

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В БОЛЬШОМ КЛАСТЕРЕ

P. C. Barry

*University of Chicago
1160637, Chicago, USA*

*Б. М. Смирнов**

*Институт высоких температур Российской академии наук
127412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 июля 1999 г.

Анализируется влияние фазового перехода между структурами в большом кластере с парным взаимодействием атомов на его термодинамические параметры. Определены статистические параметры кластера, состоящего из 923 атомов, в случаях структуры икосаэдра и гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры. Вычислены теплоемкость и энтропия этого кластера в случае, когда переход между структурами икосаэдра и ГЦК оказывает наибольшее влияние на эти параметры, так что при нулевой температуре этот кластер имеет структуру икосаэдра, а при повышении температуры до температуры плавления он принимает ГЦК-структуру. Даже при этом вклад возбуждения атомных конфигураций в термодинамические параметры кластера мал по сравнению с возбуждением колебаний в кластере. Вклад конфигурационного возбуждения в термодинамические параметры кластера становится существенным для жидкого состояния кластеров.

PACS: 36.40.-c; 36.40.Ei; 64.70.Kb

1. ВВЕДЕНИЕ

Мы рассматриваем фазовый переход между структурами для большого кластера с парным взаимодействием атомов, когда взаимодействие между ближайшими соседями, т.е. короткодействующее взаимодействие, дает заметный вклад в энергию кластера. Этот переход влияет на термодинамические параметры кластера, в частности на его теплоемкость и энтропию. Нахождение этих параметров и является предметом настоящей работы. Казалось бы, рассматриваемый тип взаимодействия, который относится к системам атомов инертных газов, является простейшим среди возможных. Тем не менее он имеет свои особенности. При нулевой температуре рассматриваемая макроскопическая система атомов образует кристаллическую решетку плотной упаковки, где

каждый внутренний атом имеет 12 ближайших соседей. К структурам плотной упаковки относятся кристаллические гексагональная и ГЦК-решетки. Для потенциала взаимодействия Ленарда-Джонса между атомами гексагональная решетка является более выгодной [1, 2], тогда как все твердые инертные газы (кроме гелия) имеют кристаллическую ГЦК-решетку [2–4], хотя гексагональная структура твердых инертных газов наблюдается в тонких пленках при специальных условиях [5–7]. В системах связанных атомов с парным взаимодействием возможна конкуренция этих структур. Кластеры — системы конечного числа связанных атомов — могут также образовывать структуру икосаэдра [8], которая характеризуется центральной симметрией и двумя типами расстояний между ближайшими соседями, различающимися на 5%. Эта структура предпочтительней для малых кластеров и конкурирует с ГЦК-структурой вплоть до размеров порядка тысяч атомов в кластере [9–14]. Таким образом,

*E-mail: smirnov@orc.ru

несмотря на свою простоту, рассматриваемый характер взаимодействия допускает различные формы существования для систем связанных атомов.

Отметим, что кластер с парным взаимодействием атомов является удобным объектом для компьютерного моделирования, которое показало, что плавление кластеров и плавление макроскопических систем связанных атомов принципиально различаются [15–23]. Во-первых, фазовый переход между твердым телом и жидкостью происходит при определенной температуре для макроскопической системы, тогда как для кластера существует область температур, в которой твердая и жидкая фазы сосуществуют. Во-вторых, компьютерное моделирование плавления кластеров с замкнутыми оболочками позволяет выделить несколько фазовых переходов, отвечающих плавлению отдельных оболочек [22, 23]. Таким образом, кластер является более сложной системой, чем макроскопическая система атомов, и указанные выше особенности должны быть учтены при анализе свойств кластера.

Очевидно, фазовый переход влияет на термодинамические свойства кластера, что исследуется в данной статье. Наибольшее влияние наблюдается в случае, когда кластер имеет одну структуру при нулевой температуре, а нагревание ведет к изменению этой структуры, т.е. когда разные структуры отвечают нулевой и ненулевой температурам кластера. Далее мы рассмотрим такой случай, относящийся к кластеру, содержащему 923 атома, так что икосаэдральная структура этого кластера характеризуется замкнутыми оболочками, а ГЦК-структура — незамкнутыми. Пусть основное состояние этого кластера отвечает структуре икосаэдра и энергия возбуждения ГЦК-структуры относительно мала. Энергетической целью между этими структурами можно управлять, изменяя параметр потенциала взаимодействия атомов, в частности, параметр Морзе в случае морзе-потенциала взаимодействия между атомами [24, 25]. Основное состояние для ГЦК-структуры кластера характеризуется большим статистическим весом, поскольку последняя оболочка кластера незаполнена. Поэтому, если энергетическая щель между структурами небольшая, нагревание кластера делает ГЦК-структуру термодинамически выгодной, т.е. кластер изменяет свою структуру в результате нагревания. Это влияет на термодинамические параметры кластера, и далее мы вычислим теплоемкость и энтропию рассматриваемого твердого кластера как функцию температуры и энергетической щели между икосаэ-

дральной и ГЦК-структурами. Эти величины соответствуют конфигурационному возбуждению кластера. Сравнивая их с соответствующими величинами, обусловленными колебательным возбуждением кластера, можно выяснить роль переходов между структурами в термодинамике кластера. Это является целью данной работы.

2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОЗБУЖДЕННОГО ТВЕРДОГО КЛАСТЕРА

Для определения статистических и термодинамических параметров твердого кластера, состоящего из атомов с парным взаимодействием, разделим энергию кластера на три части [26]: первая часть определяется взаимодействием между ближайшими соседями, вторая часть — взаимодействием между атомами, не являющимися ближайшими соседями, и третья часть относится к энергии напряжений. Мы рассматриваем случай, когда взаимодействие между ближайшими соседями дает заметный или основной вклад в энергию кластера. Это распространенный случай, и, в частности, к нему относится популярный потенциал взаимодействия Ленарда-Джонса. При этих условиях в первом приближении мы составим кластер на основе короткодействующего взаимодействия атомов, так что состояние кластера характеризуется числом связей между ближайшими соседями. Во втором приближении мы включаем в рассмотрение взаимодействие неближайших соседей и энергию напряжений в кластере, которая связана со смещением равновесных расстояний между ближайшими соседями за счет дальнегодействующего взаимодействия. Эта схема удобна для анализа конкуренции ГЦК и икосаэдральной структур [24, 25]. В рамках этой схемы дальнеедействующее взаимодействие атомов существенно для конкуренции структур, поскольку число связей между ближайшими соседями для этих структур близко. Наоборот, дальнеедействующее взаимодействие несущественно для возбуждения кластера. Действительно, рассматриваемые возбуждения связаны с изменением позиций одного или нескольких атомов, так что дальнеедействующее взаимодействие в кластере мало меняется при таких переходах, и возбуждение можно характеризовать изменением числа связей между ближайшими соседями.

Таким образом, в рамках рассмотренной схемы возбуждение кластера характеризуется числом

разорванных связей между ближайшими соседями, т. е. энергия возбуждения, отсчитанная от энергии основного состояния кластера данной структуры, выражается в единицах энергии разрыва одной связи и является целым числом. Статистический вес возбужденного состояния g_i кластера данной структуры равен числу конфигураций атомов кластера, которые отвечают числу i разорванных связей по отношению к основному состоянию данной структуры. Как видно, в этом случае мы считаем, что колебательное и конфигурационное возбуждения разделяются, поскольку конфигурационное возбуждение относительно слабо.

Определим статистические параметры рассматриваемого кластера со структурой икосаэдра. Кластер, состоящий из 923 атомов, имеет заполненные оболочки. Он характеризуется 2172 связями между ближайшими соседями, принадлежащими соседним слоям, и 2730 связями между ближайшими соседями одного и того же слоя [15]. Этот кластер имеет 561 внутренний атом, и поверхностный слой этого кластера включает 12 вершинных атомов, 150 атомов на ребрах и 200 атомов, находящихся внутри поверхностных треугольников. Каждый атом вершины имеет 6 ближайших соседей, каждый атом ребра имеет 7 ближайших соседей, и каждый атом на внутренней поверхности кластера имеет 9 ближайших соседей. Если поместить новый атом на поверхность данного кластера в полости между поверхностными атомами, он будет иметь три ближайших соседа. Имеется 720 таких позиций, что равно числу треугольников, которые можно образовать из поверхностных атомов.

Возбуждение конфигураций атомов кластера соответствует переводу поверхностных атомов в центры поверхностных треугольников. Далее будут рассмотрены переходы с участием малого числа атомов, которые определяют термодинамические параметры кластера при невысоких температурах. При этом минимальная энергия возбуждения рассматриваемого кластера со структурой икосаэдра равна $\Delta\varepsilon = 3$ и соответствует переводу вершинного атома на его поверхность. Статистический вес для такого возбуждения равен $g_3 = 12 \cdot 715 = 8580$ и значительно превышает статистический вес для основного состояния $g_0 = 1$. Мы учитываем, что пять позиций на поверхности кластера граничат с переходящим атомом вершины, и далее будем пренебрегать этим по сравнению с полным числом поверхностных полостей. Далее, энергия возбуждения кластера $\Delta\varepsilon = 4$ отвечает переходу одного атома ребер, и $\Delta\varepsilon = 6$ относится к возбуждению одного поверхностного ато-

ма или двух атомов вершины. Имеем

$$g_4 = 150 \cdot 720 = 1.08 \cdot 10^5,$$

$$g_6 = \frac{12 \cdot 11}{1 \cdot 2} \cdot \frac{720^2}{2} + 200 \cdot 720 = 1.7 \cdot 10^7.$$

Таким образом, парциальный статистический вес для возбуждения v атомов с вершин, e атомов с ребер и s атомов с поверхности равен

$$g_i = C_{12}^v C_{150}^e C_{200}^s C_{720}^k \approx C_{12}^v \frac{150^e}{e!} \frac{200^s}{s!} \frac{720^k}{k!}, \quad (1)$$

где $k = v + e + s$ — полное число возбужденных атомов, энергия этого возбуждения равна $\varepsilon_i = 3v + 4e + 6s$. Эта формула справедлива для малого числа k возбужденных атомов. При этом мы пренебрегаем следующими обстоятельствами. Во-первых, перемещаемые атомы не могут оказаться в вершине поверхностного треугольника, у которого удален один из вершинных атомов. Во-вторых, два перемещаемых атома не могут быть помещены в центры соседних треугольников, так как расстояние между этими центрами равно $a/\sqrt{3}$, где a — расстояние между ближайшими соседями. В-третьих, мы пренебрегаем возможными связями между перемещаемыми атомами, поскольку число таких атомов относительно мало. Таким образом, формула (1) справедлива для слабых возбуждений и позволяет определить статистические свойства кластера при невысоких температурах. В табл. 1 приведены статистические веса первых возбуждений рассматриваемого кластера.

Отметим, что если возбуждение отвечает переходу нескольких атомов, основной вклад в статистический вес кластера вносят возбуждения атомов ребер. Например, статистический вес для возбуждения $\Delta\varepsilon = 12$ за счет атомов ребер равен $g' = 3.5 \cdot 10^{13}$, за счет возбуждения поверхностных атомов равен $g'' = 5.2 \cdot 10^9$ и за счет атомов вершин составляет $g''' = 5.5 \cdot 10^{12}$.

Таблица 1. Статистический вес возбужденных состояний кластера из 923 атомов со структурой икосаэдра

ε_i	g_i	ε_i	g_i	ε_i	g_i
0	1	6	$1.7 \cdot 10^7$	10	$3.9 \cdot 10^9$
3	$8.6 \cdot 10^3$	7	$9.3 \cdot 10^8$	11	$8.4 \cdot 10^{12}$
4	$1.1 \cdot 10^5$	8	$5.2 \cdot 10^9$	12	$4.0 \cdot 10^{13}$

Метод анализа кластеров с потенциалом взаимодействия Морзе между атомами [24, 25] позволяет определить статистический вес нижних состояний твердого кластера, состоящего из 923 атомов и имеющего ГЦК-структуру. Оптимальная фигура для кластера с ГЦК-структурой представляет собой правильный усеченный октаэдр, поверхность которого включает 8 шестиугольников и 6 квадратов [27]. Представим основное состояние кластера с ГЦК-структурой, состоящего из 923 атомов. Основой для него является кластер-октаэдр с заполненными оболочками, который состоит из 891 атома и имеет 4620 связей между ближайшими соседями. Его поверхность — восемь правильных треугольников, и каждое из 12 ребер содержит 11 атомов (включая вершинные). Отрезая шесть пирамид вблизи каждой вершины, получим усеченный правильный октаэдр, содержащий 861 атом с 4476 связями между ближайшими соседями [28]. Каждая из удаленных пирамид содержит пять атомов и имеет ребра из двух атомов. Поверхность образованного кластера состоит из 8 неправильных шестиугольников и 6 квадратов, включающих по 9 атомов. Большое ребро шестиугольника содержит 7 атомов (включая вершинные). Квадраты имеют направления {100}, а шестиугольники — направления {111} в стандартных обозначениях [5].

Рост данного кластера происходит путем заполнения его граней, имеющих направление {111}. Новый слой на одной грани содержит 46 атомов и увеличивает число связей между ближайшими соседями на 252. Чтобы сконструировать кластер из $n = 923$ атомов, мы начнем с кластера из 926 атомов, у которого имеется новый слой на одной грани, а другая грань содержит правильный шестиугольник из 19 атомов. Эта конфигурация поверхностных атомов показана на рис. 1. Добавление шестиугольника из 19 атомов увеличивает число связей между ближайшими соседями на 99. Таким образом, ГЦК-кластер, состоящий из 926 атомов, имеет в основном состоянии 4827 связей между ближайшими соседями. При нахождении статистического веса этого состояния отметим, что рассматриваемое заполнение граней можно осуществить $7 \cdot 8 = 56$ способами. Далее, правильный шестиугольник можно поместить на поверхность грани 10 способами, что дает статистический вес $g = 560$ для основного состояния ГЦК-кластера, содержащего 926 атомов.

Чтобы превратить этот кластер в кластер, состоящий из 923 атомов, необходимо удалить из него три атома. Эту операцию можно выполнить как с заполненной гранью, так и с частично заполненной. В

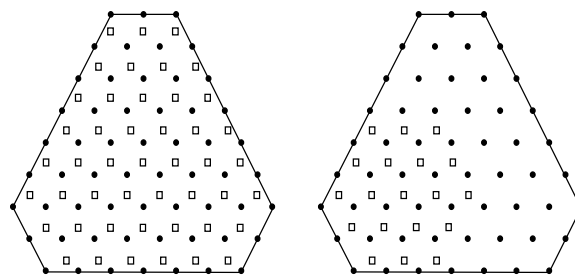


Рис. 1. Заполнение граней {111} кластера ГЦК-структуры, содержащего 926 атомов, в основном состоянии. Положения атомов на заполненных слоях указаны темными кружками, а положения атомов на заполняемых слоях отмечены светлыми квадратами. Число связей между ближайшими соседями кластера равно 4827 (для икосаэдрального кластера с $n = 926$ число связей равно 4914)

результате будет потеряно 17 связей между ближайшими соседями, т. е. 4810 связей отвечает основному состоянию ГЦК-кластера, содержащего 923 атома. Статистический вес этого кластера равен произведению числа операций для образования кластера из 926 атомов на число операций по удалению из него трех атомов:

$$g_0 = 8 \cdot 7 \cdot (3 \cdot 10 + 3 \cdot 10 + 3 \cdot 13) = 5544. \quad (2)$$

Первый член в скобках отвечает удалению трех атомов из заполненной грани, второй член относится к удалению верхнего ребра или двух нижних боковых ребер правильного шестиугольника заполняемой грани, третий член описывает удаление нижнего ребра или двух верхних боковых ребер правильного шестиугольника. Как видно, статистический вес ГЦК-кластера значительно больше, чем для икосаэдрального кластера с заполненными оболочками.

Сформулируем общие свойства рассматриваемого кластера в рамках используемого подхода. Полное число связей между ближайшими соседями в случае ГЦК-структуры равно 4810, тогда как для кластера со структурой икосаэдра, где расстояния между ближайшими соседями не являются оптимальными, оно составляет 4902. Близость этих величин ведет к тому, что пересечение уровней энергии для разных структур определяется взаимодействием ближайших соседей. В частности, в случае потенциала взаимодействия Морзе между атомами энергии кластеров для рассматриваемых структур совпадают при значении параметра Морзе в парном потенциале взаимодействия атомов $\alpha = 7.1$ [24, 25]. Таким образом, энергия кластера определяется в

Таблица 2. Статистические веса для нижних состояний ГЦК-кластера, содержащего 923 атома

i	g_i/g_0	i	g_i/g_0
1	100	5	$9.3 \cdot 10^5$
2	500	6	$1.4 \cdot 10^7$
3	8000	9	$5.6 \cdot 10^{10}$
4	1600	12	$4.1 \cdot 10^{13}$

основном взаимодействии между ближайшими соседями, но конкуренция структур и параметры пересечения уровней энергии чувствительны к виду парного потенциала взаимодействия атомов [10–15]. В частности, чем больший вклад в энергию кластера дает взаимодействие ближайших соседей, тем при больших размерах кластера происходит пересечение энергий для ГЦК- и икосаэдральной структур. Однако при анализе нижних возбужденных состояний кластера можно пренебречь взаимодействием ближайших соседей, что и было сделано выше.

Статистический вес нижних возбужденных состояний ГЦК-кластера, содержащего 923 атома, может быть найден тем же способом, что и для основного состояния. Этот метод становится более громоздким по мере роста возбуждения (табл. 2 содержит значения статистических весов кластера для $\varepsilon_i \leq 6$). При последующем возбуждении кластера мы получаем тем больший статистический вес, чем большее число атомов перемещается на его поверхность. В частности, для $\varepsilon_i = 9$ основной вклад дает перенос трех вершинных атомов на его поверхность, где имеются 552 свободные позиции, так что статистический вес этого возбуждения равен

$$g_9 \sim C_{24}^3 C_{552}^3 g_0 \sim 5.6 \cdot 10^{10} g_0.$$

Подобным образом находим статистический вес возбуждения при разрыве 12 связей. Эти результаты включены в табл. 2, данные которой позволяют определить термодинамические параметры ГЦК-кластера до температур $T = 0.3\text{--}0.35$.

На основе полученных параметров можно вычислить парциальную статистическую сумму Z_i для заданной энергии возбуждения ε_i и статистического веса этого возбуждения g_i , а также полную статистическую сумму Z :

$$Z_i = g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{T}\right), \quad Z = \sum_i Z_i. \quad (3)$$

Здесь и далее мы выражаем температуру T в энергетических единицах. Вводя в рассмотрение отдель-

ные статистические суммы Z_{ico} , Z_{fcc} для структуры икосаэдра и ГЦК-структуры, имеем $Z = Z_{ico} + Z_{fcc}$. Тогда вероятность реализации структуры икосаэдра η следует из формулы

$$\eta = \frac{Z_{ico}}{Z_{ico} + Z_{fcc}}, \quad (4)$$

Отметим, что статистическая сумма может быть разделена на конфигурационную и колебательную части. Поскольку мы имеем дело со слабыми возбуждениями, колебательная часть статистической суммы не зависит от возбуждения конфигураций и может быть отделена от него. Соответственно, далее мы анализируем только конфигурационную часть статистической суммы. Отвечающие конфигурационному возбуждению теплоемкость кластера C и его энтропия S равны

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial E_{exc}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i Z_i \right) = \\ &= \frac{1}{T^2} \left[\frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i^2 Z_i - \left(\frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i Z_i \right)^2 \right] = \\ &= \frac{\overline{E^2}}{T^2} - \left(\frac{\overline{E}}{T} \right)^2, \end{aligned} \quad (5)$$

$$S = \ln Z + \frac{\overline{E}}{T} = \ln \sum_i Z_i + \frac{1}{TZ} \sum_i \varepsilon_i Z_i. \quad (6)$$

Здесь E_{exc} — энергия конфигурационного возбуждения кластера, \overline{E} , $\overline{E^2}$ — средние значения энергии возбуждения кластера и ее квадрата. При небольших давлениях разница между теплоемкостями кластера при постоянных давлении и объеме относительно мала, так что мы считаем их одинаковыми и обозначаем C . Энергии конфигурационного возбуждения кластера ε_i и его температура выражаются в приведенных единицах, т. е. в энергиях разрыва одной связи.

3. СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДОГО КЛАСТЕРА

Используем приведенные выше общие формулы для определения термодинамических параметров рассматриваемого кластера. Основное состояние кластера имеет структуру икосаэдра и отделено от основного состояния ГЦК-структуры энергетической щелью, которую обозначим Δ . Возбужден-

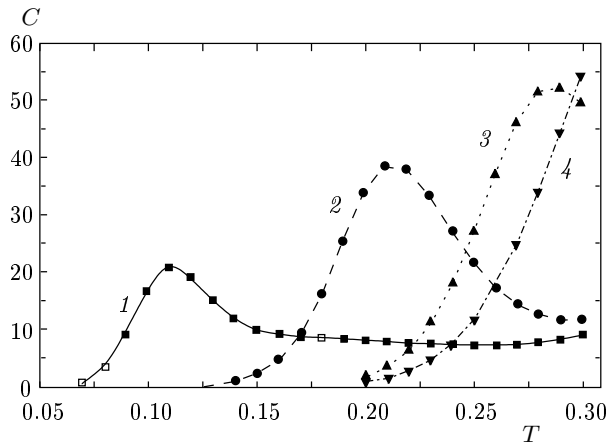


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости твердого кластера, состоящего из $n = 923$ атомов, связанной с конфигурационным возбуждением, при следующих значениях энергетической щели Δ между основными состояниями икосаэдрального и ГЦК-кластера: $\Delta = 1$ (1), $\Delta = 2$ (2), $\Delta = 3$ (3) и $\Delta = 4$ (4)

ные состояния дают вклад в статистическую сумму, начиная с температур $T \approx 0.2$, и статистические веса, приведенные в табл. 1, 2, позволяют определить термодинамические параметры кластера до $T \approx 0.3-0.35$, тогда как температура плавления равна $T_m = 0.44$ [29] для кластера, содержащего $n = 923$ атома. Фазовый переход между структурами икосаэдра и ГЦК возможен, если в основном состоянии кластер имеет структуру икосаэдра и энергетическая щель Δ невелика. Отметим, что энергетическую щель можно регулировать параметром потенциала взаимодействия атомов, в частности, для потенциала взаимодействия Морзе она равна нулю для данного кластера, когда параметр Морзе $\alpha = 7.1$ [24, 25].

Определим температуру T_{tr} перехода между структурами с помощью соотношения $Z_{ico}(T_{tr}) = Z_{fcc}(T_{tr})$, и в случае $\Delta \sim 1$, когда переход происходит при малых температурах, имеем $T_{tr} = \Delta / \ln g_0 = 0.116\Delta$, где статистический вес основного состояния для ГЦК-структуры g_0 определяется формулой (2). Структурный переход ведет к резонансу в теплоемкости кластера, и ее максимальное значение равно $C_{max} = (\ln g_0 / 2)^2 \approx 19$. Но эта величина мала по сравнению с теплоемкостью кластера, обусловленной колебаниями атомов, в частности, согласно формуле Дюлонга—Пти, последняя равна $C = 3n \approx 3000$ (n — число атомов кластера). Относительная ширина резонанса в температурной

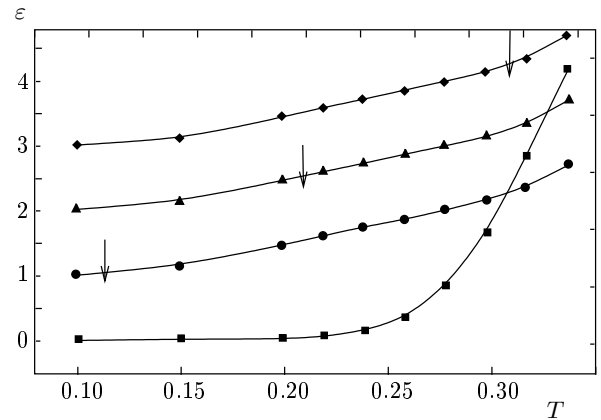


Рис. 3. Калорические кривые для икосаэдральной и ГЦК-структур кластера, содержащего 923 атома. Стрелки на кривых указывают положения фазового перехода между икосаэдральной и ГЦК-структурами

зависимости теплоемкости кластера мала и при малых Δ составляет

$$\Delta T = \frac{2T_{tr}^2}{\Delta} = \frac{2T_{tr}}{\ln g_0} = 0.23T_{tr}, \quad (7)$$

т. е. данный резонанс не резкий.

В случае структурного перехода удобно выделить в формуле (5) члены, относящиеся к икосаэдральной и ГЦК-структурам. Имеем

$$C = \frac{Z_{ico}}{Z} C_{ico} + \frac{Z_{fcc}}{Z} C_{fcc} + \frac{1}{T^2} \frac{Z_{ico} Z_{fcc}}{Z^2} (\overline{\varepsilon}_{ico} - \overline{\varepsilon}_{fcc} - \Delta)^2. \quad (8)$$

Здесь Z_{ico}, Z_{fcc} — статистические суммы для соответствующей структуры кластера, $Z = Z_{ico} + Z_{fcc}$, C_{ico}, C_{fcc} — теплоемкости для каждой структуры кластера при отсутствии другой структуры, $\overline{\varepsilon}_{ico}, \overline{\varepsilon}_{fcc}$ — средние энергии конфигурационного возбуждения для данной структуры, если нулевая энергия соответствует основному состоянию этой структуры. На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости кластера при разных значениях энергетической щели Δ между основными состояниями икосаэдральной и ГЦК-структур. Резонансный характер этих кривых связан с влиянием структурного фазового перехода на теплоемкость кластера. На рис. 3 приведены калорические кривые для состояний рассматриваемого кластера.

Отметим, что изменение энергетической щели ведет к сдвигу энергии ГЦК-структуры, а вблизи температуры плавления кластера вклады икосаэдральной и ГЦК-структур в энергию возбуждения кластера из основного состояния данной структуры сравнимы.

Формула (8) показывает характер резонанса теплоемкости кластера, который имеет место, когда обе структуры дают одинаковый вклад в теплоемкость. Действительно, возьмем в этой формуле $\bar{\varepsilon}_{ico} \ll \Delta$, $\bar{\varepsilon}_{fcc} \ll \Delta$, так что максимум соответствует $Z_{ico} = Z_{fcc} = Z/2$. Это дает для максимальной теплоемкости

$$C_{max} = \frac{1}{2}(C_{ico} + C_{fcc}) + \left(\frac{\Delta}{2T}\right)^2, \quad (9)$$

где T — температура структурного фазового перехода. В пределе малых Δ , когда $C_{ico} = C_{fcc} = 0$ и $T = T_{tr} = \Delta/\ln g_0$, имеем $C_{max} = (\ln g_0/2)^2$, как было получено выше.

Поскольку энтропия, согласно формуле (6), определяется возбужденными конфигурациями атомов кластера, она равна нулю при нулевой температуре, так как кластер находится в основном состоянии заполненной структуры икосаэдра. Рост температуры и фазовый переход ведут к увеличению энтропии, которая возрастает монотонно как с ростом температуры, так и с уменьшением энергетической щели Δ между основными состояниями рассматриваемых структур. Это можно продемонстрировать в пределе малых Δ , когда фазовый переход происходит при малой температуре в соответствии с формулой (7). В этом случае только основные конфигурационные состояния атомов для данных структур определяют параметры кластера Z и \bar{E} вблизи температуры фазового перехода, и энтропия в этой области температур равна

$$S = \ln(1 + g_0 e^{-\Delta/T}) + \frac{\Delta}{T} \frac{g_0 e^{-\Delta/T}}{1 + g_0 e^{-\Delta/T}}, \quad (10)$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\Delta^2}{T^3} \frac{g_0 e^{-\Delta/T}}{(1 + g_0 e^{-\Delta/T})^2}.$$

Из последней формулы следует, что $dS/dT > 0$, т. е. энтропия является монотонной функцией температуры. Сама производная энтропии имеет максимум в точке фазового перехода $T_{tr} = \Delta/\ln g_0$, где она равна

$$\frac{dS}{dT}(T_{tr}) = \frac{\Delta^2}{4T_{tr}^3} = \frac{\ln^3 g_0}{4\Delta}. \quad (11)$$

Это для энтропии в точке фазового перехода дает

$$S(T_{tr}) = \ln 2 + \frac{\Delta}{2T_{tr}} = \ln \sqrt{\frac{g_0}{2}} \approx 4.0. \quad (12)$$

Таблица 3. Энтропия кластера в пределе малых и больших значений энергетической щели между икосаэдральной и ГЦК-структурами кластера

T	$\Delta \rightarrow 0$	$\Delta \rightarrow \infty$
0.2	11.3	0.05
0.25	12.8	0.88
0.3	14.0	5.85
0.35	16.5	15.6

Вдали от фазового перехода, где $g_0 \exp(-\Delta/T) \gg 1$, энтропия равна

$$S = \ln g_0 - \frac{\Delta}{2T}.$$

Таким образом, в пределе малых значений Δ и высоких температур энтропия стремится к пределу $S = \ln g_0 = 9.6$. Этот предел соответствует энтропии основного состояния ГЦК-структуры.

Можно определить зависимость энтропии кластера от величины энергетической щели между структурами Δ . Тогда в пределе малых Δ энтропия определяется ГЦК-структурой кластера, пока ее статистический вес относительно велик, а в пределе больших Δ энтропия отвечает структуре икосаэдра. В табл. 3 содержатся значения энтропии при разных температурах для этих предельных случаев.

Сравним вклады в термодинамические параметры твердого кластера за счет возбуждения конфигураций атомов кластера и в результате возбуждения колебаний кластера. Вклад возбуждения конфигураций в энтропию относительно мал. В частности, в классическом пределе энтропия кластера за счет возбуждения его колебаний определяется формулой [30]

$$S_{vib} = 3n \left(\ln \frac{T}{\hbar\omega_D} - 1 \right), \quad T \gg \hbar\omega_D, \quad (13)$$

где ω_D — дебаевская частота, n — число атомов кластера. Для рассматриваемого кластера эта формула дает $S_{vib} \sim 1000$, что существенно превышает энтропию за счет конфигурационного возбуждения кластера. Например, используя описанный выше приближенный метод определения статистической суммы для кластера со структурой икосаэдра, когда учитываются только переходы атомов с ребер этой фигуры, получим для конфигурационной части энтропии при температуре плавления кластера $T_m = 0.44$ [29] значения статистической суммы $Z = 165$, теплоемкости $C = 141$ и энтропии

$S = 32$. Эти значения свидетельствуют о малом вкладе конфигурационного возбуждения в рассматриваемые параметры твердого кластера.

Данное заключение несправедливо при плавлении кластера, и мы проанализируем его для конденсированных инертных газов. Жидкое состояние характеризуется образованием пустот внутри системы [31], и конденсированные инертные газы могут быть рассмотрены как макроскопическая система атомов с короткодействующим взаимодействием атомов [32], т. е. когда взаимодействуют только ближайшие соседи. Это позволяет использовать приведенные параметры конденсированных инертных газов для анализа плавления в системе связанных атомов с короткодействующим взаимодействием. В частности, в используемых единицах энергия плавления на один атом для конденсированных инертных газов равна $\Delta H_{fus} = 0.98$ [32], так что изменение энтропии при плавлении кластера составляет

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T_m} = \frac{n\Delta H_{fus}}{T_m} = 2060. \quad (14)$$

Здесь ΔE — изменение внутренней энергии кластера в результате плавления, T_m — температура плавления, $n = 923$ — число атомов в кластере. Использовано предположение, что удельная энергия плавления одинакова для кластера и макроскопической системы. Как видно, скачок энтропии при плавлении кластера сравним с энтропией за счет колебаний атомов в кластере. Тем самым, конфигурационная часть энтропии существенна для жидкого состояния кластера и несущественна для его твердого состояния. Отметим, что температура плавления для конденсированных инертных газов $T_m = 0.58$ [32] превышает температуру плавления для рассматриваемого кластера $T_m = 0.44$ [29]. Следовательно, мы используем завышенные значения для удельной энергии плавления кластера. Тем не менее проведенные оценки и выводы справедливы.

Подобное заключение относится и к теплоемкости кластера. Действительно, используем соотношение между статистическими суммами для жидкого (Z_{liq}) и твердого (Z_{sol}) состояний

$$\frac{Z_{liq}}{Z_{sol}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{T} + \Delta S\right). \quad (15)$$

Считая внутреннюю энергию кластера за счет возбуждения его колебаний E_{vib} плавной функцией температуры, представим полную внутреннюю энергию кластера в виде

$$E = E_{vib} + \Delta E w_{liq},$$

где $w_{liq} = Z_{liq}/(Z_{sol} + Z_{liq})$ — вероятность нахождения кластера в жидком состоянии. Отсюда для теплоемкости кластера $C = \partial E/\partial T$ вблизи фазового перехода по аналогии с формулой (8) получим

$$C = C_0 + \left(\frac{\Delta E}{2T_m}\right)^2 \exp[-\alpha(T - T_m)^2], \quad (16)$$

$$\alpha = \left(\frac{\Delta E}{2T_m^2}\right)^2,$$

где теплоемкость C_0 связана с колебаниями кластера. При использованных параметрах рассматриваемого кластера для максимальной теплоемкости получим $(C_V)_{max} = 1.1 \cdot 10^6$ и $\alpha = 5.5 \cdot 10^6 \text{ K}^{-2}$, т. е. ширина области перехода ΔT составляет величину $\sim 10^{-3} \text{ K}$. Как видно, в этой области теплоемкость, обусловленная конфигурационным возбуждением кластера, на два порядка превышает вклад, связанный с колебаниями в кластере.

Принципиальная разница между возбуждением конфигураций кластера при структурном фазовом переходе и при плавлении состоит в характере этого возбуждения. В случае структурного фазового перехода конфигурационное возбуждение отвечает изменению положений для одного или нескольких атомов, тогда как в колебательном возбуждении участвуют все атомы. При плавлении число образуемых пустот сравнимо с числом атомов кластера, так что этот переход более сильный и изменяет термодинамические параметры кластера.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованный метод для кластеров с парным взаимодействием атомов, когда взаимодействие ближайших соседей вносит заметный вклад в энергию кластера, позволяет определить термодинамические параметры кластера с учетом фазового перехода между структурами. Влияние фазового перехода наиболее сильно для кластера, содержащего 923 атома, у которого оболочки заполнены для икосаэдральной структуры и незаполнены для ГЦК-структуры, по двум причинам. Во-первых, икосаэдральный кластер с заполненными оболочками имеет большую энергетическую щель между основным и первым возбужденным состояниями по сравнению с кластером ГЦК-структуры с незаполненной оболочкой. Во-вторых, статистические веса для основного и первых возбужденных состояний ГЦК-кластера заметно больше, чем для кластера со структурой икосаэдра. Благодаря такой разнице структур фазовый переход отражается на термодинамических па-

раметрах этого кластера гораздо заметней, чем для кластеров других размеров. Фазовый переход между структурами ведет к резонансной температурной зависимости теплоемкости кластера, а фазовый переход между твердым телом и жидкостью гораздо сильнее влияет на свойства кластера.

Вклад конфигурационного возбуждения в теплоемкость и энтропию твердого кластера мал по сравнению с вкладом колебаний атомов кластера даже при наличии фазового перехода между структурами. Поэтому конфигурационное возбуждение несущественно для термодинамических параметров твердого кластера. Наоборот, конфигурационная часть возбуждения в жидком состоянии кластера весьма существенна.

Авторы благодарны за гостеприимство Институту ядерной физики Вашингтонского университета, где эта работа была начата. Работа одного из авторов (Б. М. С.) частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 99-02-16094).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kihara and S. Koba, *J. Phys. Soc. Jap.* **7**, 348 (1952).
2. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1986).
3. G. Leibfried, *Gittertheorie der Mechanischen und Termischen Eigenschaften den Kristallen*, Springer, Berlin (1965), Handbuch VII, Teil 2.
4. Ch. Bunn, *Crystals*, Acad. Press, New York (1964).
5. N. M. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Hort, Rinehart and Wilson, New York (1976).
6. O. Bostanjonglo and B. Kleinschmidt, *Z. Phys. A* **21**, 276 (1977).
7. E. Schubert, M. Creuzburg, and W. Müller-Lierheim, *Phys. Stat. Sol. (b)* **76**, 301 (1976).
8. Y. Sonnenblick, E. Alexander, Z. H. Kalman, and I. T. Steinberger, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 276 (1977).
9. A. L. Mackay, *Acta Crystllogr.* **15**, 916 (1962).
10. J. W. Lee and G. D. Stein, *J. Phys. Chem.* **91**, 2450 (1987).
11. J. A. Northby, *J. Chem. Phys.* **87**, 6166 (1987).
12. B. W. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **90**, 3407 (1989).
13. J. A. Northby, J. Xie, D. L. Freeman, and P. Doll, *Z. Phys. D* **12**, 69 (1989).
14. J. Xie, J. A. Northby, D. L. Freeman, and P. Doll, *J. Chem. Phys.* **91**, 612 (1989).
15. B. M. Smirnov, *Chem. Phys. Lett.* **232**, 395 (1995).
16. R. S. Berry, J. Jellinek, and G. Natanson, *Phys. Rev. A* **30**, 919 (1984).
17. J. Jellinek, T. L. Beck, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **84**, 2783 (1986).
18. R. S. Berry, T. L. Beck, H. L. Davis, and J. Jellinek, *Adv. Chem. Phys.* **90**, 75 (1988).
19. D. J. Wales and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **92**, 4283 (1990).
20. D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 419 (1990).
21. H. P. Cheng and R. S. Berry, *Phys. Rev. A* **45**, 7969 (1992).
22. R. E. Kunz and R. S. Berry, *Phys. Rev. E* **49**, 1895 (1994).
23. R. S. Berry, *Nature* **393**, 238 (1998).
24. Р. С. Бэрри, Б. М. Смирнов, А. Ю. Стрижев, *ЖЭТФ* **112**, 1082 (1997).
25. B. M. Smirnov, A. Yu. Strizhev, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **110**, 7412 (1999).
26. J. P. K. Doye, D. J. Wales, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **103**, 4234 (1995).
27. S. W. Wang, L. M. Falikov, and A. W. Searcy, *Surf. Sci.* **143**, 609 (1984).
28. B. M. Smirnov, *Phys. Scripta* **52**, 710 (1995).
29. A. Rytkonen, S. Valkealahti, and M. Manninen, *J. Chem. Phys.* **106**, 1888 (1997).
30. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).
31. H. Reiss, H. L. Frish, and J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **31**, 369 (1959).
32. Б. М. Смирнов, *УФН* **164**, 1165 (1994).