

01; 02

© 1992

ПЕРЕХОД НЕМЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ  
В КЛАСТЕРЕ РТУТИВ.А. А лек с е е в, Ю.Е. Л о з о в и к,  
А.М. П о п о в

Исследованию изменения свойств кластеров по мере увеличения числа частиц в кластере  $N$  уделяется в последнее время пристальное внимание. Особенно интересно проследить такое изменение для кластеров из атомов металлов, т.к. с ростом  $N$  может происходить переход неметалл-металл.

Ранее исследовалась автоионизация кластеров ртути, содержащих до 40 атомов [1] и фотоионизация кластеров ртути, содержащих до 70 атомов [2, 3]. Были найдены отклонение от Ван-дер-Ваальсова взаимодействия в спектрах автоионизации для кластеров, содержащих более 12 атомов, и постепенный переход от неметаллических к металлическим свойствам для кластеров, содержащих от 10 до 70 атомов для спектра фотоионизации.

Этот переход от неметаллических к металлическим свойствам соответствует постепенному расширению  $6s$  оболочки и ее перекрытию с  $6p$  оболочкой [4, 5]. Хензелом [6] было предположено, что это расширение происходит вследствие увеличения числа ближайших соседей. Однако такой же эффект вызывает и уменьшение среднего расстояния между атомами.

Мы смоделировали методом молекулярной динамики ртутные кластеры, содержащие от 4 до 100 атомов. Модельный потенциал взаимодействия был выбран в виде (разумном для атомов в диэлектрической фазе):

$$U = \varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^4 \right),$$

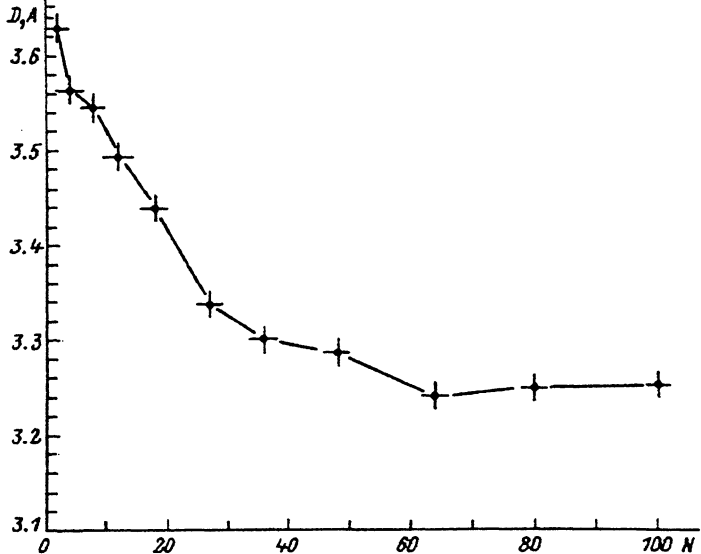


Рис. 1. Зависимость минимального расстояния между атомами от числа атомов в кластере.

где  $\delta = r_0 / \sqrt[3]{3}$ , где  $r_0$  — межатомное расстояние в  $Hg_2$  [7];  
 $\epsilon = e^2 \alpha / 25^4$ ,  $\alpha = 5.1 \text{ \AA}$  — поляризуемость атома ртути [8].

Шаг интегрирования брался 0.006. Полная энергия кластера сохранялась в пределах 1%. Вначале атомы располагались компактно в узлах кубической решетки с межатомным расстоянием как в  $Hg_2$ . Начальное расположение атомов не влияет на окончательную структуру, полученную после расплавления и замораживания. Кластер медленно нагревался, пока из него не начинали испаряться атомы. При этом полная энергия, приходящаяся на каждый атом кластера, каждые 1000 шагов увеличивалась на 0.02. В [9] было показано для аргоновых кластеров, что атомы начинают испаряться при температуре лишь слегка большей температуры окончательного плавления кластера. Затем кластер медленно замораживался в твердое состояние. Остывание кластера проводилось таким образом, чтобы получить минимальное значение потенциальной энергии на атом в остывшем кластере (каждый 10 шагов все скорости атомов домножались на 0.99). Правильность процедуры замораживания кластера контролировалась сравнением полученной нами потенциальной энергии аргонового кластера из 26 атомов с [10].

Зависимость минимального расстояния между атомами от числа атомов в кластере имеет излом при 25 атомах в кластере.

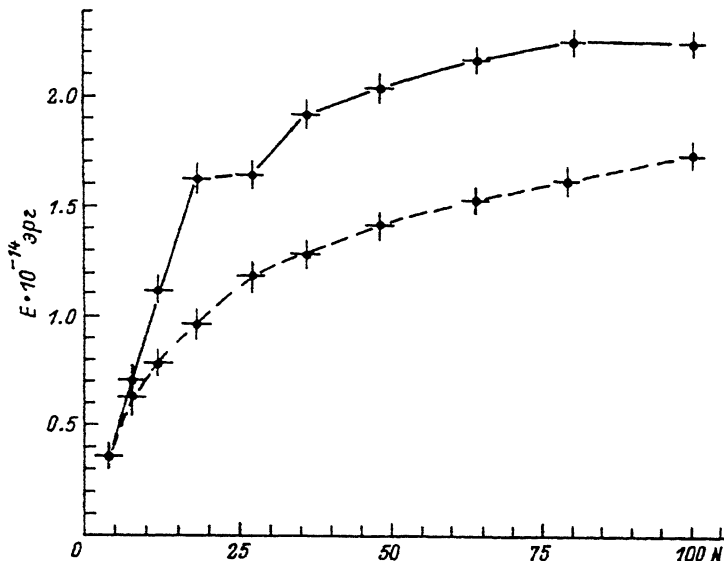


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии  $E$  на один атом  $Hg_N$  от  $N$ . Средняя потенциальная энергия — пунктирная линия, минимальная — сплошная линия.

В кластерах, содержащих более 60 атомов, минимальное расстояние между атомами выходит на постоянное значение, что указывает на появление в центре кластера ядра из атомов, в которых завершено расширение  $6s$  оболочки (рис. 1). Одновременно становится постоянной и минимальная потенциальная энергия, приходящаяся на один атом кластера (рис. 2). Максимальное число ближайших соседей неизменно в кластерах, содержащих более 18 атомов. Таким образом, переход к металлической плотности постепенно происходит в кластерах, содержащих от 25 до 60 атомов.

Хотя наша модель полностью адекватна только для диэлектрических кластеров, оказалось, что она правильно указывает не только начало перехода неметалл-металл, что естественно, но и его завершение в соответствии, как с экспериментами [1-3], так и с теоретическими работами [4, 5]. В отличие от [4, 5] мы не делали никаких предположений о структуре кластеров. Кроме того, мы получили, что межатомное расстояние в кластере из 60 атомов уменьшается на 12% по сравнению с димером в отличие от 5% в [4]. Мы использовали для расчетов недавно полученные спектроскопические данные [7], в соответствии с которыми длина связи в  $Hg_2$  на 0.4 Å больше, чем получено в [4]. Так как переход

неметалл-металл в кластере происходит при межатомном расстоянии, сравнимом с межатомным расстоянием в жидкой ртути при переходе металл-диэлектрик [11], то с учетом новых данных о длине связи в  $Hg_2$  полученное нами существенное уменьшение межатомного расстояния с ростом числа частиц необходимо для достижения перехода неметалл-металл.

#### Список литературы

- [1] Brechingnac C., Broyer V., Cahurac Ph., Delacretaz G., Labastie P., Wolf J.P., Woste L. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 4. P. 275-278.
- [2] Rademann K., Kaiser B., Even U., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 20. P. 2319-2321.
- [3] Kaiser B., Rademann K. // Z. Phys. D. 1991. V. 19. P. 227-228.
- [4] Pastor G.M., Stamply P., Bennemann K.H. // Europhysics Lett. 1988. V. 7. N 5. P. 419-424.
- [5] Garcia M.E., Pastor G.M., Bennemann K.H. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. N 9. P. 1142-1147.
- [6] Hensel F. In: Proceedings of the seventh international Conference on Liquid and Amorphous Metals. 1989. Part. 1. P. 441.
- [7] van Zee R.D., Blankespoor S.C., Zwier T.S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 8. P. 4650-4654.
- [8] Teachout R.R., Pack R.T. // Atomic Data. 1971. V. 3. P. 195-214.
- [9] Berry R.S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 5. P. 2783-2785.
- [10] Beck T.L., Berry R.S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 6. P. 3910-3922.
- [11] Tamura K., Hosokawa S. // Proceedings of the 5th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials. Sept. 2-6, 1991, Sendai.

Поступило в Редакцию  
30 марта 1992 г.