плотной упаковкой (с фиксированным расстоянием между ближайшими соседями) и поэтому может быть включен в общую схему построения кластера с плотной упаковкой (см. табл. II). В используемых обозначениях кластер-кубоктаэдр с заполненной m -й оболочкой включает в себя оболочки α, β, γ , где $\alpha, \beta, \gamma \leq m$ и $\alpha + \beta + \gamma \leq 2m$.

Определим число атомов в поверхностном слое кубоктаэдра, совокупность которых будем называть оболочкой кубоктаэдра. Обозначим $p = 12$ — число вершин, $q = 24$ — число сторон, $r = 6$ — число квадратов, $s = 8$ — число треугольников на поверхности кубоктаэдра. Получим для числа атомов в заполненной m -й оболочке

$$\Delta n = p + q(m-1) + r(m-1)^2 + s(m-1)(m-2)/2 = 10m^2 + 2. \quad (10)$$

Полное число атомов в кубоктаэдре, как следует, отсюда, составляет

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

Кубоктаэдр позволяет проанализировать связь между структурами плотной упаковки — кубической гранецентрированной и гексагональной. Для этой цели перейдем из системы координат рис. 3 в систему координат рис. 2, где кластер с кубической гранецентрированной структурой обладает симметрией относительно преобразований (6). Такой переход может быть осуществлен в результате двух поворотов: вокруг оси x и вокруг оси z . Осуществим сначала поворот вокруг оси x на угол φ , так что атом с координатами x, y, z имеет координаты z', x, y' , где

$$\begin{aligned} z' &= z \cos \varphi + y \sin \varphi, \\ y' &= -z \sin \varphi + y \cos \varphi. \end{aligned}$$

При этом $\cos \varphi = 1/\sqrt{3}$, $\sin \varphi = \sqrt{2}/3$. Последующий поворот вокруг оси z на угол $\pi/4$ отвечает следующему преобразованию координат атома в новой системе координат X, Y, Z :

$$\begin{aligned} X &= x/\sqrt{2} + y'/\sqrt{2}, \\ Y &= x/\sqrt{2} - y'/\sqrt{2}. \end{aligned}$$

В результате указанных преобразований переходим от системы координат z, x, y рис. 3 к системе координат Z, X, Y рис. 2. Отметим, что имеется 48 разных способов перехода от системы координат рис. 3 к системе координат рис. 2. Положения атомов в новой

системе координат могут быть связаны при разных способах перехода системой преобразований (6). Выше мы выбрали один из возможных способов перехода в новую систему координат.

Выясним, какие положения в этой системе координат займут вершины кубоктаэдра. Выберем, как и ранее, в качестве единицы длины $a/\sqrt{2}$, где a — расстояние от центра до вершины кубоктаэдра или расстояние между ближайшими соседями в кластере — кубоктаэдре. В новой системе координат 12 вершин кубоктаэдра имеют следующие координаты Z, X, Y :

$$0, \pm 1, \pm 1; \pm 1, 0, \pm 1; \pm 1, \pm 1, 0.$$

9 атомов кубоктаэдра с гексагональной структурой будут занимать те же положения. Три атома, образующие верхний треугольник, изменяют свое положение. Именно, вместо положений $0, 1, -1; 1, 1, 0; 1, 0, -1$; они займут положения

$$4/3, 1/3, 1/3; 1/3, 4/3, -1/3; 1/3, 1/3, -4/3.$$

Как видно, в новой системе координат симметрия кубоктаэдра с гексагональной структурой оказывается в основном скрытой. Действительно, простые преобразования, при которых сохраняется кластер-кубоктаэдр с гексагональной структурой, имеют вид

$$Z \rightleftharpoons X; X \rightleftharpoons -Y.$$

Как видно, они гораздо беднее преобразований (6). Поэтому новая система координат неудобна для анализа кластера с гексагональной структурой, ибо она выявляет лишь часть симметрии кластера. Наоборот, кластер с кубической гранецентрированной структурой обладает в этой системе координат высокой симметрией, отвечающей преобразованиям (6). Поэтому последующий анализ структур с плотной упаковкой, удовлетворяющих симметрии (6), относится только к кластерам с кубической гранецентрированной структурой, хотя часто мы будем называть ее структурой с плотной упаковкой.

Отметим, что как структура кубоктаэдра, так и последующие симметричные структуры неоднократно изучались ранее [16–21], и мы используем накопленный здесь опыт. Однако обычно этот анализ относится к леннард-джонсовскому потенциалу взаимодействия между атомами, т.е. наряду с короткодействующей частью потенциала взаимодействия двух атомов в него включалось дальнедействующее взаимодействие. Наша задача проще, поскольку в используемом модельном потенциале парного взаимодействия атомов дальнедействующая часть потенциала отсутствует. Это позволяет получить выражения для энергии последовательности кластеров с данной симметрией в аналитической форме, тогда

как в случае дальнедействующего взаимодействия это требует численных расчетов. К сказанному следует добавить, что для реальных кристаллов инертных газов такие параметры, как энергия сублимации кристалла или расстояние между ближайшими соседями, лучше согласуются с моделью короткодействующего взаимодействия атомов, чем при использовании потенциала Леннард-Джонса (см., например, [24]).

Определим энергию кластера со структурой кубоктаэдра. Учтем, что каждый внутренний атом имеет 12 ближайших соседей, атомы на внешней заполненной оболочке имеют следующее число ближайших соседей: вершинные атомы — 5 соседей, атомы на сторонах кубоктаэдра — 7 соседей, атомы на поверхности квадрата — 8 соседей, атомы на поверхности треугольника — 9 соседей. Поскольку число атомов, находящихся на каждом элементе структуры, известно, нетрудно подсчитать поверхностную энергию кубоктаэдра с замкнутой оболочкой. Для m -й замкнутой оболочки она равна (в единицах D)

$$E_{\text{sur}} = 18m^2 + 18m + 6, \quad (12)$$

и полная энергия связи атомов в кубоктаэдре составляет (в ед. D)

$$E = 6n - E_{\text{sur}} = 20m^3 + 12m^2 + 4m. \quad (13)$$

В табл. III проводится сравнение поверхностной энергии кубоктаэдра (E_{sur}) с замкнутой оболочкой и поверхностной энергии E_{opt} кластера с плотной упаковкой и оптимальным распределением атомов, отвечающим минимальной энергии кластера при нулевой температуре для данного числа атомов в нем. Как видно, структура кубоктаэдра не является оптимальной структурой кластера с плотной упаковкой. Действительно, заполнение оболочек кубоктаэдра заканчивается заполнением его вершин, координаты которых в обозначениях табл. II имеют вид $0, m, m$ (с учетом соответствующих перестановок и поворотов системы координат). Как следует из указанной таблицы, только в случае $m = 1$ и $m = 2$ структура кубоктаэдра является оптимальной структурой рассматриваемого кластера с плотной упаковкой, имеющего заполненные оболочки. Для больших значений m структура кубоктаэдра не является оптимальной.

Таблица III. Параметры кластера-кубоктаэдра

m	n	E_{sur}	E_{opt}
1	13	42	42
2	55	114	114
3	147	222	220
4	309	366	362
5	561	546	535
6	923	762	729
7	1415	1014	963
8	2057	1302	1226

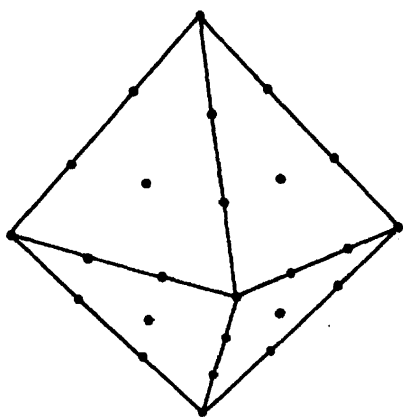


Рис. 5. Кластер-октаэдр и положение центров поверхностных атомов

5. Симметричные структуры кластеров с плотной упаковкой. Далее, в рамках рассматриваемой схемы исследуем ряд структур кластеров, которые анализировались ранее численными методами [15–22]. Эти структуры имеют вид пространственных геометрических фигур с плоскими поверхностями, а с точки зрения представленного выше метода — это кластеры с определенным набором замкнутых оболочек.

Начнем анализ с простейшей из возможных структур — с куба. Его поверхность является квадратной сеткой, ограниченной диагональными линиями. Находящиеся в вершинах атомы относятся к оболочке $2m, 2m, 2m$, где m — номер рассматриваемой фигуры. Атомы, расположенные на ребрах куба, относятся к оболочкам $\alpha, 2m, 2m$, где $\alpha < 2m$ и является четным числом. Поверхностные атомы, находящиеся внутри квадратов, относятся к оболочкам $\alpha, \beta, 2m$, где $\alpha, \beta < 2m$. Отметим, что слой атомов, который граничит с поверхностным слоем, не имеет квадратной сетки. Его атомы находятся в центрах квадратов, образуемых атомами поверхностного слоя. Далее, имеет место чередование слоев рассматриваемых двух типов. Таким образом, рассматриваемый кластер-куб имеет слоистую структуру с разным составом слоев.

Рассматриваемый кластер содержит $p = 8$ вершин, $q = 12$ сторон и $r = 6$ квадратов. В поверхностном слое находится $q(2m - 1)$ атомов на сторонах и $r(8m^2 - 4m + 1)$ внутри квадратов. Каждый атом вершины имеет 3 ближайших соседа, каждый атом стороны — 5 ближайших соседей и каждый атом внутри квадрата — 8 ближайших соседей.

Эта информация позволяет определить число атомов в кластере-кубе n и поверхностную энергию кластера E_{sur} , которые равны соответственно

$$\begin{aligned} n &= 32m^3 + 24m^2 + 6m + 1, \\ E_{\text{sur}} &= 96m^2 + 36m + 6. \end{aligned} \quad (14)$$

В табл. IV поверхностная энергия кластера сравнивается с поверхностной энергией кластера, имеющего оптимальную структуру для данного числа атомов в нем. Ясно, что структура куба далека от оптимальной структуры кластера.

Таблица IV. Параметры кластера-куба

m	n	E_{sur}	E_{opt}
1	63	138	118
2	365	468	399
3	1099	978	828
4	2457	1686	1387 ± 11

Следующая структура кластер-октаэдр представлена на рис. 5. Его поверхность состоит из 8 равно-сторонних треугольников. Кластер с такой структурой содержит оболочки α, β, γ , у которых $\alpha + \beta + \gamma < 2m$, где m — целое число, характеризующее номер фигуры. Октаэдр имеет $p = 6$ вершин, $q = 12$ сторон и $s = 8$ равно-сторонних треугольников поверхности. На сторонах, исключая вершины, находится $q(2m - 1)$ атомов, а внутри треугольников $s(2m^2 - 3m + 1)$ атомов. Атомы вершин относятся к оболочке $0, 0, 2m$, атомы внутри сторон — к оболочкам $0, 1, 2m - 1$, где 1 — целое число, а атомы внутри треугольников — к оболочкам α, β, γ , где $\alpha + \beta + \gamma = 2m$, $\alpha, \beta, \gamma = 0$. Каждый атом вершины имеет 4 соседа, каждый атом стороны — 7 соседей и каждый поверхностный атом внутри треугольника — 9 соседей. Эти данные приводят к следующим выражениям для числа атомов в кластере n и поверхностной энергии кластера E_{sur} :

$$\begin{aligned} n &= 16m^3/3 + 8m^2 + 14m/3 + 1, \\ E_{\text{sur}} &= 24m^2 + 24m + 6. \end{aligned} \quad (15)$$

В табл. V приводятся значения параметров, полученных на основе этой формулы, а также поверхностная энергия кластера с плотной упаковкой при заданном числе атомов и их оптимальном распределении.

Таблица V. Параметры кластера-октаэдра

m	n	E_{sur}	E_{opt}
1	19	54	54
2	85	150	144
3	231	294	291
4	489	486	469
5	891	726	711
6	1469	1014	990

Анализ рассмотренных структур показывает, что атомы, расположенные в вершинах фигур, имеют меньшее число ближайших соседей, чем другие поверхностные атомы. Можно ожидать, что структура станет ближе к оптимальной при отсечении вершин-

ных и рядом расположенных атомов. Эта усеченная структура становится ближе к сферической. Рассмотрим одну из таких структур — тетрадекаэдр [20] (рис. 6), которая получается из октаэдра при отсечении от него вершинных пирамид. Поверхность усеченного тетрадекаэдра состоит из 8 правильных шестиугольников и 6 квадратов. Тетрадекаэдр может быть получен только из октаэдров, у которых m кратно трем.

Вводя номер тетрадекаэдра m , имеем, что он содержит $p = 24$ вершины, принадлежащие оболочке $0, 2m, 4m$; 12 сторон, объединяющих шестиугольники, содержат атомы оболочек $0, \beta, \gamma$, где $\beta + \gamma = 6m$; $\beta, \gamma > 2m$; 24 стороны тетрадекаэдра, соединяющие квадраты и шестиугольники, включают атомы оболочек $\alpha, \beta, 4m$, где $\alpha + \beta = 2m/\alpha$; $\beta \neq 0$. Внутри квадрата находятся поверхностные атомы, принадлежащие оболочкам $\alpha, \beta, 4m$, где $\alpha + \beta < m$. Атомы внутри поверхности шестиугольников образуют оболочки α, β, γ , где $\alpha + \beta + \gamma = 6m$, $\gamma < 4m$.

Атомы, расположенные в вершинах тетрадекаэдра, имеют 6 ближайших соседей, атомы на сторонах тетрадекаэдра [их полное число равно $36(2m - 1)$] имеют 7 ближайших соседей, поверхностные атомы внутри квадратов [их число составляет $6(2m - 1)^2$] имеют 8 ближайших соседей и поверхностные атомы внутри шестиугольников, число которых равно $96m^2 - 48m + 8$, имеют по 9 ближайших соседей. Отсюда на основе формулы (9) получаем для числа атомов в кластере-тетрадекаэдре и поверхностной энергии кластера

$$n = 128m^3 + 60m^2 + 12m + 1, \quad (16)$$

$$E_{\text{sur}} = 192m^2 + 60m + 6.$$

В табл. VI приведены параметры кластеров-тетрадекаэдров для первых кластеров последовательности. Отметим, что структура тетрадекаэдра является оптимальной для соответствующего числа атомов в кластере с заполненными оболочками. В этом можно убедиться, сравнивая табл. II и VI.

Таблица VI. Параметры кластера-тетрадекаэдра

m	n	E_{sur}
1	201	251
2	1289	894
3	4033	1914

Рассмотрим еще одну структуру усеченного октаэдра, которая получится из октаэдра, если вблизи каждой вершины отсечь по 5 атомов. Будем считать, что m -й член последовательности усеченных октаэдров получен из $m + 1$ -октаэдра последовательности октаэдров. Тогда отсеченные атомы принадлежат оболочкам $0, 0, 2m + 2$ и $1, 1, 2m$. При этом поверх-

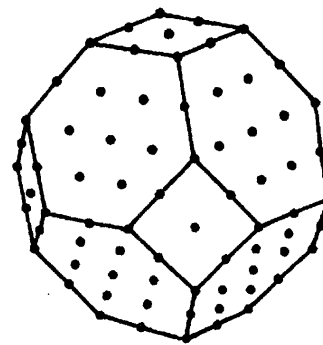


Рис. 6. Кластер-тетрадекаэдр, состоящий из 201 атома, и положение центров поверхностных атомов [20]

ность полученной фигуры будет состоять из 6 квадратов со стороной, равной 3, и 8 неправильных шестиугольников.

Отрезание указанных атомов от кластера при образовании усеченного октаэдра приводит к уменьшению числа атомов в кластере на 30 и поверхностной энергии на 36. Поэтому, используя формулу (15), получаем число атомов в усеченном октаэдре и его поверхностную энергию:

$$n = 16m^3/3 + 24m^2 + 110m/3 - 11, \quad (17)$$

$$E_{\text{sur}} = 24m^2 + 72m + 18.$$

В табл. VII даются первые члены последовательности кластеров — усеченных октаэдров и соответствующие им поверхностные энергии. Заметим, что все эти кластеры, кроме последнего, относятся к оптимальной структуре кластеров с плотной упаковкой (см. табл. II).

Таблица VII. Параметры кластера — усеченного октаэдра

m	n	E_{sur}
1	55	114
2	201	253
3	459	450
4	861	690
5	1439	978
6	2221	1314

Рассмотрим асимптотические свойства кластеров сданными структурами. Аппроксимируем поверхностную энергию большого кластера зависимостью [6]

$$E_{\text{sur}} = An^{2/3} \quad (18)$$

и найдем эту величину для далеких членов последовательности соответствующей структуры, т.е. $m \gg 1$. Полученные значения приведены в табл. VIII. Там же дается оптимальное значение, полученное из обработки данных табл. II в области $n = 600 - 2000$. Кроме того, на рис. 7 приведены значения параметра A , полученные на основании данных табл. II и формулы (18) для разных значений n . Осцилля-

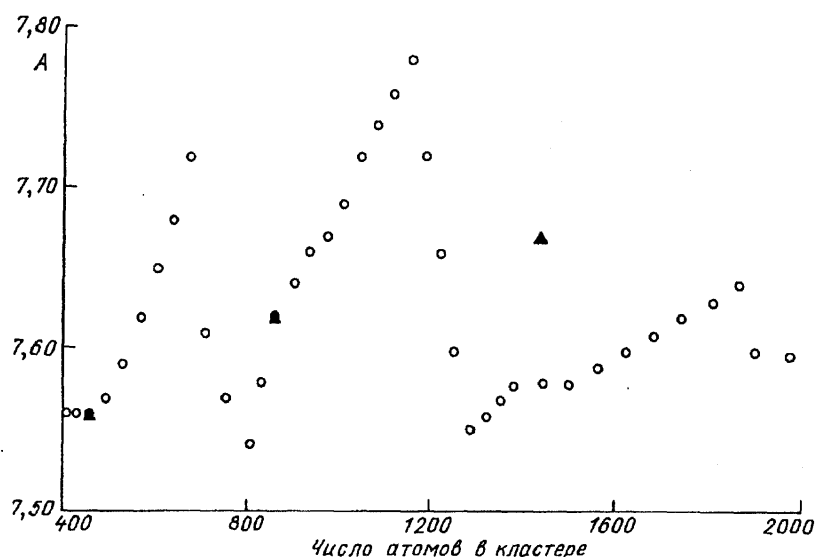


Рис. 7. Асимптотический коэффициент A в формуле (18) для поверхностной энергии кластера, вычисленный на основе данных табл. I. Треугольники соответствуют усеченному октаэдру

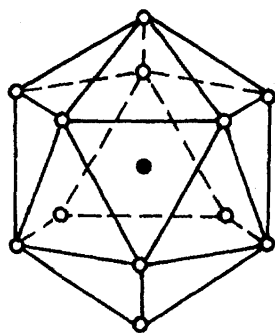


Рис. 8. Кластер-икосаэдр, состоящий из 13 атомов [49]. Линии соединяют поверхностные атомы и образуют 20 правильных треугольников. Центральный атом зачернен

ционный характер этой зависимости объясняет тот факт, что среднее значение параметра A для оптимальной структуры кластера выше, чем для структуры тетрадекаэдра. Структура тетрадекаэдра имеет заполненные оболочки и характеризуется высокой симметрией, тогда как оптимальная структура наряду с этим учитывает неоптимальные конфигурации атомов в кластере при промежуточных значениях чисел заполнения.

Таблица VIII. Асимптотический параметр A для больших кластеров

Структура	A
Кубоктаэдр	8,07
Куб	9,52
Октаэдр	7,86
Тетрадекадр	7,55
Оптимальная	$7,62 \pm 0,06$

Таким образом, рассматриваемый метод позволяет в рамках единой схемы проанализировать разные

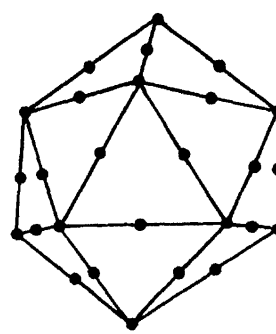


Рис. 9. Кластер-икосаэдр, состоящий из 55 атомов, и положение центров поверхностных атомов [20]

замкнутые структуры кластеров с плотной упаковкой. Поэтому этот метод дает возможность сравнивать различные структуры и полезен при оптимизации параметров кластера.

6. Икосаэдр. Потенциал взаимодействия (4) допускает структуры кластеров, у которых расстояния между ближайшими соседями не совпадают точно, а расположены в некотором интервале. Основу таких структур кластеров, состоящих из атомов с короткодействующим взаимодействием, составляет структура икосаэдра [5]. Икосаэдр, состоящий из 13 атомов, приведен на рис. 8 [49], а икосаэдр из 55 атомов дается на рис. 9 [20]. Поверхность икосаэдра состоит из 20 правильных треугольников.

Рассмотрим сначала икосаэдр наименьших размеров, состоящий из 13 атомов (см. рис. 8). Один из атомов этого кластера находится в центре фигуры, а 12 других находятся на поверхности сферы радиуса R следующим образом. Два находятся на полюсах

сферы, т.е. линии, которая соединяет эти атомы, проходит через центральный атом. Другие 10 атомов образуют два правильных пятиугольника, плоскости которых перпендикулярны этой линии — оси икосаэдра. Два круга, в которые вписаны пятиугольники, образуют цилиндр, осью которого является ось икосаэдра. Вершины пятиугольника на поверхности цилиндра повернуты друг относительно друга на угол $\pi/5$.

Соединяя ближайшие вершины, получаем 20 правильных треугольников. Это означает, что расстояние между ближайшими атомами на сфере одинаково, и каждый атом имеет на сфере 5 ближайших соседей. Ближайшими соседями на сфере для полярных атомов являются 5 атомов соседнего пятиугольника, а ближайшими соседями на сфере для атома пятиугольника являются атом ближайшего полюса, два атома своего и два атома соседнего пятиугольника.

Икосаэдр обладает высокой симметрией. Он имеет 6 осей, проходящих через центр и атомы сферы. Поворот фигуры вокруг любой из этих осей на угол $2\pi/5$ сохраняет ее. Кроме того, икосаэдр сохраняется при последовательном повороте вокруг оси на угол $\pi/5$ и отражении относительно плоскости, перпендикулярной оси. Если выбрать систему координат так, что рассматриваемая ось направлена по z , и два атома пятиугольника лежат в плоскости z, x , то икосаэдр сохраняется при инверсии $z \rightarrow -z, x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$, а также при отражении $y \rightarrow -y$. Это имеет место для любой выбранной оси икосаэдра.

Расстояние между ближайшими атомами икосаэдра, расположенными на сфере, несколько отличается от их расстояния до центрального атома. Поэтому, строго говоря, икосаэдр не является структурой плотной упаковки, где расстояния между ближайшими соседями фиксированы.

Получим соотношение между радиусом сферы и расстоянием между ближайшими атомами на сфере для икосаэдра. Обозначим R_0 — расстояние между ближайшими атомами сферы, r — радиус цилиндра, в который вписаны пятиугольники, R — радиус сферы. Получим нижеследующие соотношения между этими параметрами и расстоянием между плоскостями пятиугольников l . Длина стороны пятиугольника равна

$$R_0 = 2r \sin(\pi/5). \quad (19a)$$

Расстояние между ближайшими атомами, принадлежащими разным пятиугольникам, составляет

$$R_0 = \{l^2 + [2r \sin(\pi/10)]^2\}^{1/2}. \quad (19б)$$

Расстояние между полюсом и атомом соседнего п-

тиугольника равно

$$R_0 = \{r^2 + [r - (l/2)]^2\}^{1/2}. \quad (19в)$$

Кроме того, соотношение между радиусом сферы и круга, в который вписан пятиугольник, имеет вид

$$R^2 = r^2 + (l/2)^2. \quad (19г)$$

Три из полученных уравнений дают соотношение между параметрами икосаэдра, четвертое позволяет убедиться в справедливости использованного предположения, что расстояния между любыми ближайшими соседями на сфере одинаковы. Эти соотношения, полученные из первых трех уравнений, имеют вид

$$r = l = 0,851R_0, \quad (20)$$

$$R = l = 0,951R_0, \quad (21)$$

и четвертое уравнение подтверждает их.

Рассматриваемый кластер-икосаэдр, содержащий 13 атомов, включает 30 связей длиной R_0 и 12 связей длиной R . Кубоктаэдр — оптимальная структура кластера с плотной упаковкой, состоящего из 13 атомов, использует 36 связей между ближайшими соседями. Как видно, структура икосаэдра более выгодна для кластера, содержащего 13 атомов, чем структура с плотной упаковкой и фиксированным расстоянием между любыми ближайшими соседями.

Рассмотрим следующий икосаэдр последовательности, содержащий еще одну заполненную оболочку (см. рис. 9). На оси этого икосаэдра расположено 5 атомов с расстоянием $R = 0,951R_0$ между ближайшими атомами, где R_0 — расстояние между ближайшими соседями, находящимися на поверхности икосаэдра. Далее, в цилиндр радиуса $r = 0,851R_0$ вписано 4 пятиугольника, в цилиндр радиуса $2r$ вписано 2 пятиугольника, разделенных пополам, причем плоскости всех пятиугольников расположены перпендикулярно оси икосаэдра. Относительное положение атомов внешних и внутренних пятиугольников представлено на рис. 10, где приводится развертка внутреннего цилиндра, в который вписаны малые пятиугольники, а большие пятиугольники спроектированы на этот цилиндр. Кроме того, на рис. 11 дается проекция пятиугольников внутренней оболочки, а также больших пятиугольников внешней оболочки на плоскость, перпендикулярную оси икосаэдра.

Кластер со структурой икосаэдра, содержащий 55 атомов, имеет 84 связи между ближайшими соседями с длиной связи $R = 0,951R_0$, и 150 связей между ближайшими соседями с длиной связи R_0 . Отсюда получим для полной энергии кластера-икосаэдра, состоящего из 55 атомов, в пренебрежении даль-

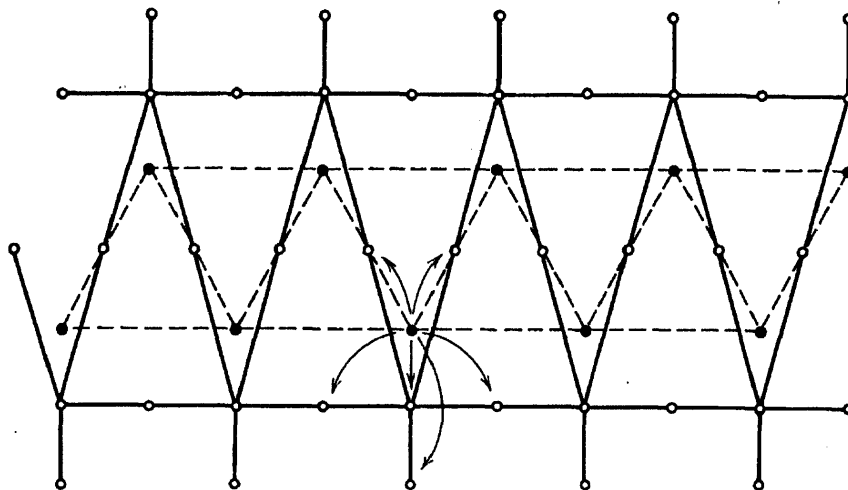


Рис. 10. Кластер-икосаэдр, содержащий 55 атомов, который включает в себя центральный атом, 12 атомов на поверхности малой сферы, 12 атомов на поверхности большой сферы вдвое большего радиуса и 30 атомов на середине отрезков, соединяющих ближайшие вершины, которые расположены на большой сфере. Приводится развертка внутреннего цилиндра, на который спроектированы все атомы, кроме тех, что находятся на оси цилиндра. Сплошные линии являются сторонами больших треугольников. Проекция атомов внешнего слоя икосаэдра отмечены открытыми кружками, атомы внутреннего слоя отмечены темными кружками, стрелки показывают ближайших соседей одного из атомов

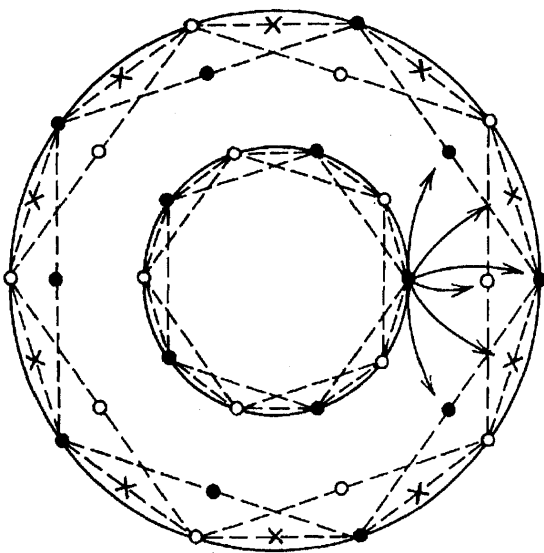


Рис. 11. Проекция атомов икосаэдра, содержащего 55 атомов, на плоскость, перпендикулярную оси икосаэдра. Пунктиром указаны проекции атомов средних слоев, т.е. атомов, составляющих большие пятиугольники и находящихся на серединах соединяющих их отрезков, а также проекции атомов внутренних пятиугольников. Темные кружки отвечают атомам, находящимся на нижней плоскости, крестиками обозначены атомы центрального слоя, светлые кружки соответствуют атомам верхней плоскости. Пунктирные линии являются сторонами соответствующих треугольников, входящих в поверхность внешнего и внутреннего икосаэдра, стрелками показаны атомы внешнего слоя — ближайшие соседи одного из внутренних атомов

действующим взаимодействием

$$E = 234D - 0,067U''(a)a^2, \quad (22)$$

где $U''(a)$ — вторая производная потенциала взаимодействия двух атомов в точке минимума. В частно-

сти, в случае потенциала Леннард-Джонса это соответствует полной энергии связи атомов, равной $229D$, тогда как энергия связи атомов в кубоктаэдре (см. табл. III), который является оптимальной структурой кластера с плотной упаковкой, и $n = 55$ (см. табл. II) равна $216D$. Как видно, структура икосаэдра оказывается более выгодной по сравнению с кубоктаэдром.

Теперь, используя опыт анализа простейших кластеров-икосаэдров, перейдем к построению кластеров больших размеров со структурой икосаэдра и с заполненными внешними оболочками. Воспользуемся тем, что поверхность икосаэдра состоит из 20 правильных треугольников. Эти треугольники имеют $p = 12$ вершин и $q = 30$ общих сторон. Используем, что стороны треугольников для кластеров-икосаэдров разных размеров параллельны друг другу. Обозначим $s = 20$ — число треугольников на поверхности икосаэдра. Вводя центральный атом, построим первую оболочку, поместив атомы в вершины треугольников. Тем самым первая оболочка содержит $p = 12$ атомов. Сторона треугольников второй оболочки вдвое больше, чем первой. Поместим атомы этой оболочки в вершины треугольников и на середины сторон. Тем самым вторая оболочка содержит $\Delta n = p + q = 42$ атома, а полное число атомов при заполнении этой оболочки равно $n = 55$. Следующая оболочка содержит треугольники со сторонами втрое большими первоначальных. Эта оболочка содержит p атомов в вершинах треугольников, $2q$ атомов на сторонах треугольников, а также s атомов, находящихся в центре треугольников. Тем самым

число атомов на третьей оболочке равно $\Delta n = p + 2q + s = 92$, а число атомов в кластере при заполненной третьей оболочке равно $n = 147$.

Продолжая эту операцию, заполним m -ю оболочку, у которой длина стороны треугольников в m раз превышает длину стороны первоначальных треугольников, т.е. расстояние между ближайшими соседями. Для этой цели разделим каждую сторону на m частей и проведем из полученных точек линии, параллельные сторонам треугольников. В точках пересечения поместим атомы. Их число в вершинах треугольников равно $p = 12$, на сторонах треугольника $q(m - 1)$ и внутри треугольников $s(m - 1)(m - 2)/2$. Таким образом, находим число атомов на внешней оболочке

$$\Delta n = 10m^2 + 2.$$

Полное число атомов в икосаэдре, как следует отсюда, составляет

$$n = 10m^3/3 + 5m^2 + 11m/3 + 1. \quad (23)$$

Как видно, числа атомов на замкнутых оболочках кубоктаэдра и икосаэдра совпадают, т.е. числа атомов в кубоктаэдре и икосаэдре с замкнутыми оболочками одинаковы при одинаковом числе замкнутых оболочек. Это упрощает сравнение данных структур, которое неоднократно проводилось в случае потенциала взаимодействия Леннард-Джонса [16, 19–22].

Подсчитаем энергию кластера-икосаэдра с замкнутыми оболочками при учете только взаимодействия между ближайшими соседями. Учтем, что каждый поверхностный атом, находящийся в вершине икосаэдра, имеет 1 связь с длиной $R = 0,951R_0$ и 5 связей с длиной R_0 ; поверхностные атомы, находящиеся на сторонах треугольников, имеют 2 связи с длиной R и 6 связей с длиной R_0 ; поверхностные атомы, находящиеся внутри поверхностных треугольников, имеют 3 связи с длиной R и 6 связей с длиной R_0 . Таким образом, при добавлении m -й оболочки энергия связи атомов кластера возрастает на величину

$$\begin{aligned} \Delta E = & p \left(\varepsilon_1 + \frac{5}{2}\varepsilon_2 \right) + q(m - 1)(2\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2) + \\ & + \frac{1}{2}s(m - 1)(m - 2)(3\varepsilon_1 + 3\varepsilon_2) = \\ = & \varepsilon_1(30m^2 - 30m + 12) + \varepsilon_2 \cdot 30m^2, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\varepsilon_1 = -U(R)$, $\varepsilon_2 = -U(R_0)$ — энергия связи атомов при расстоянии между ними R и R_0 соответственно. Было учтено, что связь длиной R_0 осуществляется между двумя поверхностными атомами, т.е. при добавлении оболочки эта связь учитывается дважды. Отсюда находим для полной энергии связи в икосаэдре с замкнутой оболочкой

$$E = 10m^3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 15m^2\varepsilon_2 + m(2\varepsilon_1 + 5\varepsilon_2). \quad (25)$$

Продemonстрируем способ определения полной энергии связи на основании формулы (25). Представим формулу (25) в виде

$$E = A\varepsilon_1 + B\varepsilon_2 = -AU(R) - BU(R_0), \quad (26)$$

где $A = 10m^3 + 2m$, $B = 10m^3 + 15m^2 + 5m$ и выберем оптимальную связь между параметрами R и R_0 и равновесным расстоянием a , соответствующим минимуму потенциала взаимодействия ($U'(a) = 0$). Для этого разложим потенциал взаимодействия вблизи равновесного расстояния и выберем параметры R , R_0 так, чтобы полная энергия связи имела минимум. Поскольку $R = 0,951R_0$, это дает следующие выражения для оптимальных расстояний:

$$R_0 = a + \frac{0,049Aa}{0,951A + B}, \quad R = a - \frac{0,049Ba}{0,951A + B} \quad (27)$$

и оптимальной энергии связи атомов в кластере

$$E = (A + B) - U''(a)a^2 \frac{0,049^2 AB(A + B)}{2(0,951A + B)^2}. \quad (28)$$

Полученные выражения позволяют понять характер изменения энергии связи для больших кластеров. В этом случае $A = B = 10m^3$ и, используя формулу (25), получим для полной энергии связи атомов в кластере-икосаэдре

$$E = (20 - 0,0063U''(a)a^2)m^3 + 15m^2, \quad (29)$$

где энергия выражена в единицах D . Сравнивая это выражение с полной энергией связи атомов в кубоктаэдре (13), имеем, что в каждой структуре внутренний атом имеет 12 ближайших соседей, однако расстояние между ближайшими соседями в икосаэдре несколько отличается от оптимального, тогда как в структурах с плотной упаковкой они строго равны оптимальному расстоянию. Поэтому коэффициент при m^3 (или полном числе атомов в кластере) несколько выше для структуры с плотной упаковкой. С другой стороны, поверхностные атомы в икосаэдре имеют большее число соседей, так что коэффициент при m^2 меньше у икосаэдра, т.е. икосаэдру соответствует меньшая поверхностная энергия. Отсюда следует, что икосаэдр является оптимальной структурой для небольших кластеров, тогда как большие кластеры должны иметь структуру плотной упаковки.

Переход от одной структуры к другой ожидается при числе атомов в кластере $n \sim 1000$. В табл. IX представлены значения полной энергии связи атомов в кластере-икосаэдре в случае обрезанного леннард-джонсоновского взаимодействия, когда учитывается только взаимодействие между ближайшими соседями. Полная энергия связи в икосаэдре E сравнивается с полной энергией связи для оптимальной структуры с плотной упаковкой $E_{\text{опт}}$ при $n \sim 1000$.

Таблица IX. Параметры кластера-икосаэдра

m	n	Число связей	E	$E_{\text{опт}}$
1	13	42	41,2	36
2	55	234	229	216
3	147	696	681	662
4	309	1548	1514	1492
5	561	2910	2846	2835
6	923	4902	4793	4809
7	1415	7644	7474	7527
8	2057	11256	11005	11116

Отметим, что в проведенном анализе мы учитывали только взаимодействие ближайших соседей. Включение дальнего действующего взаимодействия несколько изменит ситуацию. При этом дальнее действующее взаимодействие больше у структуры икосаэдра, ибо эта структура несколько плотнее. Например, для большого кластера радиус сферы, в которую вписаны атомы-вершины поверхностного слоя на 2,4 % меньше, а его объем на 7,2 % меньше, чем для структуры плотной упаковки с таким же числом атомов. Добавим к этому, что согласно экспериментальным исследованиям [8, 10, 16, 19, 50—52] с использованием метода дифракции электронов на кластерах пучка нейтральные кластеры инертных газов имеют структуру икосаэдра при $n < 1000$ и структуру плотной упаковки для числа атомов порядка тысяч. Среди заряженных кластеров инертных газов с числом атомов в них менее тысячи кластеры со структурой икосаэдра выделяются как характеризующиеся магическими числами [53—60].

7. Распределение атомов по оболочкам кластера. Рассматривая большой кластер, мы сравниваем его свойства со свойствами макроскопической частицы. Опыт такого сравнения показывает, что в одних случаях данная аналогия имеет место, в других нет. Выясним эту связь в случае распределения атомов по оболочкам кластера. Поскольку кластер с плотной упаковкой обладает высокой симметрией, то на каждой его оболочке находится большое число (6—48) атомов. Еще большее число атомов находится в одинаковых состояниях, если кластер образует симметричную фигуру или близок к ней. В связи с этим далее мы используем макроскопическое описание для распределения атомов с плотной упаковкой по оболочкам кластера и затем проверим ее справедливость. В этом случае оптимальное распределение атомов по оболочкам можно определить на основании формулы Ферми—Дирака [61, 62]:

$$q_{nk} = n_k \{1 + \exp [(\epsilon_k - \mu)/T]\}^{-1}; \quad (30)$$

здесь n_k — число атомов на k -й оболочке, q_{nk} — оптимальное число атомов на этой оболочке при за-

данном полном числе n атомов в кластере, ϵ_k — энергия связи атома на данной оболочке, μ — химический потенциал, который может быть найден из соотношения

$$n = \sum_k q_{nk} = \sum_k n_k \{1 + \exp [(\epsilon_k - \mu)/T]\}^{-1}. \quad (31)$$

Считая химический потенциал кластера μ плавной функцией числа атомов в кластере ($|\mu_{n+1} - \mu_n| \ll \mu_n$), имеем

$$\mu_{n+1} = \mu_n + d\mu_n/dn.$$

Тогда, взяв производную от выражения (31), получим для средней энергии освобожденного атома

$$\epsilon_n = d \sum_k \epsilon_k q_{nk} / dn = \sum_k \epsilon_k q_{nk} (n_k - q_{nk}) n_k^{-1} \times \\ \times \left[\sum_k q_{nk} (n_k - q_{nk}) n_k^{-1} \right]^{-1}. \quad (32)$$

Как видно, свободные и заполненные оболочки вносят малый вклад в энергию освобожденного атома. Поэтому основное внимание при анализе распределения атомов по оболочкам кластера должно быть уделено заполняющимся оболочкам.

Для анализа применимости распределения Ферми—Дирака к кластеру с плотной упаковкой мы сравним его с точным распределением, относящимся к упрощенной схеме кластера с плотной упаковкой, в которую включаются только две частично заполненные оболочки. Обозначим число состояний нижней оболочки l , число состояний верхней оболочки m , энергию, затрачиваемую на переход атома из нижней оболочки на верхнюю через ϵ . Тогда уравнение для химического потенциала в соответствии с распределением Ферми—Дирака имеет вид

$$n = l/(1 + X) + m/(1 + XY), \quad (33)$$

где $X = \exp [(\epsilon_l - \mu)/T]$, ϵ_l — энергия атома на нижней оболочке, $Y = \exp (\epsilon/T)$. Решение этого уравнения позволяет найти распределение атомов по уровням в рамках приближения Ферми—Дирака.

Используем рассматриваемую модель для точного определения распределения атомов по уровням. Имеем для вероятности того, что на верхней оболочке находится q атомов,

$$W_q = C_l^{n-q} C_m^q Y^{-q} / Z, \quad (34)$$

где C_l^q — число сочетаний из l по q , и статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{q=0}^{\min(l,n)} C_l^{n-q} C_m^q Y^{-q}. \quad (35)$$

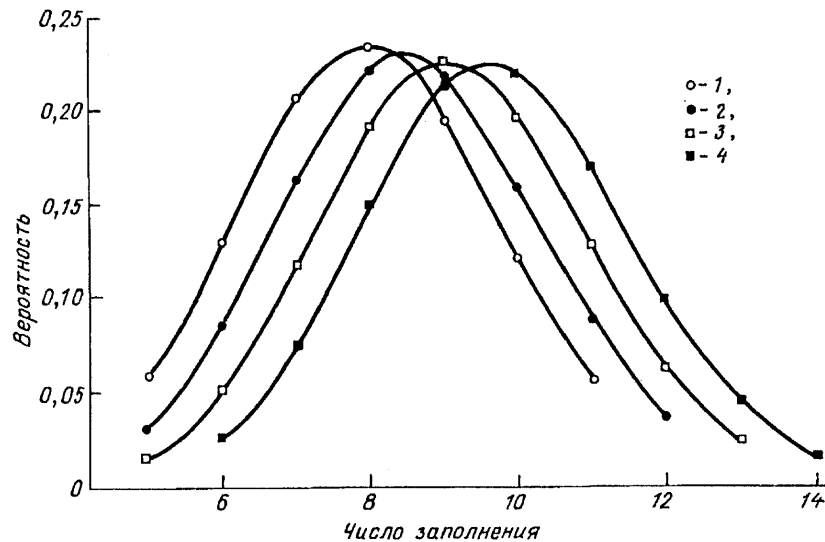


Рис. 12. Распределение кластеров с плотной упаковкой, содержащих $807 + n$ атомов, по числу атомов на верхней оболочке при температуре $0,3D$. 1 — $n = 23$, 2 — $n = 24$, 3 — $n = 25$, 4 — $n = 26$

Отсюда имеем для энергии возбуждения кластера:

$$E_n = \epsilon \bar{q}_n = \sum_q q C_l^{n-q} C_m^q Y^{-q} / Z, \quad (36)$$

где \bar{q}_n — среднее число атомов на верхней оболочке. Эта величина эквивалентна

$$E_n = m\epsilon / (1 + XY), \quad (37)$$

которая вытекает из распределения Ферми—Дирака.

Далее мы проведем сравнение для кластера с плотной упаковкой в рамках рассматриваемой упрощенной схемы. Нижней оболочкой этого кластера выберем оболочку 037 (см. табл. П), а верхней оболочкой будет служить блок, включающий группу оболочек 008, 118, 028. Заполнение этих оболочек в случае роста кластера при нулевой температуре осуществляется одновременно. Далее проведем усреднение по этим оболочкам. Учитывая это в рамках рассматриваемой модели, получим для параметров этой модели

$$l = 24, m = 54, \epsilon_l = -6D, \epsilon = 2D/3.$$

В табл. Х даны параметры, характеризующие распределение атомов по оболочкам кластера при температуре $T = 0,3D$ (т.е. $Y = 9,2$). В скобках приводятся значения параметров, отвечающие распределению Ферми—Дирака. Как видно, ошибка, связанная с использованием распределения Ферми—Дирака, не превышает нескольких процентов. На рис. 12 представлены распределения по числам заполнения на верхней оболочке, подсчитанные в соответствии с формулой (31). Она позволяет определить квадратичное отклонение

$$\Delta q_n^2 = q_n^{-2} - (\bar{q}_n)^2,$$

значения которого приводятся в табл. Х. Хотя распределение Ферми—Дирака не дает этой величины, согласно данным табл. Х величина $\Delta q_n / q_n^{1/2}$ практически не зависит от n .

Таблица Х

n	23	24	25	26
$Z, 10^7$	11,0	6,6	3,6	1,8
\bar{q}_n	8,0 (8,1)	8,5 (8,7)	9,1 (9,2)	9,7 (9,8)
Δq_n	1,61	1,70	1,72	1,77
$\Delta q_n / q_n^{1/2}$	0,57	0,58	0,57	0,57
$\bar{q}_n - \bar{q}_{n-1}$		0,55 (0,56)	0,58 (0,58)	0,62 (0,60)

Как следует из данных табл. Х, статистическая сумма в рассмотренном случае достаточно велика $Z \sim 10^7 - 10^8$. Это означает, что число состояний кластера, которые определяют его свойства, велико. Поэтому использование распределения Ферми—Дирака оправдано. Кроме того, средняя энергия возбуждения кластера, которая в рассмотренных случаях лежит в интервале $5D - 6D$, значительно превышает тепловую энергию $0,3D$. Это также оправдывает использование статистических методов.

Однако имеется одна скрытая проблема, связанная с использованием распределения Ферми—Дирака. Дело в том, что энергии связи атомов ϵ_k на данной оболочке, входящие в формулы (30)—(32), зависят от того, как заполнены соседние оболочки. Можно ожидать, что для реального распределения атомов по оболочкам средние значения этих величин меняются мало для наиболее вероятных распределений атомов по оболочкам. Это позволяет построить теорию возмущений, нулевым приближением которой является распределение атомов по оболочкам при нулевой температуре. Это дает соответствующие значения

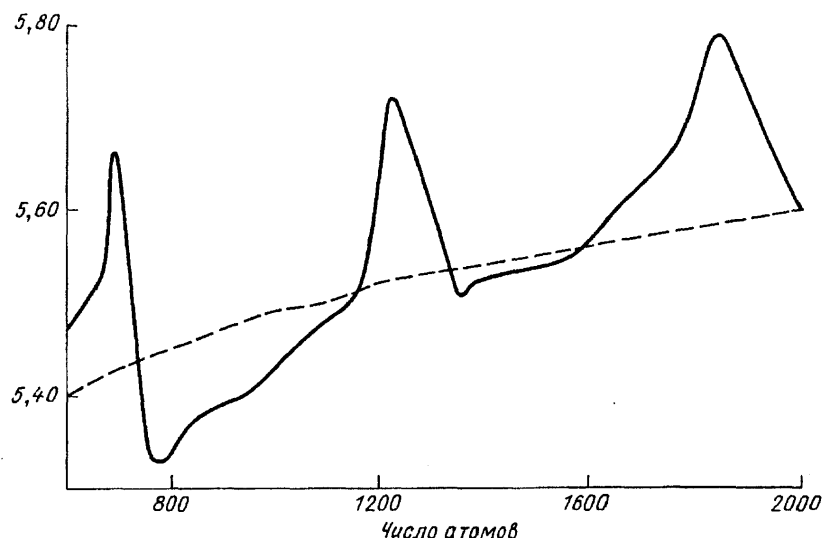


Рис. 13. Средняя энергия связи поверхностного атома для кластеров с плотной упаковкой при температуре $0,3D$. Пунктирная линия соответствует макроскопической частице

для средней энергии связи атома ϵ_k на данной оболочке, откуда можно получить распределение атомов по оболочкам в соответствии с формулой (30). Можно использовать новые значения ϵ_k и получить распределение атомов по оболочкам (30) в следующем приближении. Такая теория возмущений работает тем лучше, чем ближе структура кластера к симметричной, когда оболочки либо заполнены, либо свободны.

Рис. 13 дает зависимость средней энергии атома, отрываемого от кластера, в зависимости от числа атомов в кластере. Эта зависимость является еще одним подтверждением полученного ранее вывода о том, что кластер, содержащий сотни атомов, для некоторых параметров не является макроскопической частицей. Ранее [23, 24] было показано, что энергия связи присоединяемого атома не является монотонной функцией от числа атомов в кластере с плотной упаковкой, содержащего сотни атомов. Повышение температуры делает эту зависимость более плавной, однако она сохраняет осцилляционную структуру и отличается от зависимости, относящейся к макроскопической частице.

Таким образом, кластер с плотной упаковкой благодаря своей простоте является удобной моделью, на которой можно проанализировать справедливость макроскопического описания для распределения атомов кластера по оболочкам. Применимость распределения Ферми—Дирака связана с высокой симметрией кластера, следствием чего является большое число атомов, находящихся в одинаковых состояниях. Поэтому распределение Ферми—Дирака справедливо не только для кластеров с плотной упаковкой, но и в других случаях парного взаимодействия атомов, включая кластеры со структурой икосаэдра.

8. Симметричный кластер и плоская поверхность. Основное свойство кластеров связано с их развитой поверхностью, на которой находится заметная часть атомов кластера. Поэтому можно искать аналогию между свойствами кластера и свойствами поверхности. Еще в большей степени связь с поверхностью относится к рассматриваемым здесь симметричным структурам кластеров, ибо они имеют плоские границы. Атомы на этих границах находятся в тех же условиях, что и атомы плоской макроскопической поверхности. Поэтому имеет смысл проанализировать эту аналогию.

К сказанному следует добавить, что для рассматриваемых симметричных структур приближение Ферми—Дирака работает лучше, чем для кластеров с оболочечной структурой. Действительно, максимальное число атомов, находящихся на одной оболочке кластера с плотной структурой, составляет 48, тогда как на плоской поверхности кластеров с симметричной структурой число атомов с одинаковыми параметрами может быть значительно больше. Например, кластер-тетрадекаэдр с $m = 2$, состоящий из 1289 атомов, содержит в вершинах 24 атома с энергией связи $\epsilon = 6$, на ребрах фигуры 108 атомов с $\epsilon = 7$, внутри квадратов поверхности 54 атома с $\epsilon = 8$ и внутри шестиугольников поверхности 296 атомов с $\epsilon = 9$. Наличие большого числа атомов с одинаковыми свойствами в кластерах, представляющих собой симметричные структуры, делает эти структуры удобными в качестве нулевого приближения в методе Ферми—Дирака. Поэтому и приближение Ферми—Дирака хорошо работает для числа атомов в кластере, близком к числу атомов в соответствующей симметричной структуре.

Рассмотрим такой случай, считая при этом, что число атомов, переходящих с поверхности структуры, относительно мало. Разделим атомы поверхности на две группы. Те, что занимают поверхность симметричной структуры, обозначим индексом i , а атомы, находящиеся на возбужденных оболочках, обозначим индексом k . Условие малого числа возбуждений означает, что $\exp[(\epsilon_k - \mu)/T] \ll 1$ и $\exp[(\epsilon_i - \mu)/T] \gg 1$. Используя эти условия в формуле (31), получим

$$\Delta n = \sum_i n_i \exp(-\epsilon_i/T) X - \left[\sum_k n_k \exp(\epsilon_k/T)/X \right], \quad (38)$$

где

$$\Delta n = n - \sum_k n_k, \quad X = \exp(\mu/T).$$

Отсюда находим для химического потенциала кластера

$$\mu = T \ln \left\{ \frac{\Delta n}{2a} + \left[\left(\frac{\Delta n}{2a} \right)^2 + \frac{b}{a} \right]^{1/2} \right\}, \quad (39)$$

где

$$a = \sum_i n_i \exp(-\epsilon_i/T), \quad b = \sum_k n_k \exp(\epsilon_k/T).$$

При этом n_i представляет собой полное число возможных возбужденных состояний.

Перейдем к макроскопическому пределу, считая, что

$$\Delta n \ll (a/b)^{1/2} = 1/X. \quad (40)$$

Получим, что число дырок и возбуждений равно друг другу и составляет $(ab)^{1/2}$. Как видно, в этом случае кластер эквивалентен полупроводнику с малой плотностью свободных электронов, причем роль электронов в полупроводнике здесь играют атомы. У такого полупроводника уровень Ферми расположен на середине запрещенной зоны [1, 63, 64]. Соответственно в данном случае в силу симметрии задачи $\mu = 6D$ с точностью до тепловой энергии.

Этот результат может быть просто понят, если принять во внимание симметрию плоской поверхности. Возьмем элемент плоской поверхности, считая, что при нулевой температуре поверхностные атомы находятся в одинаковом состоянии, целиком покрывая поверхность. Тогда при конечной температуре число дырок и атомов, находящихся в возбужденных состояниях, одинаково, так что система симметрична относительно замены дырок на поверхности атомами, находящимися в слоях, не занятых при нулевой температуре. Из этой симметрии следует, что

химический потенциал такой поверхности и средняя энергия отрыва атома равны $6D$. Ранее [24] этот результат для системы атомов с короткодействующим взаимодействием был получен для определенных типов симметрии поверхности на основе термодинамических соотношений.

Отметим, что для макроскопической поверхности не столь существен факт, что атомы целиком покрывают поверхность при нулевой температуре. Если это не выполняется, на поверхности имеются переходные зоны. Находящиеся в них атомы имеют число ближайших соседей, отличное от числа соседей для большинства атомов поверхности при нулевой температуре. Однако переходные зоны включают в себя относительно небольшое число атомов, тем меньшее, чем больше поверхность. Поэтому для макроскопической поверхности вкладом этих переходных зон можно пренебречь.

Выясним справедливость этого для больших кластеров с плотной упаковкой. Будем считать, что число атомов в кластере близко к значению, отвечающему определенной симметричной структуре, а конфигурация атомов в кластере близка к распределению атомов в этой структуре. Выясним, при каких условиях параметры возбужденного кластера можно аппроксимировать параметрами соответствующей плоской поверхности. Как видно, роль переходных областей в этом случае играют ребра и вершины соответствующей структуры. Поэтому возможность использования параметров плоской поверхности для кластера требует пренебрежения ролью атомов, находящихся в вершинах и на ребрах фигуры. Это отвечает критерию

$$n_{\text{sur}} \exp(-\Delta\epsilon/T) \gg n, \quad (41)$$

где n_{sur} — число атомов, находящихся на плоской поверхности кластера, n — число атомов в вершинах или на ребрах кластера, $\Delta\epsilon$ — разность энергий связи для атомов, находящихся на плоской поверхности и в вершинах или на ребрах кластера.

В качестве примера определим величину малого параметра, соответствующего критерию (41) в случае тетрадекаэдра. Представим малый параметр в виде

$$\alpha = [n_p + n_q \exp(-D/T)] / [n_r \exp(-2D/T) + n_s \exp(-3D/T)], \quad (42)$$

где n_p , n_q , n_r , n_s — соответственно числа атомов, находящихся в вершинах, на ребрах, внутри квадратов и внутри шестиугольников поверхности тетрадекаэдра, T — температура кластера. Проведем оценки при температуре кластера $T = 0,58D$, которая соответствует температуре плавления кристалла. Получим для $m = 2$ (число атомов в тетрадекаэдре

$n = 1289$) $\alpha = 13$, т.е. такой кластер не имеет аналогии с плоской поверхностью. Асимптотическое выражение для малого параметра при больших значениях номера тетраэдра m в последовательности этих фигур имеет вид

$$\alpha = 2,7/m = 14/n^{1/3},$$

где n — число атомов в кластере. Таким образом, поверхность рассматриваемого кластера становится идентичной плоским поверхностям, когда число атомов в кластере превышает десятки тысяч. В случае более низких температур эта аналогия должна обнаруживаться еще при больших размерах кластера.

Проанализируем рассматриваемую ситуацию с других позиций. Полученный результат для средней энергии связи атома с макроскопической плоской поверхностью

$$\epsilon = 6D \quad (43)$$

является асимптотическим пределом для средней энергии связи атома в кластере с плотной упаковкой в пределе больших размеров. Учет следующего члена разложения, отвечающего большому числу атомов в кластере, приводит к макроскопической модели кластера — жидкой капли. В этом случае средняя энергия связи атома с кластером равна

$$\epsilon = dE/dn = 6D - 2AD/3n^{1/3}, \quad (44)$$

где E — полная энергия связи атомов в кластере, использованы формулы (8) и (18).

Формула (44) для кластеров с плотной упаковкой имеет вид

$$\epsilon = 6D - 5,1D/n^{1/3}. \quad (45)$$

Отметим, что средняя энергия связи атома с кластером несколько ниже энергии сублимации кластера ϵ_{sub} , приходящейся на один атом. В рассматриваемом макроскопическом пределе энергия сублимации кластера на один атом согласно формулам (8) и (18) равна

$$\epsilon_{\text{sub}} = E/n = 6D - 7,6D/n^{1/3}. \quad (46)$$

Интересно сравнить это выражение с асимптотическими зависимостями для энергии сублимации, отвечающими другим структурам и взаимодействиям. В случае икосаэдра и короткодействующего взаимодействия атомов с потенциалом Леннарда-Джонса в области равновесных расстояний между атомами эта зависимость согласно формулам (23), (29) имеет вид

$$\epsilon_{\text{sub}} = 5,86D - 6,72D/n^{1/3}. \quad (47)$$

Учет дальнедействующего взаимодействия между атомами в случае потенциала Леннарда-Джонса дает для структуры икосаэдра

$$\epsilon_{\text{sub}} = E/n = 8,41D - 12,7D/n^{1/3} \quad (48)$$

и для структуры кубоктаэдра

$$\epsilon_{\text{sub}} = E/n = 8,57D - 15,6D/n^{1/3}. \quad (49)$$

Эти выражения получены из обработки данных [21], где рассчитаны энергии связи атомов в кластерах с указанными структурами и заполненными оболочками для леннарда-джонсоновского взаимодействия атомов. Близкие значения коэффициентов получены в работе [16] из анализа кластеров меньших размеров. Отметим, что асимптотическое значение коэффициента при первом члене этих формул для кластеров с плотной упаковкой и фиксированном расстоянии между ближайшими соседями равно $8,61D$ [1]. Эта величина характеризует энергию сублимации кристаллической решетки, относящуюся к одному атому, и в данном случае отвечает структуре кубоктаэдра. Степень совпадения приведенного значения и коэффициента в формуле (49) характеризует точность формул (48), (49).

На рис. 13 приводится зависимость средней энергии связи атома с кластером с плотной упаковкой от числа атомов в кластере, а также эта зависимость для макроскопической частицы. Как видно, соответствие между этими величинами отсутствует для кластеров с числом атомов до 2000 при средних температурах. По мере роста размеров кластеров амплитуда осцилляции будет уменьшаться и зависимость $\epsilon(n)$ при средних температурах будет стремиться к макроскопическому пределу.

Поведение энергии связи атома с кластером как функции числа атомов в кластере можно понять из анализа данных табл. 11 и рис. 13. Рост кластера осуществляется присоединением к нему отдельных блоков, и энергия связи атома с кластером зависит от того, какой блок заполняется. Максимальная энергия связи отвечает блоку, включающему в себя оболочку $0, \beta, \beta$ и связанные с ней оболочки кластера. Минимальная энергия связи отвечает блоку, который начинается с оболочки $0, \beta, \gamma$, где $\beta = 0$ или 1, или же блоку, который начинается с оболочки кластера α, β, γ , где $\alpha \approx \beta \approx \gamma$. По мере роста кластера последний блок сильно растет, и разность энергий связи для отдельных блоков падает. Кроме того, по мере роста поверхности кластера эти блоки в большей степени становятся независимыми, что делает функцию $\epsilon(n)$ более плавной.

Определим период осцилляции для энергии связи атомов с поверхностью кластера $\epsilon(n)$. На рис. 14 представлены числа атомов в кластере n_{max} , соответствующие заполнению наполовину блоков с максимальной энергией связи атомов. Эти значения характеризуют положение максимумов для $\epsilon(n)$. Указанные блоки содержат оболочку $0, m, m$, атомы которой являются

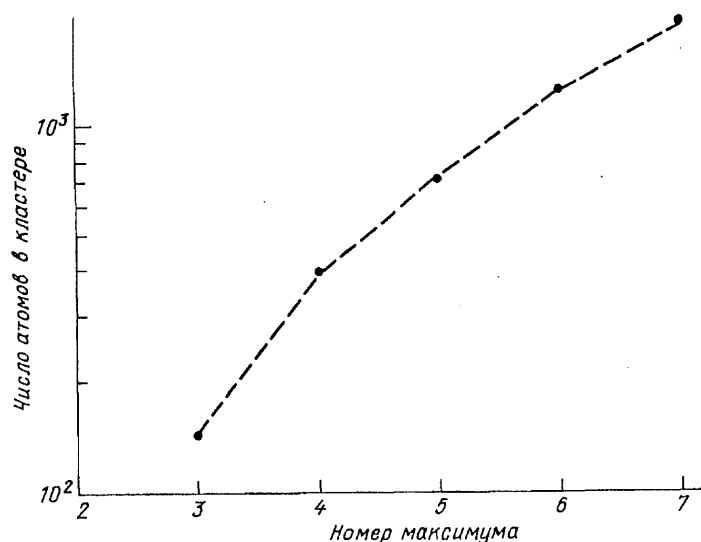


Рис. 14. Положение максимумов для энергии связи атома и кластера с плотной упаковкой как функции числа частиц в кластере. Пунктирная линия отвечает зависимости $n = 5m^3 + 4m^2$

вершинами кубоктаэдров, однако оптимальный порядок заполнения оболочек отличается от характера роста кубоктаэдра, так что n_{\max} не соответствует числу атомов в кубоктаэдре. На рис. 14 положения максимумов $\epsilon(n)$ сравниваются с зависимостью

$$n_{\max} = 5m^3 + 4m^2, \quad (50)$$

которая является оптимальной для небольших m .

Таким образом, зависимость $\epsilon(n)$ имеет осцилляционный характер. Осцилляции становятся несущественными при $m \gg 1$, что в силу резкой зависимости n_{\max} от m отвечает значениям чисел заполнения, составляющим тысячи и десятки тысяч. Такая форма $\epsilon(n)$ отражается на процессе роста кластера. В частности, это изменяет классическую теорию гомогенной конденсации [65—71], в которую заложена модель макроскопической капли для ядер конденсации. Поскольку промежуточным продуктом конденсации является кластер, классическая теория гомогенной конденсации [65—71] должна быть модифицирована с учетом реального вида энергии связи атомов с поверхностью кластера $\epsilon(n)$ как функции числа атомов в кластере n .

Таким образом, анализ распределения атомов в кластере с плотной упаковкой приводит нас к следующим заключениям. Во-первых, как система, содержащая большое число частиц с одинаковыми энергетическими параметрами, большой кластер с плотной упаковкой допускает макроскопическое описание для распределения атомов по энергетическим уровням, основанное на распределении Ферми—Дирака. Во-вторых, по мере изменения числа атомов в кластере средняя энергия связи присоединяемого к кластеру атома как функция числа атомов в кластере

изменяется немонотонно в противоположность макроскопической частице. В-третьих, для числа атомов в кластере, соответствующему образованию симметричных фигур или близкому к нему, большинство поверхностных атомов кластера с плотной упаковкой при нулевой температуре находится на плоских поверхностях кластера. При невысокой степени возбуждения поверхностные атомы кластера ведут себя подобно поверхностным атомам плоской поверхности с короткодействующим взаимодействием атомов, однако аналогия между поверхностью симметричных кластеров и плоской поверхностью наступает при числах атомов в кластере порядка десятков тысяч.

9. Фазовый переход твердое тело — жидкость.

Фазовый переход твердое тело — жидкость является одной из принципиальных проблем физики конденсированных систем [71]. При анализе этой проблемы кластеры, и особенно симметричные структуры кластеров, могут быть полезными в целом ряде отношений. Фазовый переход начинается с поверхности [72], и поэтому кластер как система связанных атомов с развитой поверхностью может дать полезную информацию о характере этого процесса. Экспериментальное [73—76] и теоретическое [77—89] исследование фазовых переходов самих кластеров углубляет наши представления об этом явлении.

Следует отметить, что системы связанных атомов с короткодействующим взаимодействием атомов являются наиболее удобными для понимания физики рассматриваемых явлений в силу высокой симметрии связанных систем с плотной упаковкой. К этому следует добавить, что такими системами являются

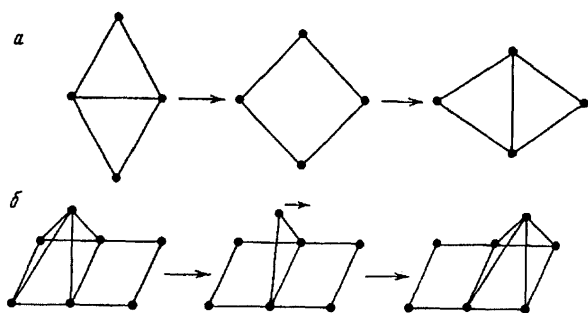


Рис. 15. Процессы структурных переходов между симметричными состояниями системы атомов. *a* — DSD-процесс. *б* — EB-процесс

конденсированные инертные газы, так что информация о фазовом переходе конденсированных инертных газов также поможет в понимании этой проблемы. При этом, поскольку основные результаты в этом направлении получены при моделировании движения атомов в системе методами молекулярной динамики, анализ фазового перехода может быть выполнен тем более детально, чем меньше атомов содержит система. Поэтому рассматриваемый процесс в кластерах изучен более подробно, чем в макроскопических системах.

Характер фазового перехода для кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов зависит от того, является ли его последняя оболочка полностью заполненной или нет. В случае незаполненной внешней оболочки кластера имеется конечное число состояний с максимальной энергией связи атомов в кластере. Эти состояния отвечают разной конфигурации атомов в кластере. Переход кластера от одной конфигурации к другой сопровождается перемещением атомов в новые узлы. Поэтому при наличии таких состояний переход системы в жидкое состояние, которое характеризуется относительно свободным перемещением атомов в новые узлы, в первую очередь связано с переходом между состояниями кластера с минимальной полной энергией. Определенный вклад дают и переходы в возбужденные со-

стояния кластера с небольшими энергиями возбуждения.

В этом случае имеются два типа перемещения атомов, приводящих к изменению их конфигурации (рис. 15). Первый из них — DSD — процесс (diamond — square — diamond) [90]. В результате такого перехода связь перебрасывается с одной пары атомов на другую пару. Обычно он характерен для систем, содержащих углерод (см., например, [91, 92]). Другой тип процесса связи отвечает EB-процессу (edge-bridging) [93]. В этом случае происходит разрыв некоторых связей для атома, совершающего переход, и он поворачивается на оставшихся связях в узел, симметричный по отношению к начальному положению. В конечном положении рассматриваемый атом будет иметь то же число связей, что и в начальном. EB-процесс перемещения атома характерен для систем атомов с короткодействующим взаимодействием, в частности, для конденсированных инертных газов [94—96].

Фазовый переход для кластеров с незаполненной внешней оболочкой [97—99] может служить аналогом для фазового перехода незаполненной макроскопической поверхности. Для исследования фазового перехода макроскопических конденсированных систем с короткодействующим взаимодействием необходимо взять в качестве аналога рассматриваемые выше симметричные кластеры с заполненными слоями. При этом для фазового перехода конденсированных инертных газов в первую очередь представляют интерес структуры икосаэдра, как характеризующиеся максимальными энергиями связи.

Одна из особенностей фазового перехода кластеров определяется разной энергией связи для внутренних и поверхностных атомов кластера. Поэтому фазовый переход для внутренних и поверхностных атомов наблюдается при разных температурах. В качестве демонстрации этого утверждения на рис. 16 приводится характер движения ядер в кластере кремния [81]. Показаны траектории движения ядер

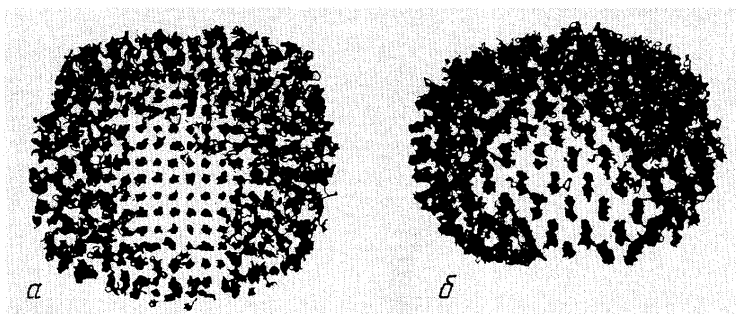


Рис. 16. Пространственные траектории движения атомов кластера кремния, содержащего 1024 атома. Показаны срезы кластера [81] (*a*, *б*)

за большое время, так что если атомы совершают колебания вблизи равновесных положений, их траектории движения отмечаются в виде размазанных точек. Если же атомы могут меняться местами, размывается вся область, связывающая равновесные положения атомов. Как видно из приведенного рисунка, при рассматриваемых условиях поверхностные атомы могут обмениваться своими положениями, что соответствует состоянию жидкости. В то же время внутренние атомы закреплены в определенных узлах, что отвечает состоянию кристалла.

Другой пример такого рода представлен на рис. 17 [86, 87] и относится к кластеру Ag_{147} , который при нулевой температуре имеет структуру икосаэдра с тремя заполненными слоями. При рассматриваемой температуре верхний слой становится жидким. Конфигурация атомов в кластере рассчитывается методами молекулярной динамики, причем потенциал взаимодействия двух атомов берется в форме Ленард-Джонса и полагается не зависящим от взаимодействия этих атомов с другими.

Рассмотрим особенности рассматриваемого перехода [86—88]. Фазовый переход для поверхностных атомов связан не с тем, что атомы движутся случайным образом и их распределение в поверхностном слое приводит к аморфной структуре слоя. Наоборот, сильная связь между ближайшими соседями сохраняется. Коллективное движение атомов достигает при фазовом переходе высокой амплитуды, что и вызывает отрыв некоторых атомов при движении системы атомов в сторону от поверхности. Эти атомы прикрепляются к поверхности и "плавают" на ней. Они могут вернуться на поверхность и другие атомы станут плавающими. Тем самым, фазовый переход связан не с переходами отдельных атомов, а с особенностями движения системы атомов как коллектива.

На рис. 18 приводится распределение атомов в кластере Ag_{147} для жидкого и твердого поверхностного слоя при температуре плавления [86, 87]. Как видно, фазовый переход сопровождается перемещением некоторых атомов поверхностного слоя в следующий свободный слой. При этом распределение атомов во внутренних слоях кластера мало меняется. На рис. 19 дается температурная зависимость ряда параметров кластера вблизи температуры фазового перехода для поверхностного слоя кластера Ag_{55} [88].

Существенная особенность фазового перехода в кластере состоит в том, что он занимает некоторую область температур в отличие от макроскопической системы, где этот переход происходит при строго заданной температуре. Тем самым в кластере возможно сосуществование жидкой и твердой фаз [77—79,

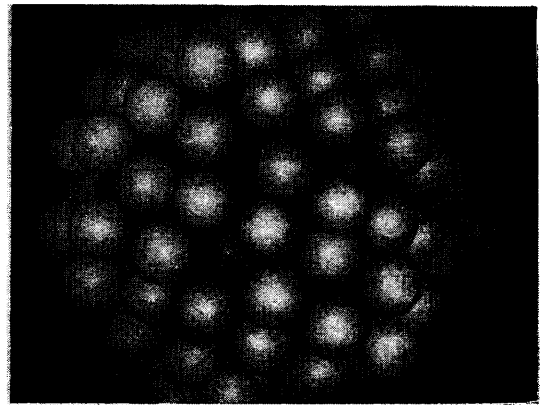


Рис. 17. Моментальный снимок кластера Ag_{147} , в котором атомы моделируются шарами [86, 87]

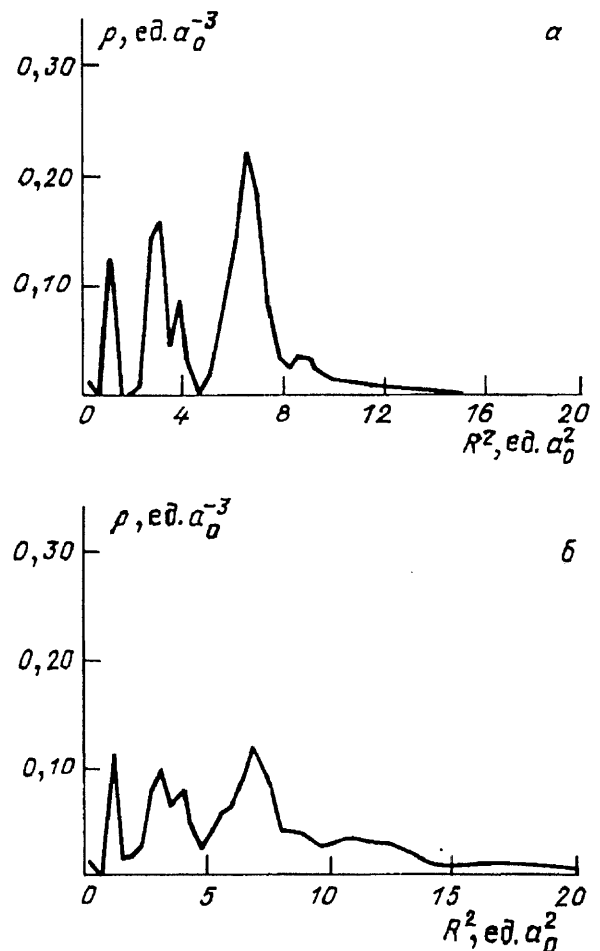


Рис. 18. Плотность атомов кластера Ag_{147} в зависимости от квадрата расстояния до центрального атома вблизи температуры плавления поверхностного слоя (38 К). а — Кристаллическое состояние поверхностного слоя кластера. б — Жидкое состояние поверхностного слоя кластера [86, 87]

82]. Действительно, следуя указанным работам, зададим отношение вероятностей для нахождения кластера в жидкой и твердой фазах в виде $K = \exp(-\Delta F/T)$, где $\Delta F = n\Delta\mu$ — разность свободных энергий для жидкой и твердой фаз, так что $\Delta\mu$ —

разность химических потенциалов, n — число атомов в кластере. Принимая

$$\Delta\mu = \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} (T - T_c),$$

где T_c — температура фазового перехода, представим вероятность нахождения кластера в жидком состоянии в виде:

$$w_{\text{liq}} = 1 + \exp \left[n \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} (T - T_c) T^{-1} \right].$$

Область перехода тем уже, чем больше n . Для макроскопической системы ($n \rightarrow \infty$) w_{liq} является ступенчатой функцией температуры, но при конечных размерах кластера область перехода характеризуется конечной шириной. В этой области жидкая и твердая фазы сосуществуют.

Проведем некоторые оценки, исходя из численных результатов, полученных в работах [86–88] для кластеров Ar_{55} , Ar_{147} . Отметим, что в этих случаях, как и для температуры плавления макроскопической системы атомов с короткодействующим взаимодействием (табл. XI), имеем

$$T_c/\varepsilon = 0,04 - 0,05;$$

здесь T_c — температура фазового перехода, ε — энергия, затрачиваемая на образование моновакансии. Для поверхностного слоя кластеров эта величина равна энергии связи атома с кластером, и в случае леннард-джонсоновского кластера составляет $7,04D$ для Ar_{55} и $7,19D$ для Ar_{147} [15].

Таблица XI. Параметры фазового перехода для конденсированных инертных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее
$T_m/6D$	0,048	0,049	0,048	0,048	$0,048 \pm 0,001$
$1 - (\rho_l/\rho_s)$	0,137	0,126	0,136	0,131	$0,132 \pm 0,005$
$\Delta H_{\text{mel}}/D$	0,94	1,00	0,99	0,99	$0,98 \pm 0,03$
$\varepsilon_{\text{cv}}/6D$	0,82	0,92	0,91	0,91	$0,89 \pm 0,04$
$\varepsilon_{\text{vac}}/D$	8,3	8,6	8,0	8,3	$8,3 \pm 0,2$
n_{vac}	45	37	59	45	46 ± 9

Оценим равновесное число вакансий в кластере Ar_{55} для кристаллического состояния кластера при температуре фазового перехода, принимая, что он имеет структуру икосаэдра. Для простоты используем параметры обрезанного потенциала Леннард-Джонса, в котором отброшена дальнедействующая часть потенциала взаимодействия, и пренебрежем малым отклонением от равновесного расстояния для соседних атомов в структуре икосаэдра. Это приводит к тому, что в кластере Ar_{55} имеется 13 атомов с энергией связи $12D$, 30 атомов с энергией связи $8D$ и 12 атомов с энергией связи $6D$. Кроме того, в неза-

полненном слое имеется 20 состояний с энергией связи $3D$, 60 состояний с энергией связи $2D$ и 12 состояний с энергией связи D . Тогда на основании формулы (39) для температуры плавления $T = 0,3D$ получим для химического потенциала кластера $\mu = -4,65D$, и среднее число вакансий кластера, которые образуются в вершинах кластера-икосаэдра при этой температуре, составляет 0,13. Если включить дальнедействующее взаимодействие атомов, то число возбуждений станет еще меньше.

Проведенная оценка находится в противоречии с результатом компьютерного моделирования рассматриваемого кластера методом молекулярной динамики [86, 87], ибо при данной температуре происходит фазовый переход для поверхностного слоя кластера. Поняв причину противоречия, можно выяснить характер самого фазового перехода. Отметим, что с точки зрения использования приближения Ферми—Дирака и выбора параметров этого распределения рассматриваемый случай выигрышный, поскольку оболочки кластера полностью заполнены, а вероятность возбуждения мала, так что нет ошибки в использованных энергиях связи. Поэтому противоречие следует искать в пренебрежении колебаниями атомов в кластере. Однако колебательное движение отдельного атома вряд ли существенно в данном случае. Действительно, при нулевой температуре энергия связи атомов в леннард-джонсоновском кластере, состоящем из 55 атомов, составляет $279D$ [15, 16, 21], тогда как начало фазового перехода соответствует энергии связи атомов примерно $255D$ (рис. 19), т.е. энергия колебаний не превышает 10 % энергии связи атомов в кластере.

Поэтому колебания отдельных атомов принципиально не влияют на поведение кластера. Отсюда следует, что фазовый переход может быть связан с нелинейным взаимодействием коллективных колебаний атомов, что по сути дела является выводом работ [86–88] из численного моделирования параметров кластера Ar_{147} . Возникает вопрос, почему сильное взаимодействие колебаний осуществляется при небольших амплитудах колебаний. Отметим, что леннард-джонсоновский кластер из 55 атомов со структурой кубоктаэдра имеет энергию связи атомов при нулевой температуре $268D$, а к фазовому переходу кластер переходит с энергией связи примерно $255D$, т.е. в области фазового перехода структуры кубоктаэдра могут возбуждаться. Взаимодействие между структурами икосаэдра и кубоктаэдров и обеспечивает нелинейное взаимодействие между колебаниями. Это относится к симметричным колебаниям, в которых участвуют все атомы кластера, и может

привести к сильному перераспределению энергии между степенями свободы.

Тем самым, анализ фазового перехода в кластерах позволяет глубже понять природу явления и характер его перехода с поверхности внутрь системы связанных атомов. Зависимость явления от размеров кластера, его неоднородность в системе ведет еще к одной особенности фазового перехода в кластерах. В макроскопической системе бесконечного числа связанных атомов имеется определенная температура фазового перехода, так что в этой точке происходит переход от одной фазы к другой с изменением внутренней энергии системы. В кластере этот процесс происходит в некоторой области температур, так что понятие точки фазового перехода должно быть распространено на область. Обратим внимание на методическую сторону проблемы. Анализ фазового перехода в кластерах с использованием методов молекулярной динамики и современной компьютерной техники становится доступным и является удобным для последующего анализа фазового перехода в макроскопических конденсированных системах атомов.

Переходя к анализу фазового перехода в макроскопической системе, отметим популярную модель плавления Стиллингера и Вебера [100], которая была построена на основе компьютерного моделирования аргонного кластера с кубической объемноцентрированной решеткой. В ней учитывается взаимодействие вакансий, а также влияние возбуждений на энергию системы, причем энергии взаимодействия за счет обоих эффектов считаются пропорциональными квадрату числа моновакансий, находящихся внутри системы. Такая аппроксимация приводит к S-образной зависимости плотности кластера от температуры, что описывает как фазовый переход в макросистеме [100], так и сосуществование фаз в кластере [101]. Поскольку в системе атомов с короткодействующим взаимодействием можно четко определить взаимодействие между вакансиями, это дает возможность проверить справедливость данных предположений, пока движение атомов не влияет на состояние системы.

Обработаем данные табл. I на основе данных предположений (см. табл. XI). Образование вакансий внутри конденсированной системы атомов требует определенной затраты энергии. Считая, что уменьшение плотности системы при фазовом переходе связано с образованием внутри нее вакансий, можно подсчитать, используя табличное значение теплоты плавления, какая энергия ϵ_{vac} затрачивается на образование моновакансии, т.е. на удаление одного атома из системы. Соответствующие значе-

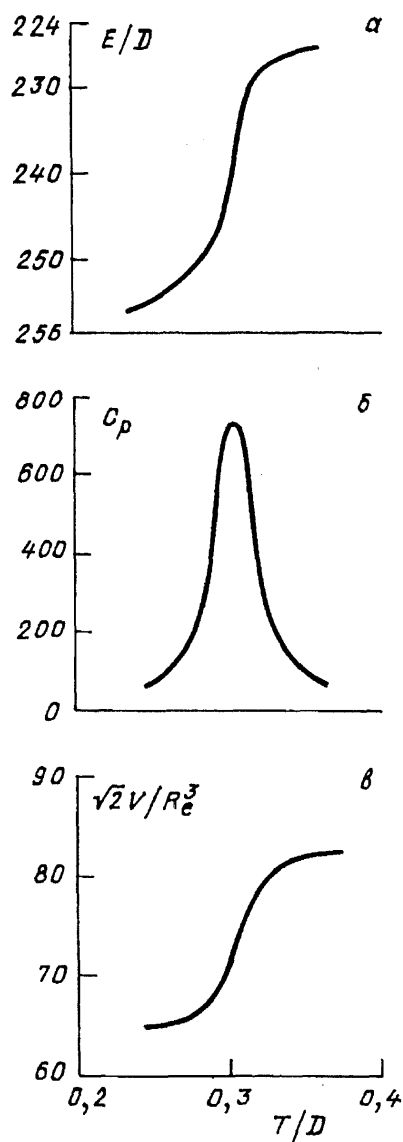


Рис. 19. Параметры кластера Ar_{35} вблизи температуры плавления поверхностного слоя при отсутствии внешнего давления [88]. а — Полная энергия связи атомов E (в ед. D). б — Теплоемкость кластера C_p (не имеет размерности). в — Занимаемый кластером объем V (в ед. $R_c^3/\sqrt{2}$)

ния удельной энергии для образования моновакансии ϵ_{vac} приведены в табл. XI.

Энергия, приходящаяся на образование одной моновакансии, зависит от размера вакансии. Например, для удаления одного атома изнутри следует разорвать 12 связей, т.е. затратить энергию $12D$. Для удаления двухатомной молекулы необходимо разорвать 23 связи, т.е. затратить энергию $11,5D$ на образование простой вакансии. Это по сути дела учитывает взаимодействие моновакансий, которые объединяются в пузыри. Энергия, приходящаяся на одну моновакансию, зависит от размера пузыря. Используя значение энергии, приходящейся на одну моновакансию, которую мы получим исходя из теп-

лоты плавления и изменения объема при плавлении, можно оценить средний размер вакансии n_{vac} . Такая процедура была выполнена в [24] и полученное таким способом среднее число моновакансий n_{vac} в одном пузыре приводится в табл. XI.

Проведенный анализ является логически замкнутым в рамках использованной идеологии. Считая, что жидкость отличается от кристалла для системы атомов с короткодействующим взаимодействием наличием вакансий внутри нее, мы оценили средний размер вакансии, основываясь на экспериментальных данных. Однако полученный результат не может быть получен в рамках математической модели, ибо без использования экспериментальных данных трудно обосновать полученный средний размер пузыря $n_{\text{vac}} \sim 50$. Это ставит под сомнение использованный механизм фазового перехода и предлагает искать альтернативные механизмы.

Полученный результат подвергает сомнению и механизм фазового перехода, заложенный в модель Стиллингера и Вебера [100]. В соответствии с этой моделью фазовый переход создается взаимодействием вакансий. Взаимодействие вакансий в системе с короткодействующим взаимодействием было учтено точно и может объяснить наблюдаемую картину фазового перехода в инертных газах как результат образования внутри системы пузырей, содержащих десятки атомов. Если отказаться от этого, следует считать несостоятельным для конденсированных инертных газов и механизм фазового перехода, заложенный в модель Стиллингера и Вебера.

Исходя из анализа фазового перехода в поверхностных слоях кластеров можно утверждать, что его механизм связан с нелинейным взаимодействием коллективных колебаний. При этом симметричные структуры кластеров с плотной упаковкой дают один из таких механизмов для фазового перехода, который мы далее рассмотрим. В рамках этого механизма фазовый переход в конденсированных инертных газах представляется как переход от кубической гранецентрированной структуры кластеров, составленных из атомов системы, к структуре икосаэдра.

Действительно, можно выделить три структуры кластеров с плотной упаковкой: кубическую гранецентрированную, гексагональную и структуру икосаэдра. В каждой из этих структур каждый внутренний атом имеет 12 соседей, но в первых двух структурах расстояние между ближайшими соседями строго фиксировано, тогда как в структуре икосаэдра оно изменяется в небольшом интервале. Отметим, что кристаллы инертных газов имеют структуру кубической гранецентрированной решетки. Переход к

гексагональной структуре иногда наблюдается, но он сопровождается небольшим изменением энергии и требует специального исследования.

Считая кубическую гранецентрированную и гексагональную структуры близкими, будем рассматривать фазовый переход в конденсированных инертных газах как образование кластеров со структурой икосаэдра в кристалле с кубической гранецентрированной решеткой. Проанализируем такую возможность, ориентируясь на данные табл. I. При нулевой температуре структура икосаэдра невыгодна, ибо расстояние между ближайшими соседями в этой структуре отличается от оптимального примерно на 2,5 %. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает, а среднее расстояние между ближайшими соседями увеличивается. Очевидно, когда это изменение достигнет примерно 2,5 %, а плотность кристалла уменьшится примерно на 8 %, кубическая гранецентрированная структура потеряет энергетическое преимущество над структурой икосаэдра. Тогда возможен фазовый переход. Как следует из табл. I, это соответствует реальным параметрам перехода. При этом рассматриваемая концепция фазового перехода не означает непосредственного образования свободных кластеров в системе, а указывает, что образование промежуточных кластерных структур может быть полезно для описания явления.

Будем рассматривать фазовый переход в кристалле инертного газа связанным с образованием кластеров со структурой икосаэдра внутри него. Это означает, что элемент структуры кристалла, представляющий собой кластер со структурой кубической гранецентрированной решетки в результате перемещения его атомов, превращается в кластер со структурой икосаэдра. Тогда размер кластера сокращается и он может повернуться вокруг своего центра. Далее, кластер снова может принять структуру кубоктаэдра. Таким способом может осуществляться перемещение атомов в новые узлы при отсутствии вакансий внутри кристалла.

Оценим энергию, затрачиваемую на рассматриваемый переход, полагая, что представленная трансформация относится к кластеру, состоящему из 13 атомов, что соответствует минимальному числу атомов в кластере среди возможных. В этом случае кластер со структурой кубоктаэдра превращается в кластер со структурой икосаэдра. Будем считать, что атомы, окружающие кластер, сохраняют свои положения при таком переходе и подсчитаем затрачиваемую на это энергию. Учтем при этом, что обе структуры имеют один центральный атом и 12 атомов,

расположенных на сфере. Поскольку при переходе кубоктаэдр-икосаэдр распределение атомов на сфере меняется существенно, при проведении оценок будем считать, что атомы икосаэдра случайным образом расположены относительно внешних атомов решетки. Кроме того, потенциал короткодействующего взаимодействия между ближайшими соседями зададим в форме (56):

$$U(R) = D \exp [-(R - R_e)^2 / 2\Delta r^2]. \quad (51)$$

Выделим внутри кристалла инертного газа кластер-кубоктаэдр, состоящий из 13 атомов. Атомы этого кластера имеют 84 связи с окружающими кластер атомами кристалла. Тем самым удаление данного кластера из кристалла требует затраты энергии $84D$. В этих связях участвует 6 атомов, расположенных на расстоянии $a\sqrt{2}$ от центра кластера, каждый из которых имеет по 4 связи, 24 атома на расстоянии $a\sqrt{3}$ от центра (по 2 связи) и 12 атомов на расстоянии $2a$ от центра (по 1 связи). Здесь a — постоянная кристаллической решетки, так что радиус кластера-кубоктаэдра также равен a и для короткодействующего потенциала взаимодействия $a = R_e$.

Определим изменение потенциала взаимодействия внешних атомов с атомами кластера, считая, что атомы кластера произвольно распределены по поверхности сферы. Пусть R — радиус сферы, на которой расположены центры поверхностных атомов кластера, R_1 — расстояние от центра до рассматриваемого внешнего атома, причем $R + R_e - R_1 \gg \Delta r$. Тогда средний потенциал взаимодействия внешнего атома с поверхностным атомом равен

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \int_{-1}^1 \frac{d \cos \alpha}{2} U((R_1^2 + R^2 - 2RR_1 \cos \alpha)^{1/2}) = \\ &= \frac{R_e \Delta r}{RR_1} D \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \end{aligned} \quad (52)$$

где α — угол между радиусами-векторами, соединяющий центральный атом с каждым из взаимодействующих атомов. Таким образом, средний потенциал взаимодействия атомов кластера с окружающими его атомами кристалла равен $\bar{U} = 272D \Delta r / R$, причем эта формула является первым членом разложения по малому параметру $\Delta r / R_e$ при использованных предположениях. Считая, что вблизи минимума потенциала взаимодействия двух атомов имеет вид потенциала Леннарда-Джонса (4) получим для энергии связи рассматриваемого кластера с решеткой $\bar{U} = 32D$.

Учитывая, что в кластере-кубоктаэдре, содержащем 13 атомов, имеется 36 связей между ближайшими атомами, а в кластере-икосаэдре 42 связи, полу-

чим, что энергия перехода кластера-кубоктаэдра в кластер-икосаэдр внутри кристаллической решетки с кубической гранецентрированной структурой равна $\Delta \epsilon = 47D$. Будем считать, что при температуре фазового перехода эта энергия компенсируется энергией колебаний атомов на рассматриваемых связях, т.е. $nT = \Delta \epsilon$, где $n = 84$ — число связей между кластером и окружающей решеткой. Это дает

$$T_c = 0,56D. \quad (53)$$

Проведенная оценка соответствует реальному значению температуры плавления $T_c = 0,58D$ для кристаллов инертного газа.

Проделаем ту же оценку для кластера, содержащего 55 атомов, считая, что кластер со структурой кубоктаэдра принимает структуру икосаэдра, а окружающая его кристаллическая решетка сохраняет кубическую гранецентрированную структуру. Табл. XII содержит параметры атомов решетки, взаимодействующих с кластером. Усредняя по положениям атомов икосаэдра на соответствующей сфере, получим для средней энергии связи икосаэдра с окружающей решеткой

$$\bar{U} = D \sqrt{\frac{\pi}{2}} \Delta r \cdot R_0 \sum_{i,j} \frac{n_i}{R_i} \frac{n_j}{R_j}, \quad (54)$$

где n_i — число атомов на соответствующей оболочке икосаэдра, R_i — радиус этой оболочки, n_j, R_j — те же параметры для кристаллической решетки, которые представлены в табл. XII.

Таблица XII

Оболочка	n_i	Число связей с кубоктаэдром	R_j / R_0
013	24	4	5
222	8	3	6
123	48	2	7
033	12	1	9

Для определенности будем считать расстояния между атомами такими же, что и в изолированном кластере-икосаэдре. Кроме того, как и ранее, используем короткодействующий потенциал взаимодействия между соседними атомами в форме (56), причем параметр Δr соответствует обрезанному потенциалу Леннарда-Джонса $\Delta r = R_e / \sqrt{72}$. Тогда атомы поверхности икосаэдра состоят из 12 атомов — вершин с $R_i = 1,936R_e$ и 30 атомов, расположенных на серединах сторон равносторонних треугольников, для которых $R_i = 1,732R_e$. Кроме того, превращение кластера-кубоктаэдра, состоящего из 55 атомов, в кластер-икосаэдр сопровождается увеличением энергии связи атомов на $13D$ при рассматриваемых условиях.

Формула (54) в данном случае дает $\bar{U} = 112D$. Это соответствует следующей затрате энергии при превращении кластера-кубоктаэдра с 55 атомами в кластер-икосаэдр внутри кубической гранецентрированной решетки $\Delta\epsilon = 103D$. Будем считать, что фазовый переход наступает при температуре T_c , при которой эта энергия компенсируется энергией возбуждения колебаний на связях между кластером и окружающей решеткой. Последняя величина равна nT_c , где $n = 228$ — число связей между ними. Это дает

$$T_c = 0,45D. \quad (55)$$

Как видно, данная оценка совпадает с предыдущей для кластера с 13 атомами, а также с реальным значением температуры плавления для кристаллов инертных газов.

Таким образом, фазовый переход в системе связанных атомов с короткодействующим взаимодействием можно объяснить как результат нелинейных колебаний на модах, перемешивающих конфигурации кубоктаэдра и икосаэдра для кластеров, составленных из атомов решетки. В этих колебаниях участвуют все атомы кластеров, и они включают в себя как радиальное, так и тангенциальное движения. Эти колебания могут сопровождаться небольшим вращением кластера. При определенной амплитуде они приводят к возникновению вакансий.

Колебания, ответственные за фазовый переход, могут быть выделены при анализе спектра движений системы связанных атомов, если это движение смоделировано на основе компьютерных методов молекулярной динамики. Амплитуды движения на частотах, соответствующих колебаниям, перемешивающих структуры кубоктаэдра и икосаэдра, должны резко возрастать вблизи температуры фазового перехода. Данные по параметрам этих колебаний позволяют построить простую модель фазового перехода типа [100], но с учетом реального механизма и отвечающих ему параметров. Наиболее доступный анализ такого рода относится к фазовому переходу поверхностного слоя кластера с заполненным поверхностным слоем, т.е. к рассмотренным выше симметричным структурам кластеров.

Таким образом, симметричные структуры кластеров способствуют прогрессу в понимании физики фазового перехода твердое тело — жидкость в системах атомов с короткодействующим взаимодействием. Механизм фазового перехода связан с нелинейным взаимодействием коллективных колебаний кластеров в системе, которое, видимо, создается переходом между структурами кубоктаэдра и икосаэдра для кластеров, составленных из атомов системы.

10. Заключение. Опыт проведенного анализа показывает, что кластеры с плотной упаковкой являются удобным объектом для исследования свойств большого кластера. В силу высокой симметрии этого кластера и связанной с этим простотой его описания он позволяет легче и глубже изучить различные проблемы больших кластеров, особенно, если при этом опираться на современные компьютерные методы [102, 103]. В этом отношении весьма полезными являются рассмотренные выше симметричные структуры кластеров из-за более простого их строения. Рассмотренная выше возможность рассмотрения симметричных структур с единых позиций позволяет сделать общие выводы о структуре и энергетических параметрах рассматриваемых кластеров, а также их роли в различных процессах.

Кластеры могут образовывать новые стабильные структуры [104, 105], не имеющие аналогов в существующих кристаллических системах, которые могут стать основой принципиально новых материалов и технологий, как например, получение фуллеренов [106]. Тем самым кластеры могут быть использованы для сборки новых материалов [49, 107] и составить основу новых технологий [108—116]. Одной из структур кластеров с плотной упаковкой, которая не реализуется в макроскопических кристаллических системах, является структура икосаэдра. Она проявляется в различных процессах и взаимодействиях, происходящих в системах атомов с короткодействующим взаимодействием, и опыт данного обзора подтверждает это.

Основной вопрос проблемы больших кластеров связан с соотношением параметров больших кластеров и макроскопической частицы. Согласно накопленному опыту в некоторых случаях большой кластер ведет себя подобно макроскопической частице, в других случаях соответствие между ними отсутствует. Так, поверхностная энергия кластера с плотной упаковкой, содержащего десятки и сотни атомов, с точностью до нескольких процентов аппроксимируется зависимостью $n^{2/3}$ (n — число атомов в кластере), которая отвечает макроскопической частице. Причина этого связана с большим числом атомов и оболочек, определяющих поверхностную энергию. Вместе с тем, средняя энергия связи атома с кластером не является монотонной функцией числа атомов кластера, состоящего из сотен и тысяч атомов даже при температурах, сравнимых с температурой плавления конденсированной системы. Это связано с характером роста большого кластера, который осуществляется присоединением больших блоков атомов. В результате наблюдается осцилляционная зависи-

мость средней энергии связи атома с кластером от числа атомов в нем, которая характеризуется большим периодом осцилляции. Поэтому совпадение параметров для поверхности большого кластера с плотной упаковкой и макроскопической поверхности твердого тела ожидается лишь при числе атомов в кластере порядка десятков тысяч.

Отметим, что на первой стадии исследования больших кластеров казалось, что как переходная система между молекулами и макроскопическими системами большие кластеры должны обладать либо свойствами молекул, либо макроскопическими свойствами [117, 118]. Опыт изучения как рассматриваемых здесь кластеров с плотной упаковкой, так и других типов кластеров [119—121], показывает, что кластер — своеобразный физический объект, обладающий специфическими свойствами.

В заключение отметим, что анализ больших кластеров с плотной упаковкой, включающий рассмотренные выше симметричные структуры кластеров, предлагает удобные модели для изучения свойств малых и макроскопических систем связанных атомов. Одной из принципиальных проблем такого рода является фазовый переход жидкость—твердое тело и зависимость этого явления от размеров системы. Можно ожидать, что рассмотренные выше модели в ближайшее время помогут глубже понять эту и подобные ей проблемы.

Автор благодарен И.Т. Якубову за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. 6 Ed. New York, John Wiley, 1986.
2. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов: Пер. с немецк. М., ГИФМЛ, 1963.
3. Бонн Ч. Кристаллы. М., Мир, 1979.
4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М., Мир, 1970.
5. Mackay A.L. Acta Crystallogr. 1962, **15**, 916.
6. Ino S. J. Phys. Soc. Japan. 1969, **27**, 941.
7. Hoare M.R. Adv. Chem. Phys. 1979, **40**, 49.
8. Farges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G. Surf. Sci. 1981, **106**, 95.
9. Hoare M.R., McInnes M. Adv. Phys. 1983, **32**, 791.
10. Forges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G. J. Chem. Phys. 1983, **78**, 5067.
11. Wang S.W., Falikov L.M., Searcy A.W. Surf. Sci. 1984, **143**, 609.
12. Marks L.D. J. Cryst. Growth, 1983, **61**, 556.
13. Marks L.O. Phil. Mag. 1985, **A49**, 81.
14. Howie A., Marks L.D. Phil. Mag. 1985, **A49**, 25.
15. Northby J.A. J. Chem. Phys. 1987, **87**, 6166.
16. Lee J.W., Stein G.D.J. Phys. Chem. 1987, **91**, 2450.
17. Fritzsche H.G. Phys. State. Sol. 1987, **143**, K11.
18. Honneycutt J.D., Andersen H.C. J. Phys. Chem. 1987, **91**, 4950.
19. Forges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G. Adv. Chem. Phys. 1988, **70**, 45.
20. Raoult B., Farges J., de Feraudy M.F., Tore/jet G. Phil. Mag. 1989, **60B**, 881.
21. Van de Waal N. J. Chem. Phys. 1989, **90**, 3407.

22. Northby J.A., Xie J., Freemann D.L., Doll J.P. Zs. Phys. 1989, **D12**, 69.
23. Смирнов Б.М. УФН. 1992, **162**: 1, 119.
24. Смирнов Б.М. УФН. 1992, **162**: 12, 97.
25. Metal Clusters. Eds. F. Träger, G. zu Putlitz. Berlin e.a., Springer-Verlag, 1986.
26. Microclusters. Eds. S. Sugano, Y. Nishina, S. Ohnishi. Berlin e.a., Springer-Verlag, 1987.
27. Physics and Chemistry of Small Clusters eds. P. Jena, B.K. Rao, S.M. Khana. New York e.a., Plenum Press, 1987.
28. Elemental and Molecular Clusters. Eds. G. Benedek, M. Pachioni. Berlin e.a., Springer-Verlag, 1988.
29. Atomic and Molecular Clusters. Ed. E.R. Bernstein. Amsterdam, Elsevier, 1990.
30. Smirnov B.M. Cluster Ions and van der Waals Molecules. Philadelphia e.a., Gordon and Breach, 1992.
31. Bethe H.A., Morison P. Elementary Nuclear Theory. London, John Wiley, 1956.
32. Pauli W. Meson Theory of Nuclear Forces. Princeton, IAS, 1946.
33. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Беру Р. Молекулярная теория газов жидкостей. М., ИЛ, 1961.
34. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., ИЛ, 1960.
35. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория перекося в газах. М., ИЛ, 1976.
36. McDaniel E.W., Mason E.A. Mobility and Diffusion of Ions in Gases. New York, John Wiley, 1973.
37. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. New York, Van Nostrand, 1979.
38. Aziz R.A. — Inert Gas Potentials, Dynamics and Energy Transfer in Doped Crystals. Ed. M. Klein. Berlin, Springer-Verlag, 1984. P. 5.
39. Radzig A.A., Smirnov B.M. Reference Data on Atoms. Molecules and Ions. Berlin, Springer-Verlag, 1985.
40. Moses A.J. Practicing Scientists Handbook. New York, Van Nostrand and Reinhold, 1978.
41. Knight W.D., Clemmer K., de Heer W.A., Sounders W.A., Chou M.Y., Cohen M. Phys. Rev. Lett. 1984, **52**, 2141.
42. Gohlich H., Lange T., Bergman T., Martin T.P. Phys. Rev. Lett. 1990, **65**, 748.
43. Bjornholm S., Borggreen J., Edit O., Hansen K., Pedersen J., Jand H., Rasmussen H.D. Zs. Phys. 1991, **D19**, 47.
44. Martin T.P., Bergman T., Gohlich H., Lange T. Zs. Phys. 1991, **D19**, 25.
45. Gohlich H., Lange T., Bergman T., Naher U., Martin T.P. Chem. Phys. Lett. 1992, **187**, 67.
46. Jelski D.A., Wu Z.C., George T.F. 3. Cluster Sci. 1990, **1**, 147.
47. Cleveland C.L., Landman U. J. Chem. Phys. 1991, **94**, 376.
48. Teo B.K., Zhang H. J. Cluster Sci. 1990, **1**, 155.
49. Khanna S.N., Jena P. Phys. Rev. Lett. 1992, **69**, 1664.
50. Raoult B., Farges J. Rev. Sci. Instr. 1973, **44**, 430.
51. Farges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G. J. Chem. Phys. 1983, **78**, 5067.
52. Farges J., de Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G. J. Chem. Phys. 1986, **84**, 3491.
53. Echt O., Satler K., Recknagel E. Phys. Rev. Lett. 1981, **47**, 1121.
54. Edit O. et al. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1982, **86**, 860.
55. Ding A., Hesslich J. Chem. Phys. Lett. 1983, **94**, 54.
56. Mark T.O., Scheier P. Chem. Phys. Lett. 1987, **137**, 245.
57. Recknagel E. et al. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1984, **88**, 201.
58. Miehe W., Kandler O., Leisner T., Echt O. J. Chem. Phys. 1989, **91**, 5940.
59. Lethbridge P.G., Stace A.J. J. Chem. Phys. 1989, **91**, 7685.
60. Martin T.P., Bergman T., Gohlich H., Lange T. Chem. Phys. Lett. 1991, **176**, 343.
61. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М., Наука, 1976.
62. Компанеев А.С. Теоретическая физика. М., ГИТТЛ, 1957.
63. Ансельм А.И. Введение в физику полупроводников. М., Физматгиз, 1962.
64. Куреев П.С. Физика полупроводников. М., Высшая школа, 1969.

65. Зельдович Я.Б. ЖЭТФ, 1942, **12**, 525.
66. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М., Наука, 1975.
67. Dunning W.S. — Nucleation. Ed. A.C. Zettlemoyer. New York, M.Dekker, 1969. Ch. 1.
68. Abraham F.F. Homogeneous Nucleation Theory. New York, Academic Press, 1974.
69. Burton J.I. — Statistical Mechanics. A. Ed. B.J. Berne. New York, Plenum Press, 1977. Ch. 6.
70. Луфшиц Е.М., Пумаевский Л.П. Физическая кинетика. М., Наука, 1979.
71. Stanley H.E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford, Clarendon Press, 1971.
72. Frenken J.W.K., van der Veen J.F. Phys. Rev. Lett. 1985, **54**, 134.
73. Buffat P., Borel J.P. Phys. Rev. 1976, **A13**, 2283.
74. Bosiger J., Leutwyler S. Phys. Rev. Lett. 1987, **59**, 1985.
75. Hahn M.Y., Whetten R.L. Phys. Rev. Lett. 1988, **61**, 1190.
76. Castro T., Reifengerger R., Choi E., Andres R. P. Phys. Rev. 1990, **B42**, 8548.
77. Berry R.S., Jellinek J., Natanson G. Phys. Rev. 1984, **30A**, 919.
78. Jellinek J., Beck T.L., Berry R.S. J. Chem. Phys. 1986, **84**, 2783.
79. Beck T.L., Jellinek J., Berry R.S. J. Chem. Phys. 1987, **87**, 545.
80. Reiss H., Mirabel P., Whetten R.L. J. Chem. Phys. 1988, **92**, 7241.
81. Landman U. — Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics. Eds. D.P. Landau, K.K. Mon, H.B. Schuttler. Berlin e.a., Springer-Verlag, 1988.
82. Berry R.S. Phase Trans. 1990, **24**—**26**, 259.
83. Beck T.L., Marchioro T.L. J. Chem. Phys. 1990, **93**, 1347.
84. Berry R.S. Scient. American. May 1990, **263**, 2834.
85. Berry R.S. J. Chem. Soc. Far. Trans. 1990, **86**, 2343.
86. Ercolelli P., Andreoni W., Tosatti T. Phys. Rev. Lett. 1991, **66**, 911.
87. Cheng H.P., Berry R.S. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1991, **206**, 241.
88. Cheng H.P., Berry R.S. Phys. Rev. 1992, **45A**, 7969.
89. Cheng H.P., Li X., Whetten R.L., Berry R.S. Phys. Rev. 1992, **46A**, 791.
90. Cai Z.X., Mahanti S.D., Antonelli A., Klianna S.N., Jena P. Phys. Rev. 1992, **B46**, 7841.
91. Lipscomb W.N. Science, 1966, **153**, 373.
92. King R.B. Inorg. Chim. Acta. 1981, **49**, 237.
93. Jonston B.F.G. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1986, 27.
94. Wales D.J. J. Phys. Chem. 1989, **91**, 7002.
95. Wales D.J. Chem. Phys. Lett. 1990, **166**, 419.
96. Braier P.A., Perry R.S., Wales D.J. J. Chem. Phys. 1990, **93**, 8745.
97. Wales D.J., Berry R.S. J. Chem. Phys. 1990, **92**, 4283.
98. Davis H.D., Wales D.J., Berry R.S. J. Chem. Phys. 1990, **92**, 4283.
99. Braier P.A., Berry R.S. J. Chem. Phys. 1990, **93**, 8745.
100. Stillinger F.H., Weber T.A. J. Chem. Phys. 1984, **81**, 5095.
101. Wales D.J., Berry R.S. J. Chem. Phys. 1990, **92**, 4473.
102. Universalities in Condensed Matter. Eds. R. Jullien, L. Peliti, R. Rammal, M. Boccara. Berlin e.a., Springer-Verlag, 1988.
103. Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics. Eds. D.P. Landau, K.K. Mon, H.B. Schuttler. Berlin e.a., Springer-Verlag, 1988.
104. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.E., Smalley R.E. Nature. 1985, **318**, 162.
105. Guo B.C., Kerns K.P., Castleman A. W. Science. 1992, **255**, 1411.
106. Kraftschmer W., Lamb L.D., Fostiropoloits K., Huffman D.R. Nature. 1990, **347**, 354.
107. Jena P., Khanna S.N., Rao B.K., Manninen M. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1991, **206**, 3.
108. Takagi T. J. Vac. Science Tech. 1984, **A2**, 382.
109. Yamada I., Usui H., Takagi T. J. Phys. Chem. 1987, **91**, 2463.
110. Takagi T. Ionized-cluster Beam Deposition and Epitaxy. Noyes Publication, N.J., 1988.
111. Gspann J. Zs. Phys. 1991, **D20**, 421.
112. Hagen O.F. Zs. Phys. 1991, **D20**, 425.
113. Gspann J. Zs. Phys. 1991, **D20**, 421.
114. Hagen O.F. Rev. Sci. Instrum. 1992, **63**, 2374.
115. Gspann J. — Physics and Chemistry of Finite Systems. From Clusters to Crystals. Eds. P. Jena, B.K. Rao, S.N. Khanna. Amsterdam, Kluwer Academic Publ., 1992.
116. Hagen O.F., Knop G., Linker G. — Physics and Chemistry of Finite Systems. From Clusters to Crystals. Eds. P. Jena, B.K. Rao, S.N. Khanna. Amsterdam, Kluwer Academic Publ., 1992.
117. Rao B.K., Jena P., Shillady D.D. Phys. Rev. 1984, **B30**, 7293.
118. Rao B.K., Jena P. J. Phys. 1986, **F16**, 461.
119. Martins J.L., Buttet J., Car R. Phys. Rev. 1986, **B31**, 1804.
120. Rao B.K., Jena P. Phys. Rev. 1986, **B32**, 2058.
121. Rao B.K., Khatwa S.N., Jena P. Phase Transitions. 1992, 24—26, 35.