

## СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В МАЛЫХ ГАЗОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРАХ

*Д. И. Жуховицкий*

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

Поступила в редакцию 25 апреля 1997 г.

Для описания высоковозбужденных кластеров, содержащих небольшое число атомов, предложена модель, являющаяся альтернативой модели макроскопической капли и предполагающая, что число связей между атомами минимально. Показано, что при достаточно высоких температурах такая структура, представляющая собой систему самопроизвольно возникающих цепей атомов (виртуальных цепей), реализуется с большей вероятностью, чем структура с плотной упаковкой. Аналитические оценки подтверждаются результатами численного моделирования методом молекулярной динамики.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, трудности классической теории нуклеации [1, 2] связаны с плохой применимостью лежащей в ее основе модели макроскопической капли для описания свойств кластеров, состоящих из небольшого числа молекул. В классической теории ставится задача о кинетике перехода пар–жидкость, т. е. предполагается, что температура выше температуры плавления. Такие температуры оказываются высокими для содержащихся в паре кластеров, которые характеризуются сильным возбуждением как одночастичных, так и коллективных степеней свободы движения составляющих кластер молекул. Как показывает численное моделирование, кластеры не похожи на капли, они представляют собой бесформенные скопления подобные плотному газу ([3, 4]), причем данный эффект тем сильнее, чем меньше размер кластера (число содержащихся в нем молекул). По аналогии с флуктуационными кластерами в плотном газе такие состояния называют газоподобными, поскольку кластер невозможно охарактеризовать определенными объемом и плотностью; отсутствует также характерная для жидкостей ближняя упорядоченность.

Неудивительно, что попытки усовершенствования модели макроскопической капли (например, [5–7]), использующие ее в качестве нулевого приближения для последующего вычисления малых поправок по степеням обратного радиуса капли и направленные на расширение области ее применимости в сторону малых радиусов, оказываются малоэффективными. Для описания состояния кластеров при относительно высоких температурах необходима модель, представляющая собой не основанную на применении методов теории возмущений альтернативу модели макроскопической капли.

В данной работе рассматривается простейший для анализа случай кластеров, состоящих из атомов, потенциал взаимодействия которых является аддитивным короткодействующим. В такой системе атом взаимодействует только со своими ближайшими соседями. Модель макроскопической капли можно считать предельным случаем максимального числа связей в системе. Другим предельным случаем, а следовательно, и

альтернативой модели макроскопической капли является система с минимальным числом связей. В этой модели кластер представляется в виде множества связанных цепей. Порядок следования атомов в цепи меняется в процессе движения атомов, поэтому эти цепи можно назвать виртуальными.

Причиной возникновения описанной структуры является конкуренция между состояниями с большой энергией связи, но малым статистическим весом, и состояниями с малой энергией связи, но большим статистическим весом. При повышении температуры вероятность вторых повышается, и в кластере происходит переход от компактной к газоподобной структуре. Для этого разность энергий компактного и газоподобного состояний должна быть не слишком велика, что возможно лишь для кластеров, содержащих число атомов  $g < 10$ , поскольку вследствие конечного размера число связей на атом в них существенно меньше, чем в сплошной жидкости.

В отличие от макроскопической системы переход в системе с конечным числом частиц происходит в некотором температурном интервале. Целью данной работы является исследование структуры кластеров в этом интервале и описание перехода от компактной к газоподобной структуре при повышении температуры. Для достижения этой цели используется как аналитическое выражение для статистической суммы газоподобного кластера в рамках упрощенных модельных представлений о потенциале взаимодействия частиц и его структуре, так и численное моделирование эволюции кластеров в пересыщенном паре методом молекулярной динамики (ансамбль с постоянными температурой и давлением [4]).

Выражение для статистической суммы позволяет записать равновесное распределение кластеров по размерам, а с его помощью — вычислить скорость гомогенной нуклеации в пересыщенном паре. При этом, поскольку рассматриваются малые размеры кластеров, уравнения Френкеля–Деринга неприменимы, и следует использовать дискретные (в пространстве размеров) уравнения кинетики нуклеации (см., например, [8]).

В разд. 2 рассмотрены предельные случаи компактного кластера и виртуальной цепи и оцениваются их статистические суммы и характерная температура структурного перехода, а также записана интерполяционная формула для потенциальной энергии. В разд. 3 обсуждается методика численного эксперимента, в разд. 4 — его результаты.

## 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА МАЛОГО ГАЗОПОДОБНОГО КЛАСТЕРА

Рассмотрим кластер, состоящий из  $g$  атомов, которые взаимодействуют посредством парного аддитивного потенциала  $u(r)$ . Оценим статистическую сумму кластера в предельных случаях низких и высоких температур. Пусть

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r < a - r_0, \\ (M\omega_0^2/4)(r - a)^2 - D_0, & a - r_0 \leq r \leq a + r_0, \\ 0, & r > a + r_0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $M$  — масса атома,  $\omega_0 = (2/r_0)\sqrt{D_0/M}$  — частота колебаний димера,  $D_0$  — глубина ямы. Потенциал (1) является осцилляторным в той области, где он отрицателен, и конечным; предполагается, что параметры длины  $a$  и  $r_0$  удовлетворяют неравенству  $a/r_0 \gg 1$ , т. е. потенциал является короткодействующим.

Предполагаем, что кластер — это система атомов, каждый из которых имеет, по крайней мере, одного соседа, принадлежащего тому же кластеру и расположенного на

расстоянии, не превышающем некоторой величины. Для потенциала (1), очевидно, максимальное расстояние до ближайшего соседа следует выбрать равным  $a + r_0$ . В случае низких температур кластер имеет структуру, соответствующую плотной упаковке атомов. Считая движение атомов классическим, что справедливо для аргоноподобной системы даже при достаточно низких температурах, оценим статистическую сумму кластера при  $g \geq 3$  с помощью модели эйнштейновского кристалла [9]:

$$Z_p^{(g)} = \frac{V}{\lambda^3} Z_r^{(g)} Z_v^{(g)} \exp\left(\frac{D_g}{k_B T}\right),$$

$$Z_r^{(g)} = C_r(g) \left(\frac{a}{\lambda}\right)^3, \quad Z_v^{(g)} = C_v(g) \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_0}\right)^{3g-6}, \quad (2)$$

где  $V$  — объем;  $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/Mk_B T}$  — тепловая длина волны;  $Z_r^{(g)}$  и  $Z_v^{(g)}$  — соответственно вращательная и колебательная статистические суммы;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $D_g$  — энергия основного состояния кластера;  $C_r(g)$  и  $C_v(g)$  — численные множители, определяемые структурой плотной упаковки (например, для структур правильного треугольника и тетраэдра имеем  $C_r(3) = C_r(4) = 2\pi^2/3$ ,  $C_v(3) = (4/3)\sqrt{2/3}$ ,  $C_v(4) = \sqrt{2}$ ).

Рассмотрим другой предельный случай (высокие температуры). Будем говорить, что между двумя атомами имеется связь, если потенциал их взаимодействия не равен нулю. Назовем виртуальной цепью любое подмножество атомов кластера, которые могут быть занумерованы так, что каждый  $i$ -й атом, кроме первого и последнего, окажется связанным только с  $(i-1)$ -м и  $(i+1)$ -м атомами, принадлежащими данной цепи (и, возможно, с другими атомами, не принадлежащими данной цепи). Первый атом связан только со вторым в данной цепи, а последний — с предпоследним. По определению, кольцевая конфигурация виртуальной цепью не является. Назовем атом точкой ветвления, если он связан не только с атомами своей цепи, но, по крайней мере, еще с одним атомом, принадлежащим другой цепи. Новая цепь возникает при добавлении атома к не последнему в некоторой цепи. Нетрудно показать, что кластер с минимальным числом связей представляет собой множество виртуальных цепей, соединенных между собой одной связью в точках ветвления; все цепи, кроме одной, имеют один свободный конец. Очевидно, что кластер, содержащий  $g$  атомов, имеет  $g-1$  связей.

Предположим, что вероятность состояний с числом связей превышающим минимальное пренебрежимо мала. В отличие от полимерной молекулы порядок следования и число атомов в виртуальных цепях непостоянны, что является следствием аддитивности межатомного потенциала. Поэтому речь идет не о реальных, а о виртуальных цепях. Сделанное выше допущение накладывает геометрические ограничения на область фазового пространства, в которой могут находиться атомы кластера. Занумеруем их следующим образом. Выберем виртуальную цепь с двумя свободными концами и занумеруем входящие в нее атомы, начиная от одного конца до другого:  $1, 2, \dots, n_1$ . Затем выберем одну из точек ветвления первой цепи и присвоим атому второй цепи, имеющему связь с этой точкой, номер  $n_1 + 1$ . Продолжим нумерацию до достижения свободного конца второй цепи, который получит номер  $n_1 + n_2$ . Далее выберем другую точку ветвления и т. д. В результате получим  $N$  виртуальных цепей с  $n_j$  атомами в  $j$ -й цепи,  $\sum_{j=1}^N n_j = g$ .

В приближении виртуальных цепей потенциальная энергия кластера записывается в виде

$$U_c = \sum_{i=1}^{n_1-1} u(r_{i+1} i) + u(r_{n_1+1} n_1) + \sum_{i=n_1+1}^{n_1+n_2-1} u(r_{i+1} i) + \dots + \sum_{i=g-n_N+1}^{g-1} u(r_{i+1} i), \quad (3)$$

где  $r_{i+1i} = |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|$  – длина связи,  $\mathbf{r}_i$  — координата  $i$ -го атома.

Для вычисления полной статистической суммы кластера в этом приближении

$$Z_c^{(g)} = \lambda^{-3g} \int \dots \int' \exp \left[ -\frac{U_c}{k_B T} \right] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_g, \quad (4)$$

где штрих у интеграла означает, что интегрирование проводится по области, в которой реализуются лишь физически различные состояния, проведем замену переменных

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{q}_1, \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \\ &\dots \\ \mathbf{r}_{n_1+1} &= \mathbf{r}_{b_1} + \mathbf{q}_{n_1+1}, \\ \mathbf{r}_{n_1+2} &= \mathbf{r}_{b_1} + \mathbf{q}_{n_1+1} + \mathbf{q}_{n_1+2}, \\ &\dots \\ \mathbf{r}_g &= \mathbf{r}_{b_{N-1}} + \mathbf{q}_{g-n_{N-1}+1} + \dots + \mathbf{q}_g, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\mathbf{r}_{b_1}$  – радиус-вектор первой точки ветвления. При этом статистическая сумма (4) факторизуется и выражается через статистическую сумму димера  $Z_c^{(2)}$ :

$$\begin{aligned} Z_c^{(g)} &= \frac{V}{\lambda^{3g}} \int \dots \int' \prod_{i=1}^{g-1} \exp \left[ -\frac{u(q_i)}{k_B T} \right] d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_{g-1} = \\ &= \frac{V}{\lambda^{3g}} \left\{ \int' \exp \left[ -\frac{u(q)}{k_B T} \right] d\mathbf{q} \right\}^{g-1} = \frac{V}{\lambda^3} [Z_c^{(2)}]^{g-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

В частном случае отсутствия точек ветвления (6) соответствует статистической сумме макромолекулы в стандартной гауссовой модели полимерной цепи [10]. Из (6) следует, что средняя потенциальная энергия кластера линейно зависит от его размера:  $U_g = \langle U_c \rangle = (g-1)U_2$ , где  $U_2$  — средняя потенциальная энергия димера при той же температуре.

Соотношения (2) и (6) определяют отношение вероятностей реализации структур с минимальным  $P_{\min}$  и максимальным  $P_{\max}$  числом связей:

$$\frac{P_{\min}}{P_{\max}} = \frac{[Z_c^{(2)}]^{g-1}}{Z_r^{(g)} Z_v^{(g)}} \exp \left( -\frac{\Delta E_g}{k_B T} \right) = \frac{\pi^{g-1}}{C_r C_v} \left( \frac{a}{r_0} \right)^{2g-5} \left( \frac{2D_0}{\pi k_B T} \right)^{g-2.5} \exp \left( -\frac{\Delta E_g}{k_B T} \right), \quad (7)$$

где  $\Delta E_g = D_g - (g-1)D_0$  и использована оценка  $Z_c^{(2)} \simeq Z_r^{(2)} Z_v^{(2)} = \pi(a/\lambda)^2 (k_B T / \hbar \omega_0)$ . Из (7) следует, что рассматриваемый переход является плавным и происходит в некотором температурном интервале. Например, предполагая для простоты, что для тетрамера реализуются только состояния с минимальным и максимальным числом связей, найдем с помощью (7) температурную зависимость его средней потенциальной энергии

$$\frac{U_4}{3U_2} = 1 + \frac{1}{1 + \left( \frac{T_0}{T} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{3D_0}{k_B} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]}. \quad (8)$$

Эта зависимость показана на рис. 1. Видно, что переход от компактного к газоподобному состоянию имеет значительную ширину.

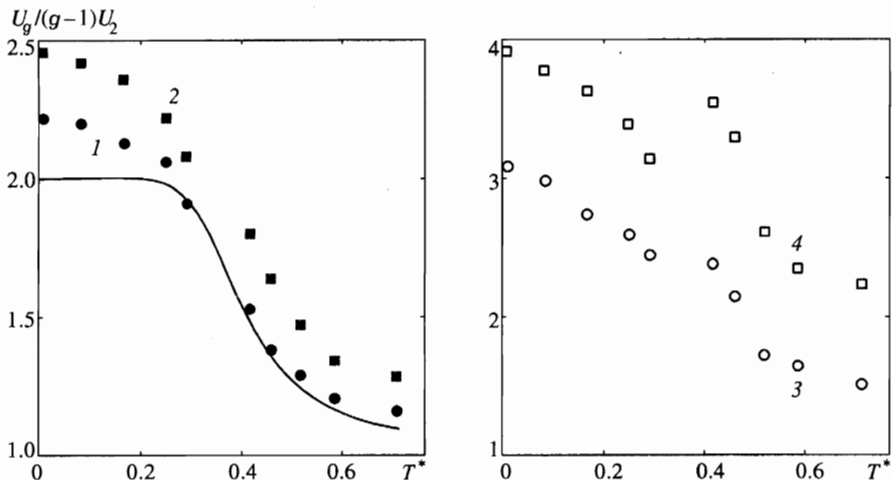


Рис. 1. Зависимость средней потенциальной энергии кластера от температуры термостата для различных размеров. 1 —  $g = 5$ , 2 —  $g = 7$ , 3 —  $g = 14$ , 4 —  $g = 50$ . Кривая — расчет по формуле (8)

Входящую в (8) характерную температуру  $T_0$ , при которой  $P_{\min} = P_{\max}$ , назовем условно температурой перехода. В общем случае  $T_0$  является решением трансцендентного уравнения

$$\ln \frac{a}{r_0} + \frac{1}{2} \ln \frac{2D_0}{\pi k_B T_0} + (2g - 5)^{-1} \ln \frac{\pi^{g-1}}{C_r C_v} = \frac{\Delta E_g}{(2g - 5)k_B T_0}. \tag{9}$$

Для типичных значений параметров второй и третий члены в левой части уравнения (9) порядка единицы, а первый член больше единицы в силу определения короткодействующего потенциала. Поскольку для последнего  $\Delta E_g/g \rightarrow 5D_0$  при  $g \rightarrow \infty$  [11], нетрудно показать, что при  $a/r_0 \sim 10$  и температуре ниже критической  $P_{\min}/P_{\max} < 1$ , т. е. структура большого кластера является компактной. Поскольку для короткодействующего потенциала  $\Delta E_g$  резко возрастает при заполнении первой оболочки кластера ( $2 \leq g \leq 13$  [11]), можно ожидать, что в этом случае  $P_{\min}/P_{\max} > 1$ , т. е. легкие кластеры газоподобны, причем характерный размер начала структурного перехода составляет  $g \sim 10$ .

Для примера (9) сводится к уравнению

$$\sqrt{\beta} e^{-\beta} = \frac{8}{9} \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{r_0}{a}, \tag{10}$$

где  $\beta = D_0/k_B T_0$ . Для колебаний вблизи дна потенциала Леннард-Джонса 12-6 имеем  $a/r_0 = 6$  и из (10) следует  $k_B T_0 \simeq 0.434 D_0$ . При  $g = 4$  температура перехода также определяется уравнением (10) с численным фактором в правой части  $(\pi/9)^{1/6}$ . Для тетрамера  $k_B T_0 \simeq 0.416 D_0$ , что близко к температуре перехода для тримера.

Из (6) следует, что любая термодинамическая функция малого кластера, являющаяся линейным функционалом от  $\ln Z_c^{(g)}$ , пропорциональна  $g - 1$ . Это обстоятельство дает возможность построить простую интерполяционную формулу для размерной зависимости любой термодинамической функции аддитивной для макроскопического вещества.

Например, для средней потенциальной энергии кластера имеем

$$U_g = (g_0 - 1)(U_2 - \bar{u}) + (g - 1)\bar{u}, \quad (11)$$

где  $g_0$  — число атомов на поверхности кластера,

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \lim_{g \rightarrow \infty} \left[ \sum_{j=1}^{i_0-1} u(r_{i_0 j}) + \sum_{j=i_0+1}^g u(r_{i_0 j}) \right]$$

— потенциальная энергия атома в сплошной жидкости ( $i_0$  — номер «центрального» атома, расположенного наиболее близко к центру масс кластера). Аналогичным способом можно получить выражение для химического потенциала кластера, которое ранее постулировалось (формула (2) работы [12]). Используя модель [12], запишем

$$g_0 = 3\Omega(g - g_0)^{2/3} + 3\Omega\lambda(g - g_0)^{1/3} + \Omega\lambda^2, \quad \Omega = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma_0 r_\ell^2}{U_2 - \bar{u}}, \quad (12)$$

где  $\lambda = (z/\Omega - 3/4)^{1/2} - 3/2$ ,  $z$  — координационное число в жидкости,  $\sigma_0 = \sigma_f - T(d\sigma_f/dT)$ ,  $\sigma_f$  — коэффициент поверхностного натяжения плоской поверхности жидкости,  $r_\ell = (3/4\pi n_\ell)^{1/3}$ ,  $n_\ell$  — концентрация атомов в сплошной жидкости.

Запишем (11) в форме, характерной для модели макроскопической капли:

$$U_g = 4\pi\sigma(g)R_g^2 + (g - 1)\bar{u}, \quad \sigma(g) = \frac{\sigma_0}{3\Omega g^{2/3}} [g_0(g) - 1], \quad (13)$$

где  $R_g = r_\ell g^{1/3}$ . Из первого соотношения (13) следует, что

$$\sigma(g) = \frac{1}{(36\pi)^{1/3}} \left( \frac{n_\ell}{g} \right)^{2/3} [U_g - (g - 1)\bar{u}]. \quad (14)$$

Предположения модели [12] и полученные выше соотношения можно проверить с помощью численного моделирования методом молекулярной динамики.

### 3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Целью численного моделирования было изучение усредненных по ансамблю величин, характеризующих структуру кластера. Для этого выбирался реалистический короткодействующий потенциал межатомного взаимодействия со значением  $r_c = 1.6a$ , которое больше среднего межатомного расстояния, но меньше удвоенного расстояния:

$$u(r) = \begin{cases} v(r) + v(2r_c - r) - 2v(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (15)$$

$v(r) = D_0 [(a/r)^{12} - 2(a/r)^6]$ . Форма потенциалов  $u(r)$  и  $v(r)$  различается лишь вблизи  $r = r_c$ ; в этой точке  $u(r)$  непрерывен вместе с производной. Небольшая величина параметра обрезания позволяет использовать тот же критерий принадлежности атома кластеру, что и в разд. 2.

Для моделирования эволюции кластера в паре с постоянными давлением и температурой использовалась методика  $(P, T)$ -ансамбля [4]. Температура кластера, как и в [4], стабилизировалась введением дополнительной «силы трения» Берендсена [13]; температура кластера оценивалась по формуле  $T = [M/3k_B(g-1)] \sum_{j=1}^g (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_{cm})^2$ , где  $\mathbf{v}_{cm}$  — скорость его центра масс. Эволюция кластеров исследовалась при различных температурах термостата  $T^* = k_B \bar{T}/D_0$ . Радиус сферической ячейки составлял  $10a$ ; при  $T^* > 0.42$  число атомов пара в ячейке задавалось равным 40–50. В этих условиях размер кластеров с начальным размером  $g \leq 460$  уменьшался в результате испарения атомов с их поверхности. Каждая численная реализация многократно повторялась. При  $T^* < 0.3$  испарение кластеров было столь незначительным, что генерация атомов пара на границе ячейки не производилась.

Для анализа структуры кластера в численном эксперименте удобно ввести понятие простой виртуальной цепи. По определению, подмножество атомов образуют простую виртуальную цепь, если существует способ занумеровать их так, что для каждого  $i$ -го атома ближайшими соседями окажутся  $(i-1)$ -й и  $(i+1)$ -й, а первый и последний атомы имеют лишь по одному соседу на расстоянии не превышающем  $r_c$ . Если имеется замкнутое кольцо, будем считать первым и последним атомами те, расстояние между которыми является наибольшим. Введенное выше определение применимо для любого потенциала. По аналогии с (3), можно определить потенциальную энергию системы простых виртуальных цепей соотношением  $U_{sc} = \sum_i u(r_{i+1i})$ , где учитываются только энергии взаимодействия с двумя ближайшими соседями; взаимодействие концов цепей не учитывается.

Важным параметром, характеризующим структуру, является также  $U_{\min}$  — сумма  $g-1$  наименьших (наибольших по абсолютной величине) энергий парных взаимодействий из их полного числа  $g(g-1)/2$ .  $U_{sc}$  и  $U_{\min}$  являются соответственно верхней и нижней оценкой для суммарной энергии связей при представлении кластера в виде системы виртуальных цепей. Очевидно, что если кластер состоит из одной цепи, то  $U_{sc}$  и  $U_{\min}$  близки к полной потенциальной энергии кластера  $U_g$ , а величина  $U_g/(g-1)U_2$  — к единице.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость потенциальной энергии  $U_g$ , полученная в результате усреднения, представлена на рис. 1 для нескольких размеров кластеров. Видно, что в температурном интервале  $0.25 < T^* < 0.5$  происходит значительное уменьшение отношения  $U_g(T)/(g-1)U_2(T)$ . Однако, если при  $g \gtrsim 10$  это отношение заметно превышает единицу даже при высоких температурах, то при  $g \lesssim 10$  оно убывает до значений близких к единице. Отметим удовлетворительное согласие теоретической оценки (формула (8)) и данных численного эксперимента. Таким образом, потенциальная энергия малых кластеров при достаточно высоких температурах приближенно соответствует минимальному числу связей.

Расчеты показывают, что при  $T^* = 0.71$  и  $g < 8$  имеем  $(U_{sc} - U_g)/k_B T \leq 1.4$ , а  $(U_{\min} - U_g)/k_B T \leq 0.5$ , т.е. в гамильтониане системы можно заменить истинную потенциальную энергию на приближенную  $U_c$ . При больших  $g$ , напротив,  $(U_{sc} - U_g)/k_B T \gg 1$ , что свидетельствует о переходе к компактной структуре. На рис. 2 приведены отношения потенциальной энергии, рассчитанной в различных приближе-

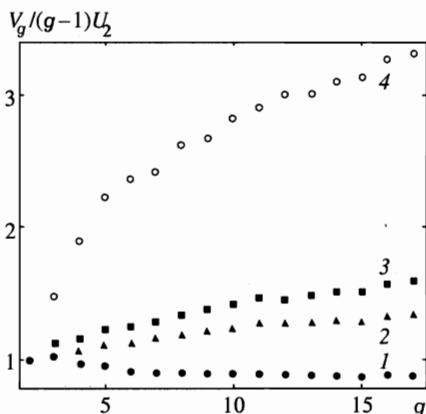


Рис. 2. Размерная зависимость потенциальной энергии кластера, рассчитанной в различных приближениях: 1 —  $V_g = U_{sc}$ , 2 —  $U_{min}$ , 3 —  $U_g$ , 4 —  $U_p$ .  $T^* = 0.71$

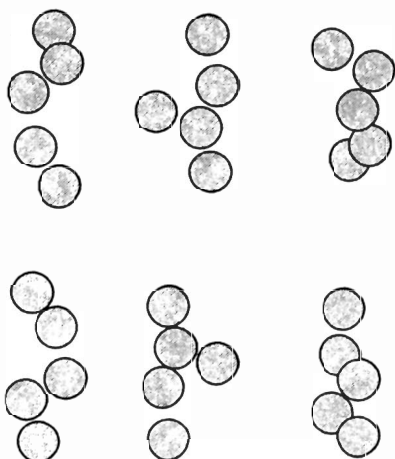
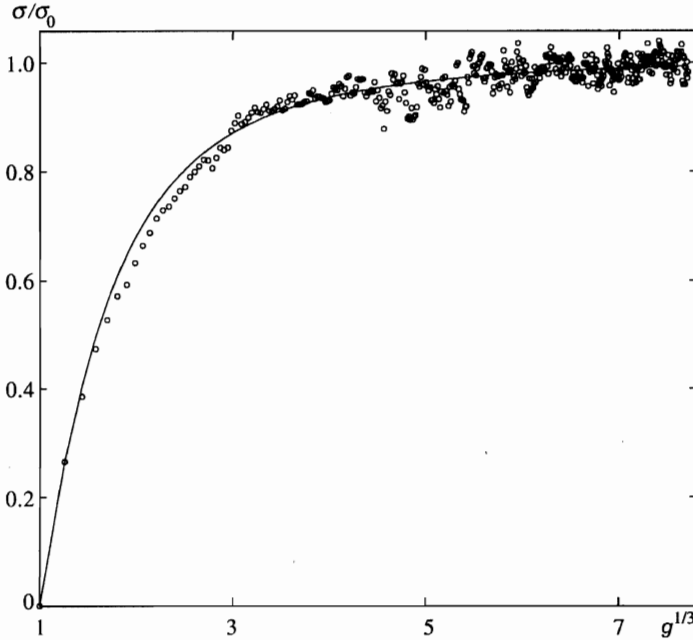


Рис. 3. Конфигурации кластеров со структурой типа виртуальных цепей. Две конфигурации содержат одну точку ветвления, остальные — ни одной

ниях, к энергии системы виртуальных цепей  $(g - 1)U_2$  как функции размера кластера. При малых  $g$  эти отношения близки к единице (кривые 1–3). Если энергию межатомного взаимодействия в модели макроскопической капли (максимальное число связей) оценить как  $U_p = U_2(T)U_g(0)/U_2(0)$ , где  $U_g(0)/U_2(0)$  — число связей, то получим, что в диапазоне размеров рис. 2  $(U_g - U_p)/k_B T \gg 1$ , т.е. энергия кластера с плотной упаковкой сильно отличается от  $U_g$  (кривая 4). Расчет показывает, что  $U_g$  приближается к  $U_p$  при  $g \sim 10^2$ , что связано с переходом к компактной структуре. Таким образом, средняя потенциальная энергия малых кластеров гораздо ближе к энергии системы виртуальных цепей, чем к энергии макроскопической капли.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что среднее число связей в простых виртуальных цепях  $N_c$  при больших  $g$  не зависит от размера, а при  $g < 20$  оно резко возрастает при уменьшении  $g$  и достигает максимума при  $g = 7$ , после чего  $N_c$  близко к  $g - 1$ . Это означает, что при малых  $g$  высока вероятность состояний с единственной виртуальной цепью. Расчет размерной зависимости этой вероятности показывает, что для малых кластеров состояния с единственной виртуальной цепью преобладают, а при  $g > 9$  они практически отсутствуют. Значения этой вероятности для тримера и





**Рис. 4.** Размерная зависимость эффективного поверхностного натяжения при  $T^* = 0.46$ . Кривая — расчет по формулам (12), (13), точки — значения  $\sigma$ , соответствующие определенной в численном эксперименте потенциальной энергии кластера (формула (14))

тетрамера оказываются близкими, что согласуется с оценками разд. 2. Типичные конфигурации малых кластеров с не более чем одной точкой ветвления, наблюдаемые в численном эксперименте, показаны на рис. 3.

Для проверки интерполяционной формулы (11) удобно сравнивать значения коэффициента  $\sigma$ , определенные непосредственно по  $U_g$  (14) и вычисленные по формуле (13) (рис. 4). Использовались следующие значения параметров:  $\bar{u} = 3.264D_0$ ,  $n_\ell = 0.544a^{-3}$ ,  $z = 9$ ; асимптотическое значение  $\sigma_0 = 0.904D_0/a^2$  практически достигается уже при  $g = 400$ . Параметр  $\Omega$  варьировался для достижения наилучшего описания данных эксперимента. Полученное значение  $\Omega = 0.794$  типично для многих веществ и согласуется с термодинамической моделью [12]. Из рис. 4 видно, что кривая хорошо описывает численный эксперимент. Поскольку тождественность соотношений (12), (13) и (14) есть прямое следствие интерполяционной формулы (11), рис. 4 подтверждает ее справедливость.

На рис. 5 представлена радиальная функция распределения  $G(r)$  для центрального атома. Отметим следующие особенности. Для большого кластера ( $g = 430$ ) она имеет тот же вид, что и для сплошной жидкости с максимумами, соответствующими первым трем координационным сферам. При  $g = 60$  начинает сказываться размерный эффект: исчезает третий максимум, а высота первых двух уменьшается. При  $g < 18$  вместо второго максимума образуется плато, что свидетельствует о быстром ослаблении корреляций. В то же время число атомов в области, соответствующей первой координационной сфере, резко уменьшается. Например, при  $g = 6$  оно составляет 2.46. Эти закономер-

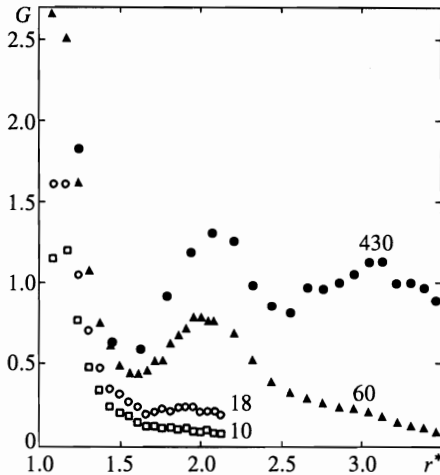


Рис. 5. Радиальная функция распределения для центральных атомов кластеров различных размеров.  $T^* = 0.46$ ;  $r^* = 2^{1/6}r/a$ , размеры кластеров указаны у кривых

ности можно объяснить возникновением виртуальных цепей, в которых каждый атом коррелирует лишь с двумя ближайшими соседями. Данное явление аналогично ослаблению корреляций в свободно сочлененной гауссовской цепи [10]. Представляет интерес сравнение показанных на рис. 5 функций распределения с теми, которые могли бы быть определены в реальном эксперименте.

Таким образом, кластер, содержащий не более десятка атомов, при достаточно высоких температурах ( $T^* > 0.4$ ) находится в особом, газоподобном, состоянии и представляет собой множество виртуальных цепей. Можно выделить три диапазона размеров кластеров:  $2 \leq g < 10$ ,  $10 \leq g \leq 300$  и  $g > 300$ . В первом из них кластеры являются системой виртуальных цепей, в третьем они приобретают свойства макроскопических капель, второй диапазон является переходным.

## Литература

1. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Собр. избр. тр., Изд-во АН СССР, Москва, Ленинград (1959).
2. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12** (11–12), 525 (1942).
3. R. S. Dumont, S. Jain, and A. G. Basile, *J. Chem. Phys.* **102**, 4227 (1995).
4. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **109**, 1 (1996).
5. F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **23**, 419 (1955).
6. A. Dillmann and G. E. A. Meyer, *J. Chem. Phys.* **94**, 3872 (1991).
7. I. J. Ford, A. Laaksonen, and M. Kulmala, *J. Chem. Phys.* **103**, 4250 (1995).
8. J. L. Katz, H. Saltsburg, and H. Reiss, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 560 (1966).
9. M. R. Hoare and P. Pal, *Adv. Phys.* **24**, 645 (1975).
10. А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов, *Статистическая физика макромолекул*, Наука, Москва (1989).
11. Б. М. Смирнов, *УФН* **162**, 97 (1992).
12. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **101**, 5076 (1994).
13. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).