

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Плавление кластеров с парным взаимодействием атомов

Б.М. Смирнов

Анализ плавления кластера с парным взаимодействием атомов методами молекулярной динамики вскрыл ряд закономерностей этого процесса, полезных для понимания микроскопической природы фазового перехода в конденсированных системах. К ним относится сосуществование жидкой и твердой фаз в некоторой области энергий возбуждения кластера (ширина которой обратно пропорциональна числу участвующих в переходе атомов), роль коллективных процессов и наличие барьеров при переходах атомов. Представлена физическая картина процесса плавления кластеров, полученная методами молекулярной динамики. Показано, что жидкое состояние кластера с замкнутыми оболочками можно рассматривать как нижнее возбужденное состояние кластера с большим статистическим весом и что модель кластера, в которой атомы, не участвующие в переходе, сохраняют свои позиции, способна лишь на качественное описание процесса плавления.

PACS numbers: 36.40. + d; 61.46. + w; 64.70.Dv

Содержание

1. Введение (1165).
 2. Конденсированная система атомов с парным взаимодействием (1166).
 3. Кластеры с парным взаимодействием атомов (1168).
 4. Статистика жидкого состояния кластера A_{13} вблизи температуры плавления (1170).
 5. Жидкое состояние кластера (1175).
 6. Характер плавления кластеров (1180).
 7. Кинетика плавления и замерзания кластеров (1182).
 8. Заключение (1183).
- Список литературы (1184).

1. Введение

Плавление твердого тела представляет собой фазовый переход первого рода, в результате которого при некоторой температуре теряется дальний порядок в расположении атомов [1–4], что приводит к скачкообразному изменению свободной энергии системы. Мы будем рассматривать простейшую конденсированную систему связанных атомов, в которой атомы могут моделироваться шарами — твердыми или мягкими. Кристаллическое состояние такой системы отвечает структуре с плотной упаковкой, в которой атомы образуют кубическую гранцентрированную или гексагональную

решетку. Каждый атом такой решетки имеет 12 ближайших соседей.

Характер плавления рассматриваемой конденсированной системы состоит в следующем [1–4]. При переходе из твердого состояния в жидкое размер и жесткость шаров-атомов не меняется, т.е. сохраняется характер взаимодействия между ближайшими атомами. Однако объем системы увеличивается примерно на 10 %, что приводит к образованию вакансий внутри системы. Соответственно, число ближайших соседей каждого атома — координационное число уменьшается. Возникновение вакансий внутри системы позволяет атомам перемещаться друг относительно друга, что и обеспечивает текучесть жидкости.

Координационное число является параметром, позволяющим описывать некоторые свойства рассматриваемой жидкости. Однако такое описание является феноменологическим с точки зрения микроскопической природы фазового перехода. Микроскопическое описание конденсированной системы атомов основано на использовании потенциалов взаимодействия между атомами. Вместе с современной компьютерной техникой такой анализ позволяет исследовать поведение системы большого числа связанных атомов. В этом случае характер представления результатов и их интерпретация являются отдельной проблемой. Поэтому для анализа микроскопической природы плавления конденсированных тел удобно рассмотреть простые варианты таких систем и изучаемых процессов.

Одной из таких систем является суспензия с простым характером взаимодействия между частицами [5–7]. Переход системы взаимодействующих частиц суспензии в связанное состояние и образование кристаллической структуры этих частиц могут быть проанализированы оптическими методами, что дает полезную информацию для понимания характера фазового перехода.

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН, 127412, Москва, Ижорская ул., 13/19
Тел./Факс (095) 190-42-44
E-mail: postmaster@ufn.msk.su

Статья поступила 11 мая 1994 г.,
после доработки 8 июня 1994 г.

Другое упрощение конденсированной системы атомов отвечает переходу к двумерному случаю — поверхностному плавлению. Плавление твердого тела начинается с поверхности, ибо атомы поверхности имеют меньшее число соседей, чем внутренние атомы. Это было показано в эксперименте [8] для свинца и продемонстрировано в эксперименте [9] для кристаллов инертных газов. Двумерное плавление имеет свои особенности [10] и его исследование полезно для понимания физики плавления конденсированных систем атомов. Двумерное плавление или плавление пленок для систем с парным взаимодействием атомов было детально исследовано как теоретически [11–16], так и экспериментально [17–24].

Однако наибольший прогресс в понимании физики плавления достигнут при исследовании фазового перехода в кластерах, состоящих из атомов с парным взаимодействием, методами молекулярной динамики с использованием современных компьютеров. Такие кластеры имеют оболочечную структуру, так что атомы внутренней и внешней оболочек находятся в неравных условиях. Плавление кластера начинается с внешней оболочки, и при этих температурах атомы внутренних оболочек жестко закреплены в своих узлах. Тем самым плавление кластера имеет аналогию с поверхностным плавлением.

Если внешняя оболочка кластера полностью или почти заполнена, то плавление сопровождается образованием вакансий на этой оболочке и переходом некоторых атомов на свободную оболочку, т.е. этот переход связан с изменением энергии системы. Если же внешняя оболочка кластера заполнена частично, то плавление означает относительно свободный переход атомов внешней оболочки в свободные узлы той же оболочки, т.е. протекает без изменения полной энергии кластера. Таким образом, только плавление кластеров с полностью или почти заполненной внешней оболочкой имеет аналогию с плавлением макроскопических связанных систем атомов и именно оно будет рассмотрено далее.

Основы компьютерного моделирования для поведения кластеров, в том числе и в процессах плавления, были заложены в 70-х годах, когда в работах [25–31] было показано, что небольшие кластеры могут находиться как в жидком, так и в твердом состояниях. В 80-е годы был получен ряд принципиальных результатов [32–52], которые и формируют современное понимание процесса плавления кластеров. Остановимся на некоторых из них.

В противоположность макроскопической системе атомов, где фазовый переход происходит скачком, в кластерах он растягивается в некоторый интервал энергий возбуждения, в котором сосуществуют жидкая и твердая фазы. Именно, при каждой из этих энергий возбуждения кластера система проводит определенное время в твердом, определенное время в жидком состояниях. Поскольку переход в жидкое состояние требует некоторой энергии, температура атомов в твердом и жидком состояниях кластера разная. С увеличением числа атомов в оболочке ширина области перехода сужается.

Другая особенность плавления кластеров заключается в характере перехода [46, 47]. Переход в жидкое состояние не является результатом аморфизации поверхности, когда случайные колебания отдельных атомов достигают высокой амплитуды, что и приводит к пере-

ходу атома из занимаемого им узла. Фазовый переход создается коллективными движениями атомов, в результате которых некоторые атомы отрываются от поверхности и прикрепляются к ней с внешней стороны. Далее они свободно перемещаются по поверхности и могут занять ее свободные узлы, осуществляя тем самым переход в твердое состояние.

Эти и другие закономерности фазового перехода кластеров рассмотрены в данном обзоре. Его цель — проанализировать результаты компьютерного моделирования кластеров и сравнить их с простейшими моделями для соответствующих свойств кластера. Это способствует более четкому описанию физической картины фазового перехода рассматриваемых кластеров, а также позволяет отобрать простые модели для этого процесса.

2. Конденсированная система атомов с парным взаимодействием

Рассматривая кластеры с парным взаимодействием атомов, мы будем ориентироваться на кластеры инертных газов. Выбирая подходящую форму потенциала парного взаимодействия атомов, удобно проверять ее приемлемость на кристаллах и жидкостях инертных газов. В табл. 1 представлены параметры конденсированных инертных газов в безразмерных единицах, построенные на основе потенциала взаимодействия атомов.

Таблица 1. Параметры двухатомной молекулы и приведенные параметры конденсированных газов

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее значение
R_e , Å	3,09	3,76	4,01	4,36	
D , мэВ	3,7	12,2	17,2	24	
a , Å	3,156	3,755	3,992	4,335	
$\rho_s(0)/\rho_0$	1,06	1,00	0,99	0,98	$1,01 \pm 0,04$
$\rho_s(T_b)/\rho_0$	0,899	0,920	0,926	0,952	$0,92 \pm 0,02$
ρ_l/ρ_0	0,776	0,804	0,800	0,827	$0,80 \pm 0,02$
ρ_b/ρ_0	0,751	0,782	0,791	0,803	$0,78 \pm 0,02$
$(\rho_s - \rho_l)/\rho_0$	0,123	0,116	0,126	0,127	$0,123 \pm 0,005$
$(\rho_l - \rho_b)/\rho_0$	0,025	0,022	0,009	0,024	$0,020 \pm 0,007$
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	$0,61 \pm 0,02$
$\Delta H_m/D$	0,94	1,00	0,99	0,99	$0,98 \pm 0,03$
$\Delta H_{sub}(0)/D$	5,4	6,6	6,7	7,1	$6,4 \pm 0,7$
$\Delta H_{sub}(T_b)/D$	5,0	5,5	5,4	5,5	$5,4 \pm 0,2$

Обозначив через $U(R)$ потенциал взаимодействия двух атомов при расстоянии R между ними, возьмем в качестве используемых параметров потенциала взаимодействия R_e — равновесное расстояние между ядрами, D — глубину потенциальной ямы, т.е.

$$U'(R_e) = 0, \quad U(R_e) = -D, \quad (1)$$

а также m — массу атома. Из этих трех параметров можно составить комбинацию любой размерности, что и используется в табл. 1.

Кроме вышевведенных параметров двухатомной молекулы инертных газов и расстояния между ближайшими атомами кристалла инертного газа при нулевой температуре a , в табл. 1 представлены величины двух размерностей. Энергетические параметры выражены в

единицах D и имеют следующие обозначения: T_m и T_b — температуры плавления и кипения соответственно¹, ΔH_m — теплота плавления, отнесенная к одному атому, ΔH_{sub} — энергия сублимации (или парообразования) при температуре кипения, приходящаяся на один атом.

Параметры плотности выражены в единицах $\rho_0 = m\sqrt{2}/R_e^3$, что представляет собой плотность кристалла с плотной упаковкой и расстоянием R_e между ближайшими соседями. В табл. 1 приведены значения ρ_0 — плотности кристалла, если расстояние между ближайшими соседями равно R_e , a — расстояние между ближайшими соседями в кристалле при нулевой температуре, $\rho_s(0)$ — плотности кристалла при нулевой температуре, ρ_s — плотности кристалла при температуре плавления, ρ_l — плотности жидкости при температуре плавления и ρ_b — плотности жидкости при температуре кипения. Параметры потенциала парного взаимодействия атомов взяты из [53–66], параметры конденсированных инертных газов взяты из [57, 67–69] и относятся к атмосферному давлению окружающего газа.

Полная энергия связи атомов в кластере или конденсированной системе атомов с парным взаимодействием равна

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} U(R_{ij}), \quad (2)$$

где i, j — номера атомов, R_{ij} — расстояние между соответствующими атомами, $U(R_{ij})$ — потенциал взаимодействия двух атомов при расстоянии R_{ij} между ними.

Формула (2) принимает потенциал взаимодействия двух атомов в системе многих связанных атомов не зависящим от положения других атомов. Такое требование может быть выполнено для системы слабовзаимодействующих атомов, каковыми являются атомы с отталкивательным обменным взаимодействием. К ним относятся атомы инертных газов, атомы щелочных металлов с одинаковым направлением спинов валентных электронов и т.д., когда глубина ямы притяжения мала по сравнению с характерными электронными энергиями, и отношение этих величин является малым параметром задачи. В соответствии с этим малым параметром трехчастичные взаимодействия атомов малы по сравнению с парными взаимодействиями, что и обеспечивает справедливость формулы (2). Таким образом, рассматриваемые в данном обзоре системы связанных атомов отвечают слабому взаимодействию между атомами и поэтому являются наиболее простыми среди существующих систем такого рода.

Ниже мы рассмотрим два вида модельных потенциалов взаимодействия: короткодействующий и потенциал Леннарда–Джонса. Каждый из них удовлетворяет соотношениям (1). Но короткодействующий потенциал взаимодействия действует только между ближайшими соседями, а потенциал Леннарда–Джонса имеет вид

$$U(R) = D \left[\left(\frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right]. \quad (3)$$

Проанализируем параметры кристаллических инертных газов для вышеприведенных потенциалов взаимодействия атомов. Оптимальное расстояние между бли-

жайшими атомами в кристалле a с короткодействующим потенциалом взаимодействия между атомами равно равновесному расстоянию между атомами в двухатомной молекуле:

$$a = R_e. \quad (4)$$

Атомы образуют кристалл с плотной упаковкой, где каждый атом имеет 12 ближайших соседей. Поэтому для энергии сублимации кристалла ε_{sub} , т.е. энергии связи, приходящейся на один атом, получаем в соответствии с (2)

$$\varepsilon_{\text{sub}} = \frac{E}{n} = 6D. \quad (5)$$

Определим этот параметр для потенциала Леннарда–Джонса, повторяя выкладки, проведенные в книге Киттеля [68]. Для энергии сублимации кристалла, приходящейся на один атом, имеем согласно (2)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{sub}} &= -\frac{D}{2} \sum_i \left[\left(\frac{R_e}{R_i} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_e}{R_i} \right)^6 \right] = \\ &= -C_1 \frac{D}{2} \left(\frac{R_e}{a} \right)^{12} - C_2 D \left(\frac{R_e}{a} \right)^6. \end{aligned}$$

Здесь R_i — расстояние от пробного до i -го атома, a — постоянная решетки, т.е. расстояние между ближайшими атомами кристалла. Параметры C_1 и C_2 в полученном выражении для кристалла с кубической гранецентрированной решеткой равны [68]

$$C_1 = \sum_k \frac{n_k}{k^{12}} = 12,131, \quad C_2 = \sum_k \frac{n_k}{k^6} = 14,454,$$

где n_k — число атомов, находящихся на расстоянии ka от пробного атома. Оптимизируя выражение для энергии сублимации кристалла, находим

$$a = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^{1/16} = 0,971 R_e, \quad \varepsilon_{\text{sub}} = \frac{C_2^2 D}{C_1^2} = 8,61 D. \quad (6)$$

Сравнение с данными табл. 1 показывает, что короткодействующий потенциал взаимодействия атомов лучше подходит для описания кристаллов инертных газов.

Обратим внимание еще на одно обстоятельство. Пусть имеются две структуры с плотной упаковкой: кубическая гранецентрированная и гексагональная (см. [68, 70–72]). В обеих структурах каждый атом имеет 12 ближайших соседей. При короткодействующем взаимодействии ближайших атомов обе структуры имеют одинаковые энергии, тогда как в случае потенциала Леннарда–Джонса гексагональная решетка оказывается предпочтительней: энергия связи атомов в гексагональном леннард-джонсоновском кристалле примерно на 0,01 % выше, чем в кристалле с кубической гранецентрированной решеткой [73, 74]. В то же время все кристаллы инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) имеют кубическую гранецентрированную решетку. В пленках конденсированных инертных газов, образованных путем напыления на специальную подложку, может быть создана гексагональная кристаллическая решетка инертных газов (см., например, [75–77]), но и в этих случаях кубическая гранецентрированная структура является более вероятной.

К сказанному добавим, что температура плавления кристалла в случае, если его атомы взаимодействуют

¹ Здесь и далее температура выражается в энергетических единицах.

через парный потенциал Леннарда–Джонса, равна $T_m = 0,61D$ [78], что соответствует температуре кипения, а не плавления для конденсированных инертных газов. При этом отметим, что леннард-джонсоновский потенциал взаимодействия атомов использует два параметра (D и R_e в наших обозначениях), тогда как короткодействующий потенциал взаимодействия, наряду с этими двумя параметрами, включает в себя вторую производную потенциала взаимодействия, которая характеризует ширину ямы притяжения. Варьируя этот параметр, можно подогнать его таким образом, чтобы температура плавления кристалла с короткодействующим потенциалом взаимодействия атомов соответствовала температуре плавления конденсированных инертных газов.

Простейший вид короткодействующего потенциала взаимодействия двух атомов следующий:

$$U(R) = \begin{cases} -D \exp\left(-\frac{(R - R_e)^2}{2\Delta r^2}\right), & R > R_0, \\ \infty, & R < R_0. \end{cases} \quad (7)$$

Как видно, потенциал $U(R)$ включает в себя три параметра с размерностью длины: R , R_e , R_0 . Однако параметр R_0 не играет роли для конденсированной системы атомов: он определяет сечение столкновения свободных атомов. Параметр Δr , связанный с колебательным квантом двухатомной молекулы и спектром колебаний кристалла, можно выбрать пропорциональным R_e , т.е. $\Delta r = cR_e$, где коэффициент c одинаков для разных инертных газов. В этом случае использованные законы подобия для конденсированных инертных газов сохраняются.

Таким образом, короткодействующий потенциал взаимодействия атомов лучше подходит для описания поведения кристаллов инертных газов, чем потенциал Леннарда–Джонса [79]. Тем не менее в большинстве численных расчетов в качестве потенциала взаимодействия атомов инертных газов используется потенциал Леннарда–Джонса (3), что связано с его простотой и удобством использования. Поэтому ниже потенциал Леннарда–Джонса также рассматривается как модельный.

Параметры кристаллического и жидкого состояний конденсированных инертных газов, приведенные в табл. 1, позволяют определить координационное число жидкого инертного газа в точке плавления. Будем использовать для этой цели модель связанной системы атомов с закрепленными узлами, на которую мы будем далее опираться при исследовании кластеров, содержащих вакансии. Суть модели состоит в том, что удаление атома из системы не изменяет положения атомов, граничащих с образовавшейся вакансией. Эта модель груба, ибо ясно, что при небольшом возбуждении атомы сместятся в направлении вакансии. Однако простота модели делает ее удобной для анализа рассматриваемых систем.

Используя для конденсированных инертных газов модель связанной системы атомов с закрепленными узлами, выделим объем V твердого инертного газа, в котором содержится $\rho_s V/m$ атомов, где m — масса атома. Каждый из этих атомов содержит 12 ближайших соседей, т.е. полное число связей в рассматриваемом объеме равно $6\rho_s V/m$. Поскольку плотность жидкого

состояния равна ρ_l , в выделенном объеме образуется $(\rho_s - \rho_l)V/m$ вакансий. Образование каждой вакансии ведет к потере 12 связей, т.е. число связей в данном объеме жидкости равно $6(2\rho_l - \rho_s)V/m$, и среднее число ближайших соседей у атомов жидкости — координационное число равно

$$q = 24 - 12 \frac{\rho_s}{\rho_l}. \quad (8)$$

Другой способ определения координационного числа жидкости в точке плавления основан на энергетических соображениях. Вводя $\Delta H_{\text{sub}}(T_m)$ — энергию атомизации жидкости, приходящуюся на один атом, находим, что для твердого состояния инертного газа в точке плавления эта величина равна $\Delta H_{\text{sub}}(T_m) + \Delta H_m$, где ΔH_m — теплота плавления. Поскольку каждый атом участвует в 12 связях твердого состояния системы, число ближайших соседей для атома в жидком состоянии — координационное число равно

$$q = \frac{12}{1 + \Delta H_m / \Delta H_{\text{sub}}(T_m)}. \quad (9)$$

В табл. 2 приведены значения координационных чисел, подсчитанных по этой формуле. При этом мы заменили $\Delta H_{\text{sub}}(T_m)$ при температуре плавления ее значением $\Delta H_{\text{sub}}(T_b)$ при температуре кипения, что приводит к некоторому завышению координационного числа. Как видно, оба подхода приводят к близким значениям координационного числа жидкого инертного газа при температуре плавления. Значение этой величины, усредненное по сортам инертных газов и способу получения, составляет $10,15 \pm 0,06$. Отсюда следует, что одна вакансия жидкого инертного газа приходится на $5,6 \pm 0,2$ атомов.

Таблица 2. Координационные числа жидких инертных газов и отношения числа атомов к числу вакансий (дано в скобках)

Способ получения	Ne	Ar	Kr	Xe	Среднее значение
Формула (8)	10,10 (5,74)	10,27 (5,94)	10,11 (5,35)	10,19 (5,63)	10,17±0,08 (5,66±0,25)
Формула (9)	10,07 (5,22)	10,15 (5,49)	10,14 (5,45)	10,19 (5,56)	10,15±0,04 (5,43±0,15)

3. Кластеры с парным взаимодействием атомов

Рассмотрим свойства кластеров, составленных из атомов с парным взаимодействием. Относительно небольшие кластеры такого типа имеют структуру икосаэдра [80]. Поверхность этой фигуры состоит из 20 правильных треугольников. Один из примеров кластера-икосаэдра с замкнутыми оболочками, состоящего из 561 атома, представлен на рис. 1 [81]. На рис. 2 приведен кластер-икосаэдр, содержащий 55 атомов, а также возбужденное состояние этого кластера, отвечающее переходу одного из атомов на поверхность кластера [52].

Простейшее описание структуры кластера-икосаэдра, содержащего m оболочек, выглядит следующим образом. Проведем сферу радиусом mR , где R — радиус

первой сферы, и расположим на ней 12 атомов таким образом, что, соединив ближайшие атомы, получим 20 правильных треугольников. При этом каждый из атомов соединяется с пятью ближайшими к нему атомами, расстояние до которых равно mR . Разделим каждую из 30 сторон треугольников на m частей, поместив в полученных точках атомы. Далее проведем через эти точки линии, параллельные сторонам треугольника, и поместим новые атомы в точках пересечения.

Таким образом, поверхностная оболочка кластера содержит 12 атомов в вершинах икосаэдра, $30(m-1)$ атомов на сторонах треугольников и $10(m-1)(m-2)$ атомов внутри треугольников. Полное число атомов заполненной поверхностной оболочки кластера равно $10m^2 + 2$, а полное число атомов в кластере, содержащем m оболочек кластера-икосаэдра, составляет [80]

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

Заполним теперь внутренние оболочки кластера следующим образом. Соединим вершины икосаэдра с его центром линиями, каждую из которых разделим на m частей. В каждой точке деления расположены вершинные атомы соответствующей оболочки. Положения остальных атомов каждой оболочки получим на основании тех же операций, что были использованы для поверхностной оболочки.

Большие кластеры в последние годы были предметом детальных исследований [82–88]. Оказалось, что некоторые свойства кластеров, содержащих сотни и даже тысячи атомов, могут отличаться от свойств макроскопических систем. Это, в частности, проявляется в наличии так называемых магических чисел атомов в кластере, соответствующих замкнутым оболочкам кластера. Параметры кластера, как функции числа атомов в нем, могут иметь экстремум при магическом числе атомов в кластере. Например, энергия связи для удаляемого из кластера атома при магическом числе атомов в нем больше, чем для кластеров, имеющих на единицу большее или на единицу меньшее число атомов.

Кластеры с парным взаимодействием атомов имеют структуру икосаэдра при небольшом числе атомов. Это означает, что магическими числами таких кластеров являются числа (10), соответствующие замкнутым оболочкам кластеров. Подсчитаем число связей между ближайшими атомами в кластере со структурой икосаэдра. Расстояние между ближайшими атомами одной оболочки R_0 несколько отличается от расстояния между ближайшими атомами соседних оболочек R , а именно [80]:

$$R = 0,951R_0. \quad (11)$$

Каждый атом внутренней оболочки имеет 12 ближайших соседей, как и в случае плотной упаковки атомов, где расстояние между ближайшими соседями фиксировано.

Для макроскопической системы связанных атомов с парным взаимодействием при нулевой температуре структура плотной упаковки предпочтительнее, чем структура икосаэдра, в которой ближайшие атомы расположены неоптимальным образом друг относительно друга. Однако в кластере со структурой икосаэдра поверхностные атомы имеют большее число ближайших соседей, чем в кластере со структурой плотной упаковки. Поэтому для кластеров относительно небольших разме-

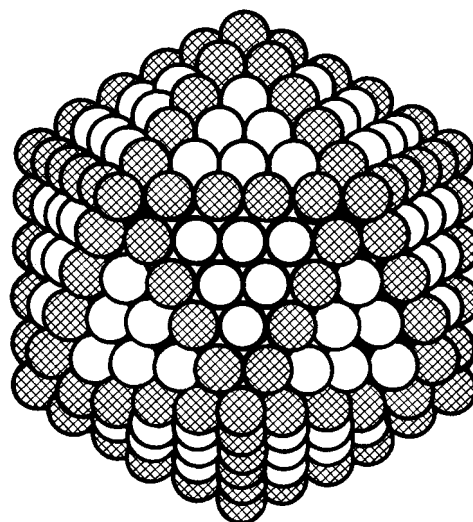


Рис. 1. Кластер со структурой икосаэдра, содержащий 561 атом, т.е. 5 заполненных оболочек [81]. Атомы, находящиеся на границе поверхностных треугольников, затемнены

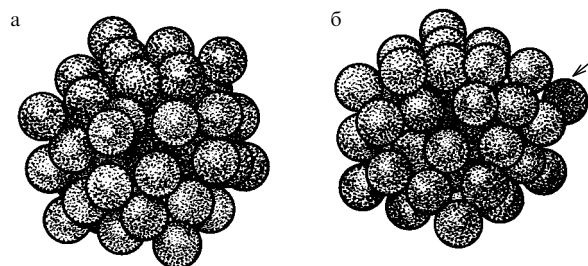


Рис. 2. Леннард-джонсоновский кластер, содержащий 55 атомов, в основном (а) и нижнем возбужденном (б) состояниях согласно расчетам Кунца и Бэрри [52]. В основном состоянии (а) кластер имеет структуру икосаэдра, так что его поверхность состоит из треугольников, каждый из которых включает по 6 атомов-шаров. В первом возбужденном состоянии (б) один из атомов переходит на поверхность кластера (он отмечен стрелкой) и на его месте образуется вакансия, которая заставляет несколько сместиться соседние атомы

ров структура икосаэдра энергетически более выгодна по сравнению со структурой плотной упаковки.

Подсчитаем число связей между ближайшими атомами кластера-икосаэдра. Как видно, эти связи для кластеров с заполненными оболочками могут быть двух типов: между атомами одной и той же оболочки длиной R_0 и между атомами соседних оболочек длиной R . Число связей для атома, находящегося в вершине икосаэдра, равно 5 с атомами своей оболочки, 1 с атомами предыдущей оболочки и 6 с атомами следующей оболочки. Атом, находящийся внутри стороны треугольника, имеет 6 ближайших соседей среди атомов своей оболочки, 2 среди атомов предыдущей оболочки и 4 среди атомов следующей оболочки. Атом, находящийся внутри треугольника, имеет 6 связей с атомами той же оболочки и по 3 связи с атомами предыдущей и последующей оболочек. Суммируя, находим, что в кластере со структурой икосаэдра и замкнутыми m оболочками имеется A связей длиной R и B связей длиной R_0 , которые равны [89]

$$A = 10m^3 + 2m, \quad B = 10m^3 + 15m^2 + 5m. \quad (12)$$

Для кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов это позволяет определить полную энергию атомов при нулевой температуре [89]. Действительно, эта величина равна

$$E = -A U(R) - B U(R_0), \quad (13)$$

где $U(r)$ — потенциал взаимодействия двух атомов при расстоянии r между ними. Он имеет минимум, равный $-D$, при расстоянии R_e — равновесном расстоянии между атомами двухатомной молекулы (см. (1)). Считая, что длины обеих связей близки к равновесному расстоянию R_e , произведем разложение в (13):

$$E = (A + B) - \frac{1}{2} U''(R_e) [A(R - R_e)^2 + B(R_0 - R_e)^2]. \quad (14)$$

Оптимизируя это выражение, т.е. выбирая расстояние между атомами, соответствующее максимальной энергии связи, получаем

$$A(R - R_e) \frac{\partial R}{\partial R_0} + B(R_0 - R_e) = 0. \quad (15)$$

Учитывая, что в соответствии с (11) $R = 0,951 R_0$, приходим к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} \frac{R_0}{R_e} &= \frac{0,951A + B}{0,904A + B} = 1 + \frac{0,047A}{0,904A + B}, \\ E &= (A + B) - 1,2 \cdot 10^{-3} \frac{ABR_e^2 U''(R_e)}{0,904A + B}. \end{aligned} \quad (16)$$

Заметим, что если бы обе длины связи равнялись равновесному расстоянию R_e между атомами двухатомной молекулы, то второе слагаемое в (16) обратилось бы в нуль. Реальная ситуация близка к этой, потому что второе слагаемое в (16) относительно мало. В частности, для обрезанного потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса² отношение второго слагаемого к первому составляет 2,3 % для кластера больших размеров.

Сравнивая структуры икосаэдра и плотной упаковки, получаем, что для обеих структур внутренний атом имеет 12 ближайших соседей. Для малых кластеров с парным взаимодействием атомов оптимальной является структура икосаэдра, для больших — структура с плотной упаковкой, причем переход от одной структуры к другой происходит при числе атомов в кластере около 1000 [90].

Поскольку далее нас будут интересовать кластеры небольших размеров с заполненными оболочками, в табл. 3 приведены значения энергии сублимации (энергия связи) на атом для кластеров с заполненными оболочками и со структурой икосаэдра в случае потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса ($\epsilon_{\text{sub}}^{\text{LJ}}$) [90–94] и короткодействующего потенциала взаимодействия атомов ($\epsilon_{\text{sub}}^{\text{sh}}$) [89], который является обрезанным потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса. Кроме того, в табл. 3 представлены отношения η энергии связи атомов

Таблица 3. Энергия сублимации атомов кластера на атом (в единицах D) для потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса ($\epsilon_{\text{sub}}^{\text{LJ}}$) [92–94] и короткодействующего ($\epsilon_{\text{sub}}^{\text{sh}}$) [79, 89] потенциала взаимодействия между атомами для структуры икосаэдра, а также отношение соответствующих энергий для кубической гранецентрированной структуры и структуры икосаэдра в случае короткодействующего потенциала взаимодействия (η_{sh}) и потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса (η_{LJ}) между атомами

m^*	n^*	Энергия сублимации на атом		Отношение энергий сублимации	
		$\epsilon_{\text{sub}}^{\text{sh}}$	$\epsilon_{\text{sub}}^{\text{LJ}}$	η_{sh}	η_{LJ}
1	13	3,171	3,410	0,873	0,922
2	55	4,165	5,076	0,943	0,961
3	147	4,632	5,962	0,958	0,977
4	309	4,900	6,495	0,985	0,984
5	561	5,072	6,848	0,996	0,990
6	923	5,192	7,099	1,003	0,995
7	1415	5,281	7,286	1,007	0,997
8	2057	5,349	7,4295	1,010	0,999

* m — номер оболочки кластера со структурой икосаэдра, n — число атомов в кластере.

для кластера с кубической гранецентрированной структурой и кластера того же размера со структурой икосаэдра для данных типов потенциалов взаимодействия атомов.

4. Статистика жидкого состояния кластера A_{13} вблизи температуры плавления

Разносторонний анализ жидкого состояния кластера и фазового перехода твердое тело–жидкость проведен методами молекулярной динамики для леннарда-джонсовского кластера A_{13} . Ниже мы рассмотрим отдельно жидкое состояние этого кластера и характер его плавления.

Рисунок 3 содержит функции распределения по полным кинетическим энергиям E_{kin} атомов в кластере A_{13} при разных энергиях возбуждения в кластере E_{ex} [34]. Энергия возбуждения E_{ex} есть разность полных энергий связи атомов в кластере при нулевой и рассматриваемой температурах. Эта величина является параметром задачи. Рисунок 3 отражает основные закономерности плавления кластера. Твердое и жидкое состояния кластера четко разделены, и кластер находится в одном из этих состояний. Время наблюдения значительно превышает характерное время нахождения кластера в одном из состояний, которое в свою очередь значительно превышает характерное время, в течение которого совершается переход между состояниями. Это позволяет разделить жидкое и твердое состояния кластеров и обеспечивает данный способ их сосуществования.

Называя невозбужденное состояние твердым, а возбужденное жидким, мы исходим из того, что кластер A_{13} в невозбужденном состоянии имеет замкнутую оболочку, а в возбужденном состоянии один атом находится на незакрытой оболочке и может относительно свободно перемещаться по ней. Обмены между возбужденным и невозбужденным атомами вовлекает в этот процесс все поверхностные атомы кластера. Этот факт может быть подтвержден численными параметрами, которые традиционно используются для выяснения характера состояния кластера. Один из них — корень из

² Обрезанный потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса отвечает потенциалу взаимодействия Леннарда-Джонса между ближайшими соседями, а на более далеких расстояниях потенциал взаимодействия равен нулю.

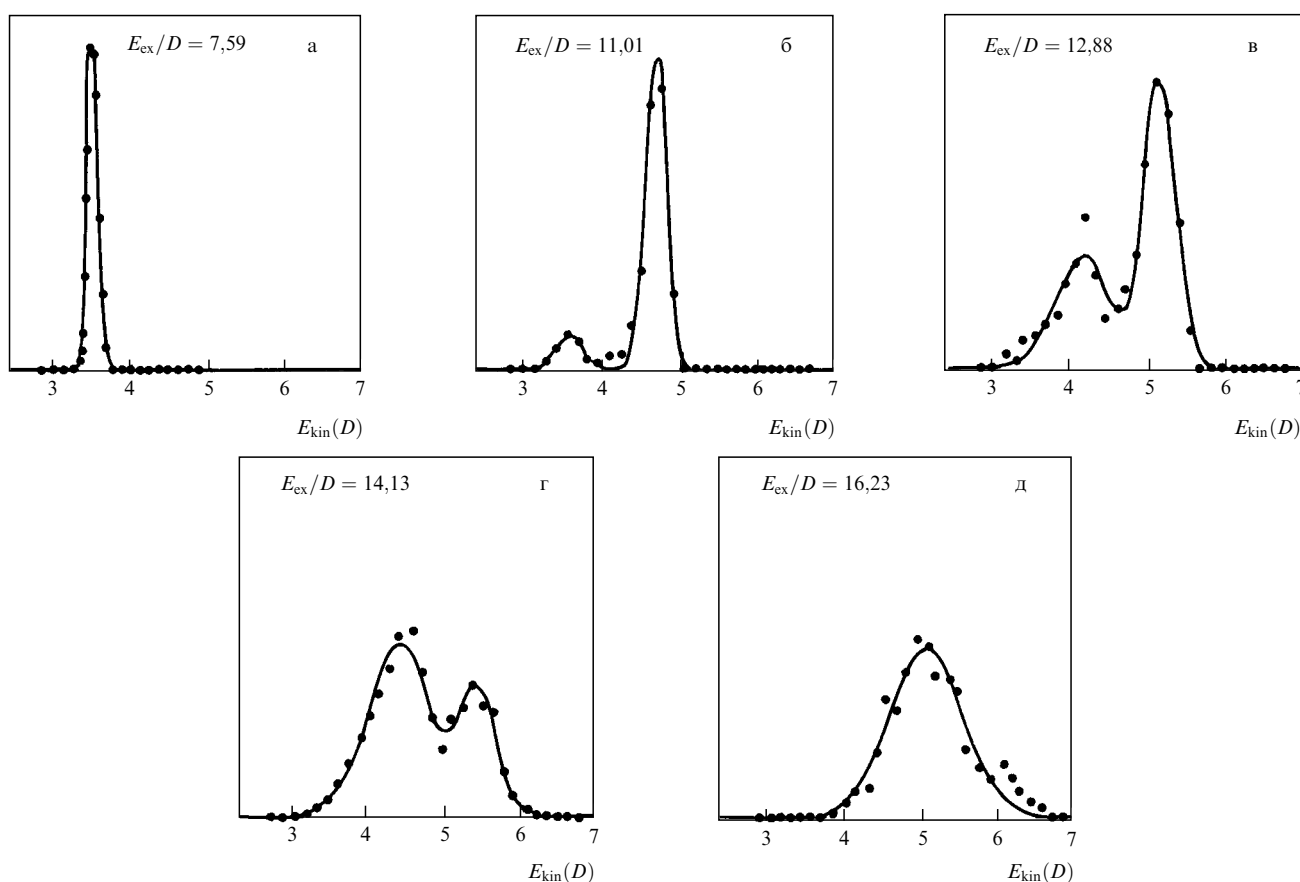


Рис. 3. Функции распределения по полной кинетической энергии E_{kin} атомов, полученной усреднением за короткое время, для кластера A_{13} с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса между атомами при разных энергиях возбуждения E_{ex} (в единицах D) [34]

среднего квадрата относительной флуктуации длины связи

$$\delta = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i < j} \left[\frac{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}{\langle r_{ij} \rangle^2} \right]^{1/2}, \quad (17)$$

где r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами, усреднение проводится по траектории атомов за большой промежуток времени, n — число атомов в кластере.

На рис. 4 приведена зависимость δ от температуры атомов при переходе леннард-джонсоновского кластера A_{13} из твердого в жидкое состояние. Пока кластер находится в нижнем состоянии, атомы закреплены в своих узлах и величина δ (17) определяется амплитудой колебаний атомов вблизи равновесных положений. Если за время наблюдения, в течение которого производится усреднение по траектории атомов, кластер много раз успевает перейти в возбужденное жидкое состояние, величина δ оказывается значительно большей.

Другой характеристикой состояния кластера является средний квадрат смещения атомов кластера

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{nk} \sum_{i=1}^n \sum_{p=1}^k \left[r_i(t_p + t) - r_i(t_p) \right]^2. \quad (18)$$

Здесь i — номер атома, t_p — начальный момент времени, k — число разных начальных моментов времени, по которым производится усреднение, $r_i(t)$ — координата i -го атома в момент времени t .

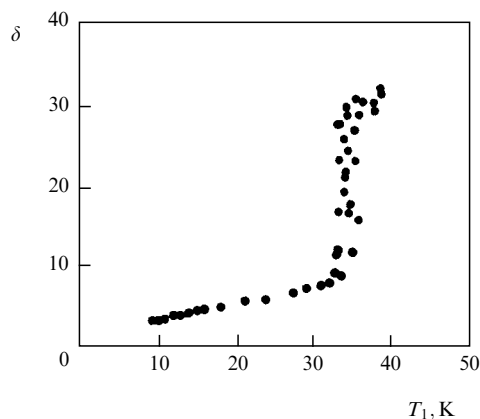


Рис. 4. Значения δ — корни квадратного из относительной флуктуации длины связи (см. (17)) для леннард-джонсоновского кластера A_{13} при усреднении за большие времена [34]

На рис. 5 представлена зависимость среднего квадрата смещения атомов от времени при двух энергиях возбуждения: в одном случае кластер находится в твердом состоянии, а в другом — в жидком. В первом случае в основном состоянии кластера атомы находятся в соответствующих узлах, так что средний квадрат смещения атомов определяется амплитудой колебаний атомов и не зависит от времени, когда оно значительно

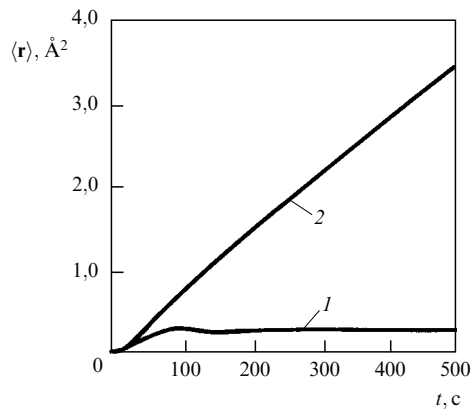


Рис. 5. Средний квадрат смещения атома леннард-джонсоновского кластера аргона A_{13} как функция времени при энергиях возбуждения (в единицах D): (1) $E_{\text{ex}} = 7,59$ (твердое состояние); (2) $E_{\text{ex}} = 16,23$ (жидкое состояние) [34]

превышает период колебания атомов. В жидком состоянии кластера изменение среднего квадрата смещения атомов со временем характеризуется диффузионным перемещением атомов и поэтому квадрат смещения атомов пропорционален времени, пока оно не очень велико. Соответственно, эта величина в жидком состоянии значительно больше, чем в твердом. Указанные закономерности демонстрируются рис. 5.

Таким образом, рассмотренные параметры позволяют установить принадлежность состояния кластера к твердому или жидкому. Этот вывод совпадает с анализом структуры кластера. Именно, состояние кластера с заполненной внешней оболочкой является твердым, а состояние, соответствующее образованию вакансий на внешней оболочке и переходу атома (или атомов) на свободные оболочки, является жидким. Далее мы будем опираться именно на этот анализ.

Обработаем данные рис. 3. Энергия возбуждения кластера E_{ex} есть разность полной энергии связи атомов при нулевой и рассматриваемой температурах. Сосуществование твердой и жидкой фаз имеет место в диапазоне энергий возбуждения от $E_{\text{ex}}^f = 10,5 D$ до $E_{\text{ex}}^m = 16,0 D$. Средняя кинетическая энергия атомов в твердом состоянии \bar{E}_{kin} может быть связана с температурой кластера T соотношением

$$\bar{E}_{\text{kin}} = (3n - 6) \frac{T}{2}, \quad (19)$$

где n — число атомов в кластере и степени свободы, относящиеся к движению кластера, как целого, и его вращению, исключены из рассмотрения. Для кластера A_{13} имеем

$$\bar{E}_{\text{kin}} = 33 \frac{T}{2}. \quad (20)$$

Подобным образом можно ввести температуру атомов для жидкого состояния кластера через суммарную кинетическую энергию E_l атомов. Поскольку переход из твердого состояния в жидкое происходит при сохранении полной энергии атомов и, следовательно, энергии возбуждения кластера E_{ex} , температуры атомов кластера в твердом и жидком состояниях различны.

Введем отношение

$$\eta = \frac{\bar{E}_{\text{kin}}}{E_{\text{ex}}}, \quad (21)$$

которое в случае, если движение атомов отвечает движению гармонических осцилляторов, равно $1/2$. Значения этого параметра и других параметров, характеризующих фазовый переход из твердого в жидкое состояние, приведены в табл. 4 для кластера A_{13} с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса между атомами.

Таблица 4. Параметры твердого и жидкого состояний кластера A_{13} с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса между атомами. Энергии выражены в единицах D

E_{ex}	E_{kin}	η	E_l	$\Delta\epsilon$	f_l/f_s
7,6	3,48	0,46	—	—	0
11	4,63	0,42	3,56	2,5	0,1
12,9	5,11	0,40	4,15	2,4	0,4
14,1	5,44	0,39	4,48	2,5	1,8
16,2	6,0	0,37	5,07	2,5	4,0

Энергию возбуждения жидкого состояния кластера $\Delta\epsilon$ можно ввести, как

$$\Delta\epsilon = \frac{\bar{E}_{\text{kin}} - E_l}{\eta}.$$

Отметим, что в действительности мы имеем распределение по энергиям возбуждения, и величина $\Delta\epsilon$ характеризует это распределение, отвечая максимуму функции распределения. Кроме того, табл. 4 содержит отношение максимумов функции распределения по кинетическим энергиям атомов кластера в жидком (f_l) и твердом (f_s) состояниях. Это отношение меньше, чем отношение вероятностей нахождения кластера в жидком (w_l) и твердом (w_s) состояниях, ибо для жидкого состояния функция распределения по кинетическим энергиям шире, чем для твердого.

Используя данные табл. 4, сравним их с простыми моделями, описывающими статистику кластера в твердом и жидком состояниях. Далее мы будем рассматривать жидкое состояние кластера как нижнее возбужденное состояние кластера, обладающее большим статистическим весом. Естественно, что, кроме того, оно проявляет свойства жидкого состояния. Большой статистический вес жидкого состояния приводит к переходу в жидкое состояние при меньших температурах по сравнению с энергией возбуждения и обеспечивает узкую область температур, где осуществляется фазовый переход.

Обозначая через g отношение статистического веса жидкого состояния к статистическому весу твердого состояния (будем называть эту величину статистическим весом возбужденного состояния), имеем для вероятностей нахождения кластера в твердом и жидком состояниях

$$w_s = \left[1 + g \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{T}\right) \right]^{-1},$$

$$w_l = g \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{T}\right) \left[1 + g \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{T}\right) \right]^{-1}. \quad (22)$$

Температура плавления кластера может быть определена соотношением $w_s(T_m) = w_l(T_m)$, что дает

$$T_m = \frac{\Delta\varepsilon}{\ln g}. \quad (23)$$

Используя значения [34] энергии возбуждения кластера $\Delta\varepsilon = 2,5D$ и температуры плавления леннард-джонсоновского кластера аргона $T_m = 0,31D$, получаем для статистического веса возбужденного состояния $g = 3 \cdot 10^3$.

Сравним значения вышеприведенных параметров с результатами простых моделей для кластера. Леннард-джонсоновский кластер A_{13} имеет структуру икосаэдра. Будем рассматривать возбуждение этого кластера как результат отрыва атома от кластера A_{13} и последующее присоединение его к внешней оболочке вдали от вакансии. Тогда энергия возбуждения кластера равна

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{13} - \varepsilon_{14}, \quad (24)$$

где ε_n — энергия связи атома в кластере из n атомов. Используя результаты расчета [91, 96], находим, что энергия возбуждения леннард-джонсоновского кластера A_{13} при нулевой температуре равна $\Delta\varepsilon = 2,84D$. Это находится в согласии с результатами прямого расчета энергий возбуждения при нулевой температуре [37], согласно которому леннард-джонсоновский кластер A_{13} имеет три близких возбужденных состояния с энергиями возбуждения $2,85D$, $2,88D$ и $2,93D$ соответственно.

Нетрудно объяснить существование трех возбужденных состояний рассматриваемого кластера с близкими энергиями возбуждения. Действительно, при нулевой температуре возбужденный кластер A_{13} содержит атом, перешедший на свободную оболочку над серединой одного из треугольников, составленных оставшимися атомами поверхностной оболочки. Таких треугольников 15. Кластер A_{13} с одной вакансией на поверхностной оболочке обладает симметрией относительно поворота вокруг оси симметрии на угол $2\pi/5$. Эта ось проходит через центр кластера и вакансию. В связи с этим поверхностные треугольники делятся на три группы

так, что треугольники одной группы переходят друг в друга при поворотах симметрии. Соответственно, положения атома над треугольниками одной группы отвечает одна и та же энергия возбуждения. Энергии возбуждения кластера при нахождении атома над треугольниками разных групп различаются дальнотействующим взаимодействием атомов. В случае парного короткодействующего потенциала взаимодействия между атомами энергия возбуждения в эти состояния близка к $3D$.

На рис. 6 приведены конфигурации атомов для нижних возбужденных состояний леннард-джонсоновского кластера A_{13} при нулевой температуре [42]. На рис. 7 представлены седловые конфигурации, через которые кластер проходит при возбуждении при нулевой температуре [42]. Эти конфигурации связаны с одноатомными возбуждениями кластера. Отметим, что при температуре плавления рассматриваемые конфигурации размазываются и теряют столь четко выраженные структуры. Наряду с одноатомными возбуждениями кластера (см. рис. 6, 7) имеются возбуждения, включающие переходы групп атомов. Наиболее важной среди них является возбуждение структуры кубоктаэдра, энергия возбуждения которой составляет $3,45D$ [90–94]. Видимо, взаимодействие между этой структурой и структурой икосаэдра ответственно за возбуждение жидкого состояния рассматриваемого кластера.

Оценим высоту барьера для атома, находящегося на поверхности кластера A_{13} и переходящего от одного из треугольников к соседнему. Высоту барьера определим как разность энергий двух состояний: в одном из них атом находится над центром одного из треугольников на оптимальном расстоянии от его атомов, а в другом — над общей стороной этих треугольников симметрично относительно двух оставшихся атомов треугольников. Считая, что дальнотействующее взаимодействие с остальными атомами кластера при этом не изменяется, а расстояние до общих атомов треугольников остается оптимальным, получаем для высоты барьера

$$\Delta U = -U(R_c) - U(1,687 R_c) + 2U(1,437 R_c) = 0,66 D.$$

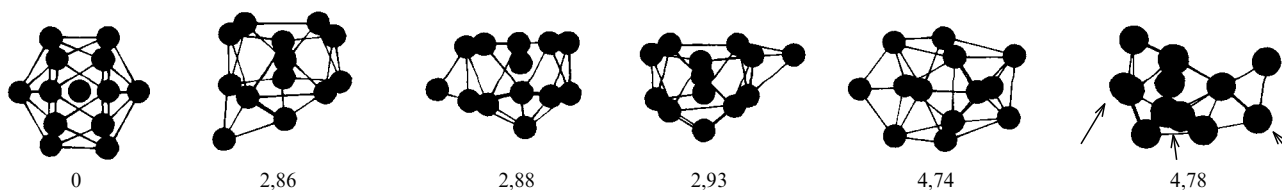


Рис. 6. Структуры нижних возбужденных состояний леннард-джонсоновского кластера A_{13} при нулевой температуре [42]. Цифры указывают энергию возбуждения структуры E_{ex} (в единицах D). Стрелками отмечены атомы, проекции которых на плоскость рисунка совпадают или почти совпадают

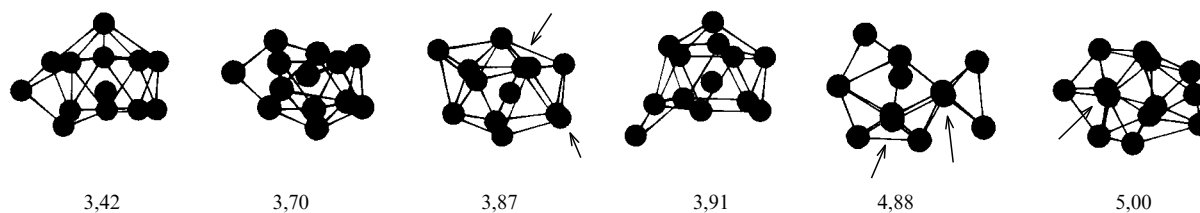


Рис. 7. Седловые структуры, через которые происходит возбуждение леннард-джонсоновского кластера A_{13} [42]. Цифры указывают энергию возбуждения структуры E_{ex} (в единицах D), т.е. значение энергии возбуждения барьера, через который осуществляется переход в возбужденное состояние. Стрелками отмечены атомы, проекции которых на плоскость рисунка совпадают или почти совпадают

Эту величину следует сравнить с $0,56 D$ — минимальной высотой барьера для переходов, представленных на рис. 6, 7. Следует отметить, что для кластеров со следующими заполненными оболочками (A_{55}, A_{147}) высота барьера будет меньше, чем для кластера A_{13} .

Таким образом, энергия возбуждения леннард-джонсоновского кластера A_{13} , при нулевой температуре близкая к $2,84 D$, отвечает возбуждению жидкого состояния кластера и при температуре плавления равна $\Delta\varepsilon = 2,5 D$. Некоторое различие указанных величин объясняется тепловым возбуждением атомов. Соответственно, и возбужденное состояние кластера при температуре плавления перестает относиться к одной конфигурации атомов в кластере, а объединяет несколько структур, между которыми происходят переходы в результате теплового движения атомов. Переходы между этими состояниями одновременно приводят к перемещению атомов из одних узлов в другие. Поэтому совокупность этих состояний является жидким состоянием кластера в соответствии с определением жидкого состояния.

Рассматриваемое возбужденное состояние кластера характеризуется большим статистическим весом. Эту величину можно оценить, используя простейшую модель кластера, как атомной системы с закрепленными узлами. Согласно этой модели первоначально кластер имеет структуру икосаэдра и при последующих переходах большинство атомов сохраняет свои позиции. Очевидно, модель работает тем лучше, чем ниже температура кластера. В рамках модели при нулевой температуре возбужденное состояние кластера отвечает переходу одного из поверхностных атомов на свободную оболочку.

Статистический вес возбужденного состояния определяется числом положений для вакансии на заполненной оболочке кластера (12) и числом положений внутри поверхностных треугольников, образованных оставшимися атомами кластера (15). Тем самым статистический вес возбужденного состояния равен 180. При рассматриваемом возбуждении кластера теряется 3 связи между ближайшими соседями, т.е. энергия возбуждения должна быть близка к $3 D$. Очевидно, близкий результат может быть получен и для кластера с короткодействующим потенциалом взаимодействия атомов. Соответствующие параметры возбужденных состояний кластера A_{13} , который поддерживается обрезанным леннард-джонсоновским потенциалом взаимодействия между атомами, представлены в табл. 5.

Рассмотренная модель кластера описывает кластер как систему связанных атомов, взаимодействующих друг с другом независимо. Она относится к нулевой температуре кластера и дает более или менее правильное значение энергии возбуждения при температурах плавления кластера, но сильно заниженное значение для статистического веса этого состояния. Рассмотрим другую модель возбужденного кластера, учитывая, что энергия связи возбужденного атома относительно мала. Для этого используем предположение, что возбужденный атом может свободно перемещаться по поверхности кластера. Тогда число состояний возбужденного атома, соответствующих его движению вдоль поверхности кластера, равно

$$g_{\text{ex}} = \frac{11}{12} \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) \frac{dp dr}{(2\pi\hbar)^2} = \frac{11mTR_0^2}{6\hbar^2}.$$

Таблица 5. Параметры возбуждения кластера A_{13} со структурой икосаэдра и короткодействующим потенциалом взаимодействия между атомами

Характер и тип возбуждения	Энергия возбуждения, D	Статистический вес		
		n_v	n_d	g
Одноатомное возбуждение	2,96	12	15	180
	3,91	12	25	300
	3,91	12	5	60
Двухатомное возбуждение				
	a, c^*	30	16	480
	a, d	30	50	1500
	b, c	36	16	586
	b, d	36	50	1800
	a, e	30	39	1170
	a, f	30	171	5130
	b, e	36	35	1260
	b, f	36	155	3580

* Использован следующий характер расположения вакансий и возбужденных атомов: a — вакансии соседние, b — вакансии несоседние, c — возбужденные атомы находятся в центрах соседних треугольников, d — возбужденные атомы находятся в центрах несоседних треугольников, e — возбужденные атомы находятся в центрах соседних граней, f — возбужденные атомы находятся в центрах несоседних граней.

Здесь R_0 — радиус кластера, множитель $11/12$ учитывает наличие вакансий.

Считая, что колебания атомов не вносят вклада в искомую величину и учитывая число вакансий, получаем для отношения статистических весов кластера A_{13} в возбужденном и основном состояниях

$$g = \frac{22mTR_0^2}{\hbar^2}. \quad (25)$$

Как видно, в этой модели закон подобия для кластеров, построенных из атомов разных типов, нарушается, ибо выражение для статистического веса кластера включает еще один параметр — постоянную Планка. Согласно формуле (25) отношение статистических весов для жидкого и твердого состояний кластера A_{13} равно 1200 для Ne, 11 000 для Ar, 38 000 для Kr, 98 000 для Xe.

Рассматриваемый расчет относится к кластеру аргона. Как видно, и эта модель дает завышенное значение статистического веса кластера по сравнению с данными компьютерного моделирования кластера методами молекулярной динамики. Пример леннард-джонсоновского кластера A_{13} показывает, что одноатомная модель кластера с закрепленными узлами позволяет определять энергию возбуждения жидкого состояния кластера с точностью до тепловой энергии возбуждаемого атома, но дает примерно на два порядка меньшее значение для статистического веса жидкого состояния кластера при температуре плавления, чем это следует из компьютерных расчетов. Наоборот, предположение о свободном движении возбужденного атома на поверхности кластера дает завышенное значение для статистического веса жидкого состояния. Истина находится между двумя рассматриваемыми одноатомными моделями кластера, т.е. возбужденный атом перемещается по поверхности кластера, но эти перемещения зависят от положений других атомов. Такое понимание характера

жидкого состояния кластера A_{13} будет полезным при анализе кластеров больших размеров.

Таким образом, жидкое состояние кластера A_{13} является смесью возбужденных состояний, что обеспечивает ему высокое значение статистического веса. Такой статистический вес не может быть объяснен колебаниями атомов вблизи своих узлов, т.е. относительно свободные переходы атомов между разными узлами имеют принципиальное значение для жидкого состояния кластера. Это ограничивает возможности одноатомных моделей кластера для описания фазового перехода и, наоборот, делает методы молекулярной динамики удобными и надежными для этой цели.

5. Жидкое состояние кластера

Рассмотрим особенности жидкого состояния кластера, как нижнего возбужденного состояния кластера с большим статистическим весом. С увеличением размера кластера статистический вес возбужденного состояния кластера резко возрастает. Рассмотрим, например, кластер A_{55} со структурой икосаэдра и подсчитаем число одноатомных возбужденных состояний в рамках той же модели, что использовалась при получении табл. 5. Кластер A_{55} содержит 42 поверхностных атома: 12 в вершинах икосаэдра и 30 в серединах сторон 20 треугольников поверхности. Поскольку возбужденный атом, находящийся на поверхности кластера, не граничит с вакансией, то статистический вес одноатомного возбуждения кластера с энергией возбуждения около $3D$ равен

$$g_{55} = 12 \cdot 75 = 900.$$

Сравнивая это значение с данными табл. 5 для одноатомного возбуждения кластера A_{13} , получаем, что статистический вес возбужденного состояния кластера резко возрастает с ростом числа поверхностных атомов.

Заметим, что для кластера со структурой икосаэдра и заполненной внешней оболочкой A_{147} , который содержит 92 поверхностных атома, статистический вес рассматриваемого одноатомного возбуждения с энергией возбуждения около $3D$ в рамках рассматриваемой модели кластера, как системы связанных атомов с закрепленными узлами, равен

$$g_{147} = 12 \cdot 175 = 2100.$$

Соответственно, статистический вес рассматриваемого одноатомного возбуждения для кластера со структурой икосаэдра, содержащего m заполненных оболочек, равен

$$g_m = 12(20m^2 - 5),$$

ибо каждый из 20 треугольников поверхности икосаэдра должен быть разделен на m^2 малых треугольников, в середину которых помещается возбужденный атом. Исключение составляют малые треугольники, одной из вершин которых является образующая вакансия. Поскольку внешняя оболочка рассматриваемого кластера содержит $n_{\text{sur}} = 10m^2 + 2$ атомов, отношение

$$\frac{g_m}{n_{\text{sur}}} = 24 - \frac{108}{10m^2 + 2}, \quad (26)$$

т.е. статистический вес одноатомного возбуждения кластера примерно пропорционален числу атомов на внешней оболочке.

Выясним вероятность одновременного возбуждения двух и более атомов. Используя данные табл. 5 для кластера A_{13} с короткодействующим взаимодействием атомов, находим, что при температуре плавления $T_m = 0,31D$ вероятность возбуждения двух атомов в 20 раз меньше вероятности одноатомного возбуждения. Проведем такое же сравнение для большого кластера в рамках модели кластера, как системы связанных атомов с закрепленными узлами.

Пренебрегая взаимодействием возбужденного атома с вакансией и считая возможное число вакансий на поверхности кластера равным n_v , а число узлов для возбужденного атома n_a достаточно большим, имеем для относительной вероятности одноатомного возбуждения

$$w_1 = n_v n_a \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{T}\right), \quad (27)$$

где $\Delta\varepsilon$ — энергия возбуждения одного атома. Относительная вероятность возбуждения двух атомов равна

$$w_2 = \frac{n_v(n_v - 1)}{2} \frac{n_a(n_a - 1)}{2} \exp\left(-\frac{2\Delta\varepsilon}{T}\right), \quad (28)$$

т.е. $w_2 = w_1^2/4$. Соответственно, в рассматриваемом приближении относительная вероятность возбуждения k атомов равна

$$w_k = \frac{w_1^k}{(k!)^2}. \quad (29)$$

Знаменатель в этом выражении определяется вырождением по перестановкам атомов на свободной оболочке $(k!)$ и вакансий, образованных на поверхностной оболочке кластера $(k!)$. В силу резкой температурной зависимости вероятности одноатомного возбуждения в узкой области температур число возбужденных атомов резко увеличивается с ростом температуры. После прохождения этой области температур число возбужденных атомов становится большим и определяется взаимодействием возбужденных атомов и вакансий.

В [46, 47] исследовалось наиболее вероятное число атомов, переходящих на незаполненные оболочки лэннард-джонсоновского кластера A_{147} . В рамках модели кластера с закрепленными узлами статистическая сумма кластера при возбуждении i атомов на свободную оболочку имеет вид

$$Z = \sum_i a_i \left[g \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{T}\right) \right]^i, \quad (30)$$

где множитель a_i учитывает вырождения для конфигурации нескольких возбужденных атомов, g и $\Delta\varepsilon$ — статистический вес и энергия возбуждения для отдельного атома.

Выражение (30) записано в рамках модели кластера с закрепленными узлами, где можно пренебречь изменением положений невозбужденных атомов в результате перехода соседних атомов. Однако, пользуясь методами молекулярной динамики для описания движения атомов,

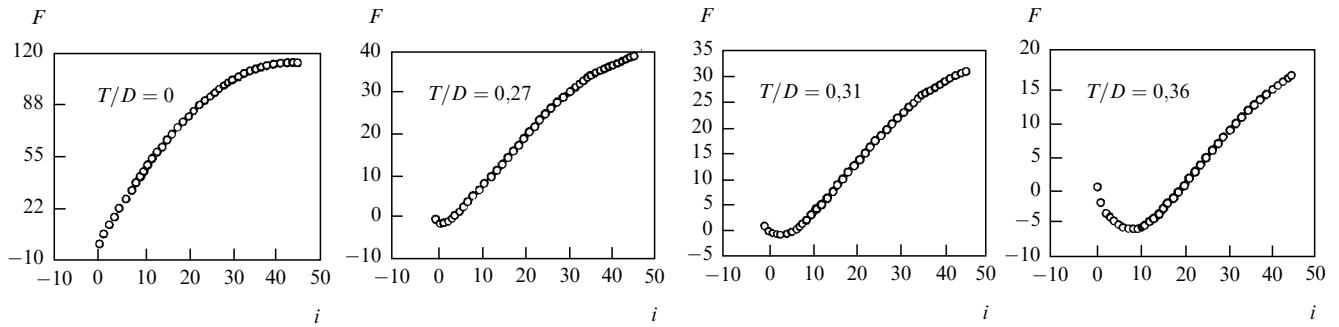


Рис. 8. Разность свободных энергий леннард-джонсоновского кластера A_{147} (в относительных единицах) для данного числа атомов, перешедших на свободную оболочку, и в отсутствие переходов при разных температурах кластера (в единицах D) [46, 47]

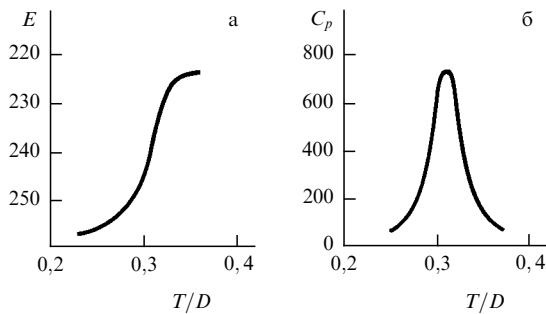


Рис. 9. Параметры леннард-джонсоновского кластера A_{55} вблизи температуры плавления [46, 47]: (а) полная энергия связи атомов кластера; (б) теплоемкость кластера при нулевом внешнем давлении

это предположение можно снять. Найденное таким способом изменение свободной энергии кластера при возбуждении нескольких атомов [46, 47] при разных температурах приведено на рис. 8. Наиболее стабильное состояние кластера отвечает минимуму свободной энергии. Заметим, что при переходе атома из заполненной оболочки кластера на незаполненную или при обратном переходе меняется температура кластера. Из рис. 8 следует, что в жидком состоянии рассматриваемого кластера несколько атомов находятся на возбужденной оболочке, причем для каждой энергии возбуждения кластера имеется распределение по числу возбужденных атомов.

Построим простую математическую модель плавления кластера, полагая, что жидкое состояние включает в себя только одно возбужденное состояние, которое может относиться к возбуждению нескольких атомов. Тогда вероятность нахождения кластера в твердом и жидком состояниях дается формулами (22), причем, поскольку статистический вес жидкого состояния $g \gg 1$, каждая из функций w_s и w_l является ступенчатой функцией температуры.

Средняя кинетическая энергия атомов кластера с учетом нахождения кластера как в твердом, так и в жидком состояниях имеет вид

$$E_{\text{kin}} = \eta E_{\text{ex}} w_s + \eta (E_{\text{ex}} - \Delta E) w_l, \quad (31)$$

где ΔE — энергия возбуждения жидкого состояния, которая включена в формулы (22) вместо $\Delta \epsilon$. Вводя теплоемкость кластера как $C_V = dE_{\text{ex}}/dT$ и учитывая, что кинетическая энергия атомов пропорциональна

температуре, получаем, считая $\eta(T) = \text{const}$,

$$C_V = C_V^{(0)} + \left(\frac{\Delta E}{T}\right)^2 g \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right) \times \left[1 + g \exp\left(-\frac{\Delta E}{T}\right)\right]^{-2}. \quad (32)$$

Здесь $C_V^{(0)}$ — плавная функция температуры, отвечающая теплоемкости вдали от температуры плавления. Отсюда, в частности, следует, что максимальное значение теплоемкости, которое она достигает при температуре плавления, равно

$$C_V = C_V^{(0)} + \frac{\Delta E^2}{4T_m^2}, \quad (33)$$

где температура плавления кластера T_m дается соотношением (23):

$$g \exp\left(-\frac{\Delta E}{T_m}\right) = 1.$$

Обработаем на основании формул (23), (32) данные рис. 9 для леннард-джонсоновского кластера A_{55} . Если считать, что атомы кластера совершают гармонические колебания, получим $C_V^{(0)} = 80$, тогда как теплоемкость кластера в максимуме примерно на порядок выше. Это позволяет надежно определить энергию возбуждения жидкого состояния кластера $\Delta E = 17 D$ и далее из (33) статистический вес возбужденного состояния: $g \sim 10^{23}$. Отметим, что полученное значение энергии возбуждения кластера совпадает с данными на рис. 9а, согласно которому полная энергия связи атомов кластера равна примерно $250 D$ до плавления и $230 D$ после плавления, т.е. энергия возбуждения жидкого состояния равна примерно $\Delta E = 20 D$.

Найдем отсюда ширину фазового перехода, определяя ее как область температур, где отношение w_s/w_l изменяется от 5 до 0,2, т.е. сосуществование фаз практически происходит только в этой области. В соответствии с формулами (22) находим, что в рамках рассматриваемой модели эта ширина равна $3T_m^2/\Delta E$ и составляет $0,02 D$ для леннард-джонсоновского кластера A_{55} , т.е. область сосуществования фаз изменяется от $0,31 D$ до $0,33 D$. Для леннард-джонсоновского кластера A_{13} в соответствии с данными табл. 4 область сосуществования фаз находится в пределах от $0,26 D$ до $0,36 D$. Поскольку энергия возбуждения жидкого состояния $\Delta E = k \Delta \epsilon$, где k — число возбуждаемых атомов, то ширина области сосуществования фаз $\Delta T \sim 1/k$, т.е. для

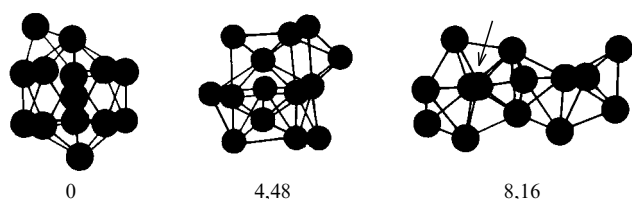


Рис. 10. Структуры нижних возбужденных состояний лондон-джонсоновского кластера A_{14} при нулевой температуре [42]. Цифры указывают энергию возбуждения E_{ex} (в единицах D). Стрелками отмечены атомы, проекции которых на плоскость рисунка совпадают или почти совпадают

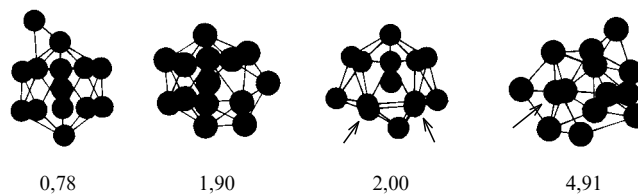


Рис. 11. Седловые структуры, через которые происходит возбуждение лондон-джонсоновского кластера A_{14} [42]. Цифры указывают энергию возбуждения структуры (в единицах D), т.е. значение энергии возбуждения барьера, через который осуществляется переход в возбужденное состояние. Стрелками отмечены атомы, проекции которых на плоскость рисунка совпадают или почти совпадают

макроскопической системы область сосуществования фаз стягивается в точку.

Исследуя переход кластера в жидкое состояние, мы сосредоточили внимание на кластерах с заполненными оболочками, где наиболее выпукло проявляются особенности исследуемого перехода. Рассматривая возбужденное состояние кластера как результат перехода атомов на свободную оболочку, получаем, что возбужденное состояние кластера с заполненной оболочкой характеризуется большим статистическим весом как в силу большого числа атомов, которые могут совершать переход, так и в силу большого числа положений, которые может занимать возбужденный атом на свободной оболочке.

Для кластеров с незаполненными оболочками ситуация несколько иная. Имеется много состояний для невозбужденного кластера, которые отличаются положениями атомов или вакансий на незаполненной оболочке. Поэтому отношение статистических весов возбужденного и невозбужденного кластеров не столь велико, как для кластера с заполненными оболочками. С другой стороны, энергии возбуждения обоих типов кластеров примерно те же, ибо отвечают переходу атома на возбужденную оболочку.

В качестве демонстрации последнего на рис. 10 приведены структуры некоторых возбужденных состояний лондон-джонсоновского кластера A_{14} и энергии возбуждения этих структур при нулевой температуре [42]. Этот рисунок включает одноатомные возбуждения и близкие к ним. Среди коллективных возбуждений с низкими энергиями возбуждения, не вошедших в рис. 10, наиболее важное значение имеет структура кубоктаэдра с одним атомом сверх заполненной оболочки. Энергия возбуждения этой структуры для лондон-джонсоновского кластера составляет $2,62 D$ [96]. Через эту структуру может происходить возбуждение жидкого состояния кластера.

На рис. 11 представлены структуры седловых конфигураций рассматриваемого кластера и энергии соответствующих барьеров [42]. Три первые из них в конечном итоге отвечают переходу атома из заполняемой оболочки на новые позиции, причем в двух последних случаях в этом переходе участвуют атомы заполненной оболочки. Поэтому переходы через рассматриваемые барьеры отвечают жидкому состоянию кластера, в котором атомы могут перемещаться из одних узлов в другие. Таким образом, жидкое состояние кластера с незаполненной оболочкой характеризуется более низкими значениями высоты барьера, чем для кластера с заполненными оболочками. Поэтому переход в жидкое

состояние для этих кластеров происходит при более низких температурах и, возможно, без изменения полной энергии кластера. В то же время статистические веса кластера с незаполненной оболочкой в возбужденном и невозбужденном состояниях различаются не столь сильно, как для кластеров с заполненными оболочками.

Вернемся к лондон-джонсоновскому кластеру A_{55} . Столь огромное значение статистического веса жидкого состояния связано с тем, что в переходе участвует несколько атомов. Их число можно установить, разделив полную энергию возбуждения ΔE на энергию возбуждения $\Delta \epsilon$ отдельных атомов при переходе из поверхностной оболочки на поверхность кластера. Определим энергию возбуждения отдельного атома. Пренебрегая связью между возбужденным атомом и вакансией, находим эту величину в полной аналогии с формулой (21): $\Delta \epsilon = \epsilon_{55} - \epsilon_{56}$, и на основе расчетов [91] получаем $\Delta \epsilon = 2,64 D$.

Рисунок 12 демонстрирует характер образования одноатомных возбуждений и вакансий для лондон-джонсоновского кластера A_{55} при нулевой температуре согласно расчетам [45]. В табл. 6 собраны параметры этих переходов: энергия возбуждения для перехода в конечное состояние $\Delta \epsilon$ и высота барьера ϵ_b , который необходимо преодолеть для этого перехода (см. также диаграмму, представленную на рис. 13). Сравнение энергии возбуждения $\Delta E = 17 D$ жидкого состояния кластера A_{55} и энергии возбуждения $\Delta \epsilon$ отдельного атома показывает, что в переходе участвует примерно 6 атомов. Это отвечает статистическому весу возбужденного состояния отдельного атома $g_a \sim g^{1/k} \sim 10^4$, что находится в соответствии с данными для кластера A_{13} с учетом зависимости (26).

Таблица 6. Энергии возбуждения и высота барьера для возбужденного состояния кластера A_{55} со структурой икосаэдра и потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса между атомами. Энергии выражены в единицах D

Номер возбуждения	1	2	3	4	5
Энергия возбуждения	2,87	2,63	5,51	5,75	7,06
Высота барьера	1,14	5,87	0,65	0,47	6,88
Положение вакансии	вершина	вершина	грань	грань	кор

Заметим, что полученная энергия $17 D$ для возбуждения лондон-джонсоновского кластера A_{55} при его переходе из твердого в жидкое состояние может трактоваться как переход примерно 6 атомов из внешней оболочки на поверхность кластера. Ее можно рассматривать и как

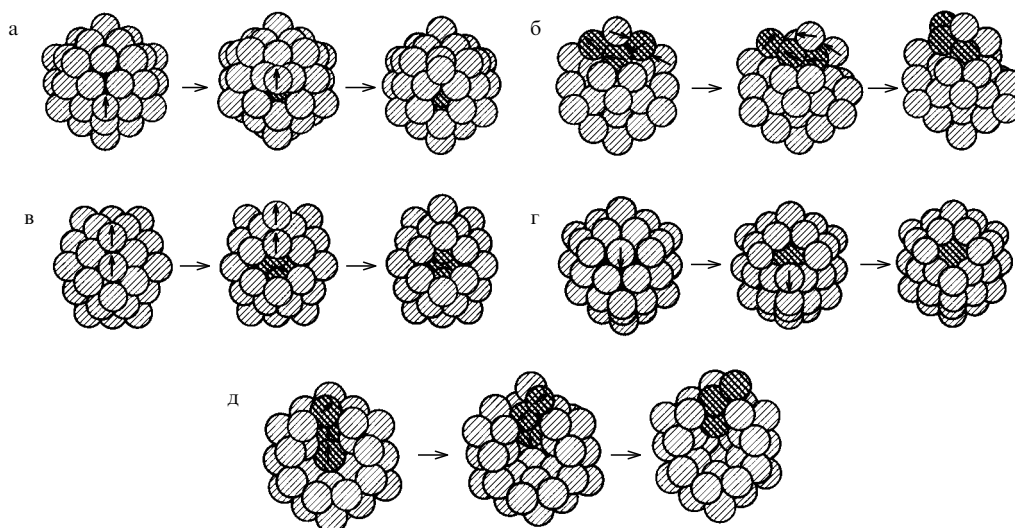


Рис. 12. Стадии простейших возбуждений леннар-д-жонсоновского кластера A_{55} в соответствии с расчетами [45]

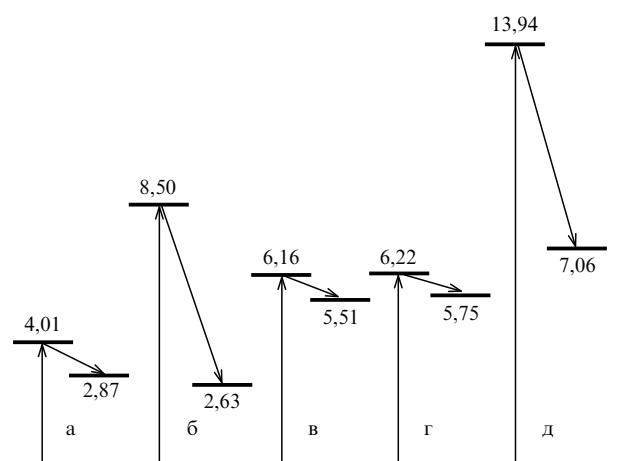


Рис. 13. Энергетическая диаграмма возбуждений леннар-д-жонсоновского кластера A_{55} согласно рис. 12

результат возбуждения атомов из внутренней оболочки кластера: этой энергии достаточно для образования двух вакансий на внутренней оболочке кластера. Видимо, реально происходит взаимодействие конфигураций, отвечающих обоим возможностям, так что в результате этого перехода внутренняя оболочка кластера становится жидкой.

Подчеркнем принципиальную особенность жидкого состояния кластера, которая продемонстрирована на рис. 12 и диаграмме на рис. 13: переход атома в возбужденное состояние сопровождается преодолением барьера. Наличие барьера можно понять из характера перехода. Возбуждаемый атом оставляет в месте своего нахождения вакансию, так что для образования максимального числа связей на поверхности он должен находиться в стороне от вакансии. Для перехода в это положение ему необходимо преодолеть барьер.

Наличие барьера позволяет разделить твердое и жидкое состояния кластера, так что при их сосуществовании функция распределения, изображенная на рис. 3, имеет два максимума. При отсутствии барьера функция распределения могла бы иметь один максимум и длинный хвост, что соответствовало бы тому, что время

жизни кластера в фазе, вероятность нахождения в которой равна менее половины, сравнимо с временем перехода из одной фазы в другую.

Проведем еще одно сравнение на основе данного анализа. В жидком состоянии леннар-д-жонсоновского кластера A_{13} одна вакансия приходится на 11 атомов поверхностной, первоначально заполненной оболочки. В кластере A_{55} одна вакансия приходится примерно на 6 атомов поверхностной оболочки или 9 атомов кластера, тогда как внутри жидкого инертного газа одна вакансия приходится на $5,6 \pm 0,2$ атома.

Таким образом, в области сосуществования твердой и жидкой фаз в рассматриваемый момент времени кластер находится либо в твердом, либо в жидком состоянии. Для леннар-д-жонсоновского кластера аргона A_{55} это демонстрируется рис. 14, где приведено распределение по полной энергии атомов в кластере при разных температурах. По сути дела этот рисунок эквивалентен рис. 3 для леннар-д-жонсоновского кластера A_{13} , но постановка задачи несколько иная. На рис. 3 рассматривается изолированный кластер A_{13} , тогда как леннар-д-жонсоновский кластер A_{55} , представленный на рис. 14, находится в тепловой бане, которая поддерживает постоянной среднюю кинетическую энергию атомов в разных состояниях кластера и, следовательно, выбирает определенной его температуру³.

В отличие от кластера A_{13} кластер A_{55} имеет две оболочки, и на рис. 14 отмечаются три области для полной энергии атомов в кластере, так что в области I

³ Отметим, что обе постановки задачи имеют право на жизнь. При условиях рис. 3 кластер изолирован, тогда как при условиях рис. 14, 15 он обменивается энергией с окружающим его газом. В плане исследования свойств кластера первая постановка задачи предпочтительнее, так как во втором случае на параметры кластера влияет его взаимодействие с термостатом. Для кластера, находящегося в газе, первый случай отвечает низкой плотности газа, второй — высокой. Считая в соответствии с данными рис. 14, 15 что характерное время нахождения кластера в одной из фаз составляет порядка 100 временных шагов ($\tau \sim 3 \cdot 10^{-13}$ с) находим, что переход от одного случая к другому для кластера A_{55} имеет место при плотности атомов аргона $N \sim (v\sigma\tau)^{-1} \sim 1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, где v — тепловая скорость атомов, σ — сечение кластера. Как видно, при рассматриваемых условиях более реален первый случай.

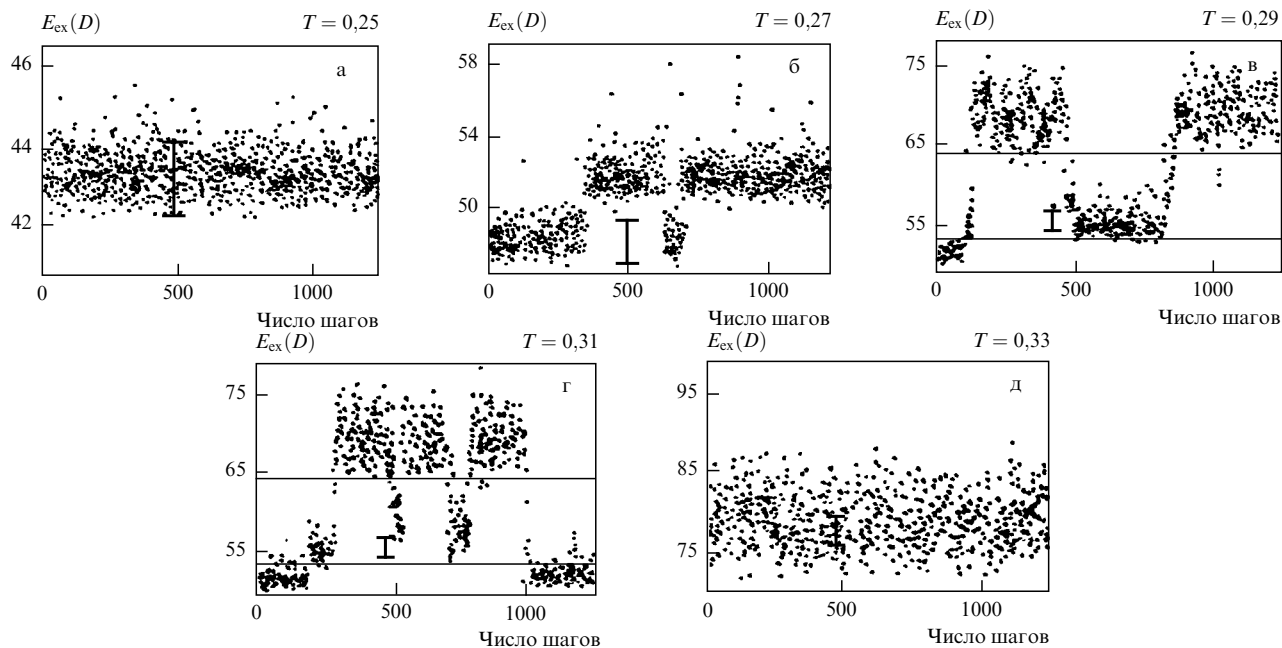


Рис. 14. Распределение по полной энергии связи в леннард-джонсоновском кластере аргона A_{55} при разных температурах (в единицах D) [52]. Усреднение проводится по 1800 итерационным временным шагам. Указана флуктуация средней энергии связи, полученная в предположении, что движения атомов в кластере отвечают движению совокупности гармонических осцилляторов

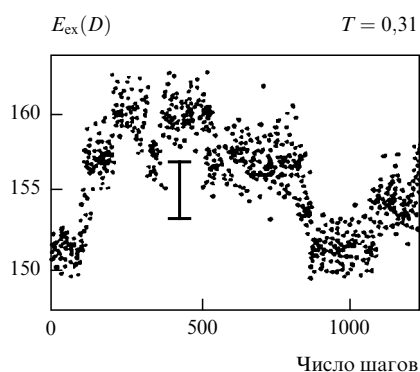


Рис. 15. Распределение по полной энергии связи в леннард-джонсоновском кластере аргона A_{147} при температуре 38 К ($0,31 D$) [52]. Усреднение проводится по 1800 итерационным временным шагам. Указана флуктуация средней энергии связи, полученная в предположении, что движения атомов в кластере отвечают движению совокупности гармонических осцилляторов

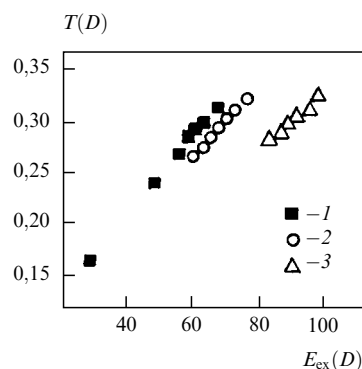


Рис. 16. Калориметрическая кривая для леннард-джонсоновского кластера аргона A_{55} [52]: (1) соответствует твердому состоянию кластера-икосаэдра; (2) описывает кластер с жидкой внешней оболочкой; (3) относится к кластеру с жидкой внешней и внутренней оболочками

кластер является твердым, в области II он имеет жидкую внешнюю и твердую внутреннюю оболочки, а в области III как внешняя, так и внутренняя оболочки кластера проявляют жидкие свойства. Подобная зависимость для леннард-джонсоновского кластера аргона A_{147} , представленная на рис. 15, показывает существование четырех состояний кластера: твердого с жидкой внешней оболочкой, с двумя жидкими последними оболочками и с тремя жидкими оболочками.

На рис. 15 отмечены флуктуации энергии связи атомов, полученные в предположении, что кластер является набором гармонических осцилляторов. Эта величина равна $(3n-6)^{1/2}T$ или $E_{ex}/(3n-6)^{1/2}$, где $3n-6$ — число гармонических осцилляторов в кластере (n — число атомов кластера), E_{ex} — энергия возбуждения кластера. Для кластера A_{55} эта флуктуация превышает энергию возбуждения атома внешней оболочки, т.е.

возбуждение одного атома не фиксируется данной зависимостью, как это было в случае кластера A_{13} . Рисунок 16 дает калориметрическую зависимость для трех состояний леннард-джонсоновского кластера A_{55} , находящегося в термостате, в области сосуществования этих состояний.

Из приведенных данных следует, что плавление внутренней и внешней оболочек происходит при близких энергиях возбуждения кластера. Кажется бы, энергии возбуждения кластера для образования жидкого состояния на внутренней и внешней оболочках кластера должны сильно различаться, ибо энергия образования вакансии на внутренней оболочке более чем в два раза превышает энергию образования вакансии на поверхностной оболочке. Однако рис. 14–16 показывают, что эта разница не столь велика, что, видимо, можно объяснить взаимодействием, в результате которого

вакансии внешней оболочки превращаются в вакансии внутренней оболочки. Это лишний раз доказывает важность взаимодействия вакансий для образования и поведения жидкого состояния большого кластера.

Таким образом, жидкое состояние кластера является смесью нижних возбужденных состояний кластера и поэтому оно характеризуется высоким значением статистического веса. Жидкое состояние кластера соответствует переходу ряда атомов из внешней заполненной оболочки кластера на свободную оболочку, где атомы прикреплены к поверхности кластера и могут перемещаться по ней. Возбуждение кластера в жидкое состояние требует преодоления некоторого барьера, который разделяет его твердое и жидкое состояния.

6. Характер плавления кластера

Исследование плавления кластеров методами компьютерного моделирования позволило понять характер этого процесса. Можно было бы ожидать, что с повышением температуры атомы внешней оболочки, совершая беспорядочное движение вблизи своих узлов, будут отрываться от этих узлов и переходить на поверхность кластера. Такая картина соответствует аморфизации поверхностной оболочки кластера с повышением температуры и, в конечном итоге, потере ее структуры. Это, видимо, имеет место для металлических кластеров [97] (рис. 17), но физическая картина плавления кластеров с преимущественным взаимодействием между ближайшими соседями другая. Как показывает анализ лоннард-джонсоновского кластера [46, 47], сильная связь между соседними атомами в процессе их движения при

плавлении кластера сохраняется. При фазовом переходе амплитуда коллективных движений атомов возрастает и приводит к отрыву отдельных атомов из внешней оболочки. Эти атомы прилипают к поверхности кластера и более или менее свободно плавают по ней, пока не сваливаются на поверхностную оболочку.

Такой характер процесса соответствует механизму фазового перехода из-за взаимодействия структур [98]. Действительно, при нулевой температуре небольшой кластер с парным взаимодействием атомов обладает структурой икосаэдра, в которой каждый внутренний атом имеет 12 ближайших соседей. Столько же ближайших соседей имеется у внутренних атомов кластера со структурой плотной упаковки, соответствующей гексагональной или кубической гранцентрированной решеткам для макроскопической системы связанных атомов. Переход в эти структуры энергетически возможен при температурах, меньших температуры плавления кластеров. При температуре плавления кластера взаимодействие структуры икосаэдра и структуры плотной упаковки вызывает сильное взаимодействие коллективных движений кластера, что и определяет рассматриваемый переход.

Приведем соответствующие энергетические параметры для лоннард-джонсоновского кластера A_{55} [46, 47]. Полная энергия связи атомов при нулевой температуре равна $279 D$ для кластера со структурой икосаэдра и $268 D$ для кластера со структурой кубоктаэдра. Переход от твердого состояния к жидкому происходит в области энергий взаимодействия атомов от $250 D$ до $230 D$. Тем самым в области фазового перехода возможно изменение структуры кластера, а взаимодействие структур в

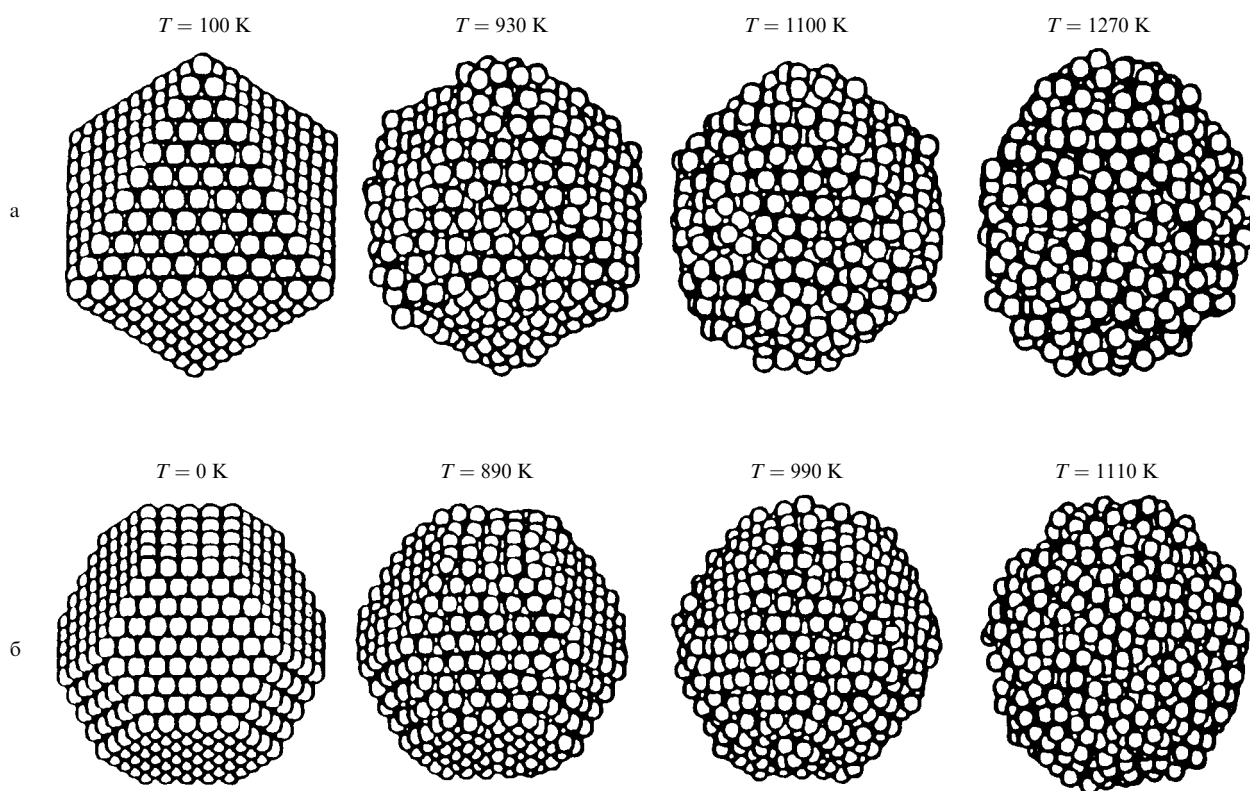


Рис. 17. Характер изменения структуры кластеров меди [97] по мере их нагревания. Начальная структура кластера: (а) октаэдр, содержащий 891 атом; (б) тетраэдраэдр (полиэдрон Вульфа), содержащий 1289 атомов. Указана температура кластера

коллективных движениях кластера может вызвать сам переход.

Ранее при выяснении числа атомов, возбуждаемых при переходе кластера в жидкое состояние, мы убедились в рамках одноатомной модели кластера, что вероятность возбуждения двух атомов из заполненной внешней оболочки большого кластера сравнима с вероятностью возбуждения одного атома. То же можно сказать о возбуждении трех, четырех и т.д. атомов. Ограничение на число возбужденных возникает за счет взаимодействия возбужденного атома и вакансии.

Видимо, такого рода соображения легли в основу простой и популярной модели Стиллингера и Вебера [99] для плавления макроскопической системы. Авторы пришли к этой модели из анализа результатов компьютерного моделирования плавления системы связанных атомов, образующих кубическую объемноцентрированную решетку. В модели Стиллингера и Вебера [96] 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 атомной системы от температуры, что описывает как фазовый переход в макросистеме [99], так и сосуществование фаз в кластере [40].

Модель Стиллингера–Вебера была подвергнута серьезной критике в работе автора [98]. Эта модель использует одноатомный характер образования вакансий, т.е. вакансия образуется путем удаления атома из системы связанных атомов, в которой атомы закреплены в определенных узлах. В этом случае при короткодействующем взаимодействии атомов взаимодействие вакансий в конденсированной системе может быть учтено точно. Использование этого обстоятельства для конденсированных инертных газов приводит к неожиданному результату [79]. Чтобы оправдать наблюдаемые параметры фазового перехода инертных газов, необходимо предположить, что при плавлении кристаллических инертных газов внутри них образуются пузыри, содержащие примерно 50 вакансий, т.е. пузыри могут быть получены путем удаления из кристалла кластеров, содержащих 50 атомов.

Этот результат свидетельствует о неприемлемости модели Стиллингера–Вебера [99] для количественного описания фазового перехода в конденсированной системе атомов с парным взаимодействием. Полученный вывод отражает и общее противоречие, с которым мы сталкиваемся при анализе плавления рассматриваемых систем. Именно, пытаясь понять физическую картину процессов и взаимодействий в системах, мы обращаемся к моделям кластера и макроскопической системы, где возбуждение рассматривается как результат удаления отдельных атомов на поверхность системы и образования простых вакансий в ней. В то же время, исследуя жидкое состояние кластера, а также характер его перехода из твердого в жидкое состояние, мы убедились, что решающую роль в этом играют коллективные движения и взаимодействия атомов. Поэтому одноатомные модели кластера способны дать только качественное описание соответствующих процессов. Такое положение делает привлекательным использование компьютерного моделирования для анализа класте-

ров в данных процессах и делает возможным использование простых одноатомных моделей кластера с закрепленными узлами только для грубого качественного описания системы.

Таким образом, рассматривая возбуждение жидкого состояния системы связанных атомов с парным взаимодействием как образование вакансий в твердом состоянии, приходим к выводу, что эти вакансии, наряду с переходом одного из атомов, отвечают смещению соседних атомов. Поэтому энергетические параметры вакансий и, тем более, взаимодействие между вакансиями или вакансий с возбужденными атомами при температуре плавления кластера не могут быть описаны на основании модели кластера с закрепленными узлами. Такая модель может дать только качественные результаты, что и было основанием для критики модели Стиллингера–Вебера для плавления конденсированных систем атомов. Однако параметры вакансий и их взаимодействия могут быть восстановлены из анализа расчетов методами молекулярной динамики. Таким образом, даже для наиболее простой системы связанных атомов, каковой являются кластеры с парным взаимодействием атомов, микроскопическая картина плавления оказывается достаточно сложной.

Ранее мы убедились в непригодности одноатомной модели кластера с закрепленными узлами при нахождении статистического веса леннард-джонсоновского кластера A_{13} . Этот вывод относится и к другим кластерам. Так, в рамках данной модели вероятность возбуждения одного атома в кластере A_{55} с плотной упаковкой составляет 0,1 при температуре плавления кластера [89], тогда как плавление кластера соответствует переходу на поверхность кластера нескольких атомов. Для описания жидкого состояния кластера необходим учет конфигураций атомов, отвечающих существенному удалению некоторых из них от соответствующих узлов структуры.

Остановимся на других особенностях плавления кластеров. Поскольку возбуждение кластера с заполненной оболочкой требует повышенной энергии, кластеры с заполненной оболочкой характеризуются более высокой температурой плавления, чем кластеры с незаполненной оболочкой. Это демонстрируется рис. 18 [36], где представлены температуры плавления леннард-джонсоновских кластеров аргона с числом атомов в окрестности

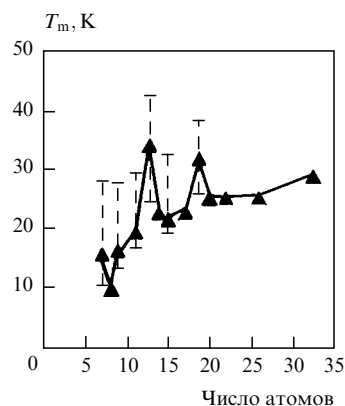


Рис. 18. Температура плавления леннард-джонсоновских кластеров аргона разных размеров [36]. Треугольники отвечают нахождению температуры плавления по скачку флуктуации длины связи (формула (17)), штриховые линии ограничивают область сосуществования твердой и жидкой фаз кластера

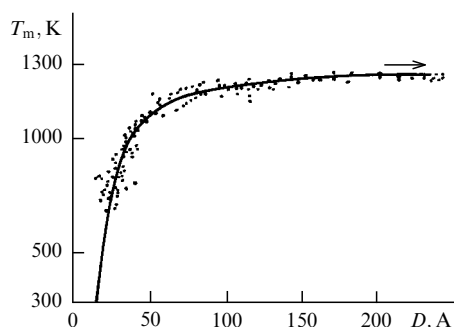


Рис. 19. Зависимость температуры плавления больших кластеров золота от их размеров [100]. Стрелка указывает макроскопический предел для температуры плавления золота

первой заполненной оболочки икосаэдра. Зависимость температуры плавления от числа атомов в кластере может быть способом выявления магических чисел кластера, поскольку магические числа отвечают стабильным структурам и, соответственно, более высоким температурам плавления кластера.

Отметим, что температура плавления лоннард-джонсоновского кластера A_{13} составляет $0,31 D$, кластера A_{55} — $0,32 D$, а лоннард-джонсоновский кристалл плавится при температуре $0,61 D$ [78]. Тем самым температура плавления большого кластера растет с ростом его размера. Тенденцию роста температуры плавления кластера с увеличением его размера демонстрирует рис. 19, где представлена соответствующая зависимость для больших кластеров золота [100].

Компьютерное моделирование больших кластеров привело к заметному прогрессу в понимании микроскопической картины плавления как кластеров, так и макроскопических систем связанных атомов. Эти методы оказались полезными и при исследовании родственных процессов в кластерах с парным взаимодействием атомов. В частности, близким по своей природе к плавлению является фазовое разделение в системе связанных атомов. В этом случае система состоит из атомов двух сортов, так что взаимодействие между атомами разных сортов является более слабым, чем между атомами одного и того же сорта. При высоких температурах атомы системы оказываются перемешанными, тогда как при низких температурах кластер состоит из двух частей, в каждую из которых включены только атомы одного сорта.

Различные аспекты этой проблемы рассматривались в [101, 102]. Рисунок 20 демонстрирует фазовое разделение для кластера, состоящего из атомов двух сортов (A и B) с лоннард-джонсоновским взаимодействием. Потенциалы взаимодействия атомов $A-A$ и $B-B$ одинаковы, а потенциал взаимодействия атомов $A-B$ составляет α -часть от этого. Рисунок 20 описывает жидкое состояние кластера и показывает, как фазовое разделение зависит от параметра взаимодействия.

7. Кинетика плавления и замерзания кластеров

Получим качественные зависимости для времен перехода из твердого состояния в жидкое и обратно. Введем характерное время движения атома внутри кластера:

$$\tau_0 = \frac{R_e}{v} = R_e \left(\frac{m}{2D} \right)^{1/2}, \quad (34)$$

где R_e — равновесное расстояние между атомами в двухатомной молекуле, v — характерная скорость атомов, так что m — масса атома, D — энергия разрыва связи между двумя атомами. Значения параметра τ_0 составляют (в единицах 10^{-12} с) 1,6 для Ne и Ar, 2,0 для Kr и 2,3 для Xe.

Введем τ_{sl} — характерное время перехода из твердого состояния в жидкое и τ_{ls} — характерное время обратного перехода. В отсутствие барьера в рамках модели кластера как системы связанных атомов с закрепленными узлами эти величины могут быть оценены по формулам

$$\tau_{sl} \sim \frac{\tau_0}{n_a} \exp \frac{\Delta \varepsilon}{T}, \quad \tau_{ls} \sim \frac{\tau_0}{n_v}, \quad (35)$$

где n_v — число вакансий, n_a — число узлов для возбужденного атома, причем в рамках рассматриваемой одноатомной модели кластера статистический вес жидкого состояния $g = n_a n_v$. Для простоты мы рассматриваем жидкое состояние как возбуждение одного атома, что соответствует кластеру A_{13} .

Примем во внимание, что жидкое и твердое состояния кластера разделены барьером, имеющим высоту ε_b . С учетом этого выражения (35) преобразуются к виду

$$\tau_{sl} \sim \frac{\tau_0}{n_a} \exp \frac{\varepsilon_b + \Delta \varepsilon}{T}, \quad \tau_{ls} = \tau_{sl} g \exp \left(-\frac{\Delta \varepsilon}{T} \right), \quad (36)$$

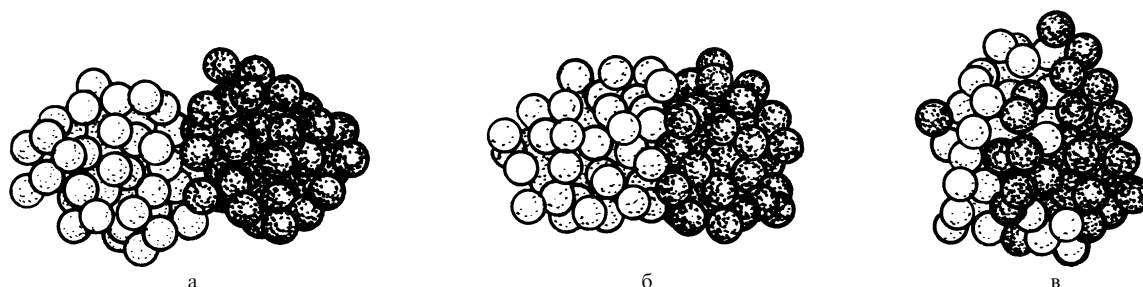


Рис. 20. Конфигурации жидкого кластера, состоящего из 110 атомов двух сортов (по 55 атомов каждого сорта) при разном взаимодействии между атомами разного типа [102]. Лоннард-джонсоновский потенциал взаимодействия светлого атома со светлым равен потенциалу взаимодействия темного атома с темным, а потенциал взаимодействия светлого атома с темным составляет α -часть от этих потенциалов: (а) $\alpha = 0, 3$; (б) $\alpha = 0, 5$; (в) $\alpha = 0, 9$

где T — температура твердого состояния кластера, g — отношение статистических весов жидкого и твердого состояний.

Рассмотрим характер эволюции кластера в процессе плавления или замерзания кластера, учитывая скорость нагревания или охлаждения. В силу резкой зависимости времен перехода от температуры разный характер эволюции кластера при нагревании и замерзании может проявиться в широкой области температур. Схематический характер эволюции кластера в этом случае при плавлении и замерзании представлен на рис. 21.

Уравнения баланса для вероятностей нахождения кластера в твердом и жидком состояниях имеют вид ($w_s + w_l = 1$)

$$\frac{dw_s}{dt} = -v_{sl}w_s + v_{ls}w_l, \quad \frac{dw_l}{dt} = v_{sl}w_s - v_{ls}w_l, \quad (37)$$

где $v_{sl} = 1/\tau_{sl}$ — частота перехода между твердым и жидким состояниями кластера, $v_{ls} = 1/\tau_{ls}$ — частота обратного перехода. Если температура кластера меняется очень медленно, т.е. левая часть уравнения (37) равна нулю, то вероятности нахождения кластера в твердом и жидком состояниях даются формулами (22).

Введем температуру T_0 так, что

$$v_{sl}(T_0) = v_{ls}(T_0) = v_0. \quad (38)$$

В частности, для леннард-джонсоновского кластера аргона $v_0 \sim 4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Введем температуру плавления кластера как

$$w_s(T_m) = w_l(T_m) = \frac{1}{2} \quad (39)$$

в процессе нагревания, т.е. если в начальный момент времени при температуре T' имеем $w_s(T') = 1$, $w_l(T') = 0$ и задана скорость изменения температуры dT/dt . Введем подобным образом температуру замерзания кластера как $w_s(T_f) = w_l(T_f)$, причем в начальный момент времени имеем $w_s = 0$, $w_l = 1$.

Выберем в качестве нулевого приближения для решения уравнений (37) выражения (22), т.е. построим разложение по малому параметру, пропорциональному величине dT/dt . Тогда в следующем порядке теории возмущений первое из уравнений (37) имеет вид ($w_s = w_s^{(0)} + w_s^{(1)}$)

$$\frac{dw_s^{(0)}}{dt} = -(v_{ls} + v_{sl})w_s^{(1)}.$$

С учетом этого для изменения температур плавления и замерзания из-за быстрого изменения температуры кластера получаем

$$T_m - T_0 = T_0 - T_f = (v_{ls} + v_{sl})^{-1} \frac{dT}{dt}. \quad (40)$$

Таким образом, различный характер эволюции кластера при плавлении и замерзании, связанный с быстрым изменением температуры, определяется скоростью ее изменения. В частности, отсюда находим, что для леннард-джонсоновского кластера аргона A_{13} изменение температуры плавления или замерзания на 10 % соответствует скорости изменения температуры $dT/dt \sim \sim 3 \cdot 10^9 \text{ К/с}$. Хотя реально эта величина достаточно большая, с точки зрения компьютерных операций она

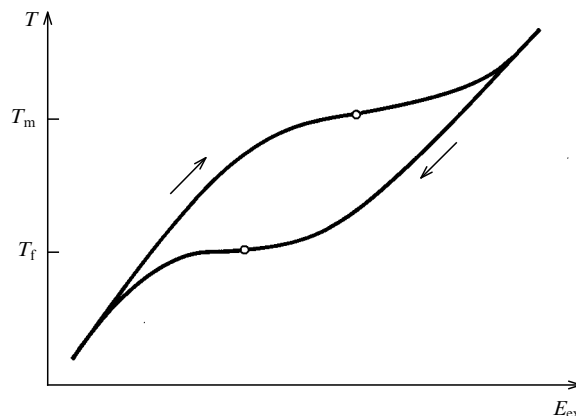


Рис. 21. Схематическая зависимость температуры кластера от энергии возбуждения при плавлении и замерзании. Стрелки отмечают направление изменения внутренней энергии кластера

относительно невелика, так что прохождение области сосуществования фаз осуществляется в этом случае за 10^5 – 10^6 итерационных временных шагов.

8. Заключение

Анализ фазового перехода твердое тело–жидкость для кластеров с парным взаимодействием атомов проливает свет на микроскопическую природу этого явления, причем основной вклад в понимание явления вносит компьютерное моделирование кластеров методами молекулярной динамики. Жидкое состояние кластера, наряду с тем, что оно обеспечивает переходы атомов в разные узлы, является возбужденным состоянием с большим статистическим весом. Поэтому плавление имеет место при температуре, значительно меньшей энергии возбуждения, а ширина области сосуществования твердой и жидкой фаз относительно мала. Эта величина обратно пропорциональна числу атомов, совершающих переход. С увеличением размера кластеров область перехода сужается, и для макроскопической системы она сжимается в точку, т.е. фазовый переход происходит скачком при температуре плавления. Принципиальной особенностью фазового перехода кластеров является роль коллективных движений и взаимодействий. Это отражается как на статистике жидкого состояния, так и на характере перехода, который имеет место в результате коллективных движений атомов и обусловлен взаимодействием между разными структурами кластера.

В заключение отметим, что целью данного обзора являлся анализ результатов, полученных методами молекулярной динамики для плавления кластеров, состоящих из атомов с парным взаимодействием и классическим характером движения. Стремление описать этот процесс простыми моделями оказывается успешным лишь частично. Оказывается удобным рассмотрение жидких состояний кластера как вырожденного возбужденного состояния кластера с большим статистическим весом. С другой стороны, простейшая модель кластера с закрепленными узлами справедлива для описания жидкого состояния лишь качественно. В силу важности коллективных движений в плавлении кластеров можно ожидать в будущем создания простых

и реалистичных моделей, где фазовый переход кластеров или кристаллов будет описываться как результат взаимодействия коллективных движений атомов. Последующее развитие изложенных выше концепций плавления кластеров приведет и к новым элементам в понимании плавления макроскопических систем атомов.

Автор благодарен проф. Р.С. Бэрри за постоянную информацию о новых исследованиях по плавлению кластеров, выполняемых в Чикагском университете и составивших основу данного обзора.

Работа поддержана Национальным научным фондом США через грант для Института теоретической атомной и молекулярной физики при Гарвардском университете и Смитсоновской астрофизической обсерватории.

Список литературы

1. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.: Наука, 1975)
2. Fisher I Z *Statistical Theory of Liquids* (Chicago: University of Chicago, 1966)
3. Stanley H E *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford: Clarendon Press, 1971)
4. Ubbelohde A R *The Molten State of Matter* (Chicester: Wiley, 1978)
5. Pieranski P *Contemp. Phys.* **24** 25 (1983)
6. Oxtoby D W *Nature* **347** 75 (1990)
7. Löwen H, Palberg T, Simon R *Phys. Rev. Lett.* **70** 1557 (1993)
8. Frenken J W M, van der Veen J F *Phys. Rev. Lett.* **54** 134 (1985)
9. Zhu D M, Dash J G *Phys. Rev. Lett.* **60** 432 (1988)
10. Stranburg K J *Rev. Mod. Phys.* **60** 161 (1988)
11. Toxvaerd S *Phys. Rev. A* **24** 2735 (1981)
12. Tobochnik J, Chester G V *Phys. Rev. B* **25** 6778 (1982)
13. Abraham F F *Phys. Rev. Lett.* **50** 978 (1983)
14. Koch S W, Abraham F F *Phys. Rev. B* **27** 2964 (1983)
15. Abraham F F *Phys. Rev. B* **29** 2606 (1984)
16. Abraham F F, Koch S W *Phys. Rev. B* **29** 2824 (1983)
17. Chung T T *Surf. Sci.* **87** 348 (1979)
18. McTague J P, Als-Nielsen J, Bohr J, Nielsen M *Phys. Rev. B* **25** 7765 (1982)
19. Migone A D, Li Z R, Chan M H W *Phys. Rev. Lett.* **53** 810 (1984)
20. Specht E D, Sutton M, Birgenau R G et al. *Phys. Rev. B* **30** 1589 (1984)
21. Nagler S E, Dutta P, Horn P M, Sinha S K, Moncton D E *Bull. Am. Phys. Soc.* **30** 374 (1985)
22. Colella N J, Suter R M *Phys. Rev. B* **34** 2052 (1986)
23. Nielson M, Als-Nielsen J, Bohr J et al. *Phys. Rev. B* **35** 1419 (1987)
24. Greiser N, Held G A, Frahm R et al. *Phys. Rev. Lett.* **59** 1625 (1987)
25. McGinty D J *J. Chem. Phys.* **58** 4733 (1973)
26. Kristensen W D, Jensen E J, Cotterill R M J *J. Chem. Phys.* **60** 4161 (1974)
27. Briant C L, Burton J J *J. Chem. Phys.* **63** 2045 (1975)
28. Etters R D, Kaelberer J B *Phys. Rev. A* **11** 1068 (1975)
29. Kaelberer J B, Etters R D *J. Chem. Phys.* **66** 3223 (1977)
30. Etters R D, Kaelberer J B *J. Chem. Phys.* **66** 5112 (1977)
31. Nauchitel V V, Pertsin A J *Mol. Phys.* **40** 1341 (1980)
32. Quirke N, Sheng P *Chem. Phys. Lett.* **110** 63 (1984)
33. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
34. Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
35. Amar F, Berry R S *J. Chem. Phys.* **85** 5943 (1986)
36. Beck T L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **87** 545 (1987)
37. Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **88** 3910 (1988)
38. Reiss H, Mirabel P, Whetten R L *J. Phys. Chem.* **92** 7241 (1988)
39. Berry R S, Beck T L, Davis H L, Jellinek J *Adv. Chem. Phys.* **90** 75 (1988)
40. Berry R S, Wales D J, *Phys. Rev. Lett.* **63** 1156 (1989)
41. Berry R S *Phase Trans.* **24-26** 259 (1990)
42. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4283 (1990)
43. Braier P A, Berry R S, Wales D J *J. Chem. Phys.* **93** 8745 (1990)
44. Berry R S *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **86** 2343 (1990)
45. Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **166** 419 (1990)
46. Cheng H P, Berry R S *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** 241 (1991)
47. Cheng H P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
48. Cheng H P, Li X, Whetten R L, Berry R S *Phys. Rev. A* **46** 791 (1992)
49. Berry R S *Int. J. Mod. Phys. B* **6** 3695 (1993)
50. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **71** 3987 (1993)
51. Berry R S *Chem. Rev.* **93** 1895 (1993)
52. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
53. Matland G C, Rigby M, Smith E B, Wakeham W A *Intermolecular Forces* (Oxford: Clarendon Press, 1981)
54. Aziz R A, in *Inert Gas Potentials, Dynamics and Energy Transfer in Doped Crystals* (Ed. M. Klein) (Berlin: Springer Verlag, 1984) p. 5
55. Radzig A A, Smirnov B M *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Berlin: Springer Verlag, 1985)
56. Huber K P, Herzberg G *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (N.Y.: Van Nostrand, 1979)
57. Schwenker N, Koch E E, Jorther J *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases* (Berlin: Springer Verlag, 1985)
58. LaRocque P E, Lipson R H, Herman P R, Stoicheff B P *J. Chem. Phys.* **84** 6627 (1986)
59. Aziz R A, Slaman M J *Mol. Phys.* **58** 679 (1986)
60. Patil C H *J. Phys. B* **20** 3075 (1987)
61. McLean A D, Lin B, Barker J A *J. Chem. Phys.* **89** 6339 (1988)
62. Herman P R, LaRocque P E, Stoicheff B P *J. Chem. Phys.* **89** 4535 (1988)
63. Aziz R A, Slaman M J *J. Chem. Phys.* **130** 187 (1989)
64. Dham A K, Allnatt A R, Meath W J, Aziz R A *Mol. Phys.* **67** 1291 (1989)
65. Aziz R A, Slaman M J *J. Chem. Phys.* **92** 1030 (1990)
66. Dham A K, Meath W J, Allnatt A R et al. *Chem. Phys.* **142** 173 (1990)
67. Moses A J *Practicing Scientists Handbook* (N.Y.: Van Nostrand and Reinhold, 1978)
68. Kittel Ch. *Introduction to Solid State Physics* (N.Y.: John Wiley, 1986)
69. *Свойства неорганических соединений: Справочник* (Под ред. А И Ефимова) (Ленинград: Химия, 1983)
70. G. Leibfried G *Gittertheorie der Mechanischen und Termischen Eigenschaften der Kristalle* (Berlin: Springer Verlag, 1965) Handbuch VII. Teil 2
71. Bunn Ch *Crystals* (N.Y.: Academic Press, 1964)
72. Ashcroft N M, Mermin N D *Solid State Physics* (N.Y.: Holt, Rinehart and Wilson, 1976)
73. Kihara T, Koba S *J. Phys. Soc. Jap.* **7** 348 (1952)
74. Van de Waal B W *Phys. Rev. Lett.* **67** 3263 (1991)
75. Bostanjonglo O, Kleinschmidt B *Zs. Phys. A* **21** 276 (1977)
76. Schubert E, Creuzburg M, Müller-Lierheim W *Phys. Stat. Sol.*
77. Sonnenblick Y, Alexander E, Kalman Z H, Steinberger I T *Chem. Phys. Lett.* **52** 276 (1977)
78. Broughton J Q, Gilmer G H *J. Chem. Phys.* **79** 5095 (1983)
79. Смирнов Б М *УФН* **162** (12) 97 (1992)
80. Mackay A L *Acta Crystallogr.* **15** 916 (1962)
81. Van de Waal B W *J. Chem. Phys.* **98** 4909 (1993)
82. *Metal Clusters* (Eds F Träger, G zu Putlitz) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
83. *Microclusters* (Eds S Sugano, Y Nishina, S Ohnishi) (Berlin: Springer Verlag, 1987)
84. *Physics and Chemistry of Small Clusters* (Eds P Jena, B K Rao, S N Khana) (N.Y.: Plenum Press, 1987)
85. *Elemental and Molecular Clusters* (Eds G Benedek, M Pachioni) (Berlin: Springer Verlag, 1988)
86. *Atomic and Molecular Clusters* (Ed. E R Berstein) (Amsterdam: Elsevier, 1990)
87. Sugano S *Microcluster Physics* (Berlin: Springer Verlag, 1991)
88. Smirnov B M *Cluster Ions and Van der Waals Molecules* (Philadelphia: Gordon and Breach, 1992)
89. Смирнов Б М *УФН* **163** (10) 29 (1993)
90. Lee J W, Stein G D *J. Phys. Chem.* **91** 2450 (1987)
91. Northby J A *J. Chem. Phys.* **87** 6166 (1987)
92. Van de Waal B W *J. Chem. Phys.* **90** 3407 (1989)
93. Northby J A, Xie J, Freemann D L, Doll J P *Zs. Phys. D* **12** 69 (1989)
94. Xie J, Northby J A, Freemann D L, Doll J P *J. Chem. Phys.* **91** 612 (1989)
95. Смирнов Б М *УФН* **162** (1) 119 (1992)

96. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971); **24** 645 (1975)
97. Valkealahti S, Manninen M *Zs. Phys. D* **26** 255 (1993)
98. Smirnov B M *Phys. Scripta* **48** 483 (1993); **50** 427 (1994)
99. Stillinger F H, Weber T A *J. Chem. Phys.* **81** 5095 (1984)
100. Buffat P, Borel J P *Phys. Rev. A* **13** 2283 (1976)
101. Broughton J G *Phys. Rev. Lett.* **67** 2990 (1991)

MELTING OF CLUSTERS WITH A PAIR INTERACTION OF ATOMS

B.M. Smirnov

*Institute of High Temperature, Russian Academy of Sciences
13/19, Izhorskaya, Moscow, 127412, Russia
Tel./Fax (7-095) 190-4222
E-mail: postmaster@ufn.msk.su*

The use of molecular dynamics to analyse the melting of clusters in which there are pair interactions between atoms exhibits peculiarities of the melting process that are important for the understanding of the microscopic nature of phase transitions. One of these peculiarities is coexistence of solid and liquid phases of a cluster in some temperature region whose width is inversely proportional to the number of transiting atoms. The melting process is governed by the collective motion of cluster atoms, and a barrier separates solid and liquid phases. The physical picture of the melting process is obtained by methods of molecular dynamics. As a result, the liquid state of clusters with filled shells can be considered as the lowest excited state with a large statistical weight. In addition, simple cluster models, including a cluster model with fixed knots, can describe the melting process only qualitatively.

PACS numbers: 36.40.+d; 61.46.+w; 64.70.Dv

Bibliography — 102 references

Received 11 May 1994, revised 8 June 1994

К читателям журнала "Успехи физических наук" ("УФН")

Редакция "УФН" извещает, что сейчас появилась возможность получать по электронной почте оглавления очередных номеров нашего журнала. Эту бесплатную услугу оказывает специальная служба ИНФОМАГ, организованная при поддержке Московского физико-технического института специально для распространения по электронным сетям оглавлений журналов и другой научно-технической информации. Оглавления журналов распространяются через электронную почту еще до выхода в свет соответствующего номера журнала.

Для регулярного получения оглавлений "УФН" следует направить письмо со словами

SUBSCRIBE UFN/R

по адресу:

infomag@lgrant.mipt.msk.su

Оглавления английской версии журнала высылаются в ответ на команду

SUBSCRIBE UFN/E

Для получения полной информации на русском или английском языке о деятельности службы ИНФОМАГ нужно соответственно отправить команды

HELP/R

или

HELP/E

по тому же адресу.