

К вопросу о механизме трансформации икосаэдрических кластеров инертных газов в ГЦК агрегации

С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Э. Т. Верховцева

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: sktb@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 6 августа 1999 г.

Проведено сопоставление экспериментальных дифрактограмм от кластерных пучков Кг с дифракционными функциями, рассчитанными для кластеров инертного газа размерами $3 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^4$ атомов/кластер. Результаты эксперимента хорошо коррелируют с расчетом в предположении, что кластеры имеют ГЦК структуру с постоянным числом пересекающихся дефектов упаковки. Получено дополнительное подтверждение определяющей роли кинетического фактора в формировании кристаллической фазы кластеров. Высказаны предположения о возможных причинах отсутствия существенных изменений на денситограммах, представленных в докладе М.-F. de Feraudy, G. Torchet, В. W. van de Waal [ISSPIC (1998)], при увеличении размера кластеров более чем на порядок величины.

Проведено зіставлення експериментальних дифрактограм від кластерних пучків Кг з дифракційними функціями, обчисленими для кластерів інертного газу розмірами $3 \cdot 10^3$ та $1 \cdot 10^4$ атомів/кластер. Результати експерименту добре корелюють з розрахунком в припущенні, що кластери мають ГЦК структуру із сталою кількістю дефектів пакування, що перетинаються. Отримано додаткове підтвердження провідної ролі кінетичного фактора в формуванні кристалічної фази кластерів. Висловлено припущення про можливі причини відсутності значних змін на денситограммах, що наведено в доповіді М.-F. de Feraudy, G. Torchet, В. W. van de Waal [ISSPIC (1998)], при збільшенні розміру кластерів більш ніж на порядок величини.

PACS: 61.46.+w, 81.10.Aj

Теоретические расчеты, базирующиеся на максимизации энергии связи частиц, указывают на стабильность некристаллической фазы в кластерах инертных газов вплоть до размеров $\sim 10^5$ атомов/кластер. В связи с этим возникают трудности при объяснении механизма перехода некристаллической фазы в характерную для массива гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру, поскольку в крупных атомных агрегациях такая перестройка требует энергетических затрат, сравнимых по величине с теплотой плавления кристалла. Особого внимания заслуживает идея о значимости вклада кинетического фактора в формирование кристаллической фазы кластеров. Согласно представлениям, развитым в теоретических работах [1,2], коалесценция или взаимное прораствание икосаэдрических кластеров инертных газов в процессе роста создает области ГЦК

решетки с дефектами упаковки (ДУ). Наличие пересекающихся ДУ приводит к возникновению на поверхности кластера незарастающих в процессе роста атомных ступеней, обеспечивающих в дальнейшем быстрый и бездефектный рост ГЦК фазы. В результате по мере роста кластера плотность дефектов упаковки α уменьшается. Эта гипотеза получила экспериментальное подтверждение в работах [3,4], в которых обнаружены дефекты упаковки в кластерах тяжелых инертных газов и установлено уменьшение плотности ДУ с ростом агрегации. В настоящее время появилось сообщение [5], в котором представлены дифракционные функции, рассчитанные для кластеров Ag с $N = 10^4$ атомов/кластер. Моделирование выполнено для кластеров как с дефектами упаковки разной конфигурации, так и без них.

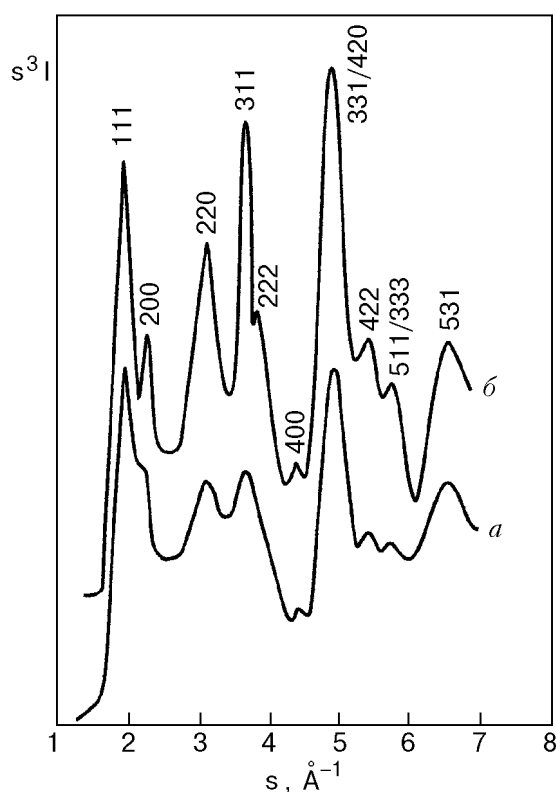


Рис. 1. Дифрактограммы от кластерных пучков Kr со средним размером кластеров \bar{N} , атомов/кластер: $2 \cdot 10^3$ (а); $1,5 \cdot 10^4$ (б).

Ранее подобный расчет был проведен в [1,2] для кластеров Ag с $N \approx 3 \cdot 10^3$ атомов/кластер.

Указанное обстоятельство стимулировало данную работу, цель которой сопоставить дифрактограммы, полученные при электронографическом исследовании кластерных пучков криптона, с модельными дифракционными функциями, приведенными в [1,2,5], для дополнительной апробации теоретических положений, развитых в [1,2].

Исследование структуры свободных от подложки кластеров Kr осуществлялось на установке, состоящей из генератора сверхзвукового кластерного пучка и электронографа высокоэнергетичных электронов. Описание установки, геометрия и методика эксперимента приведены в [4,6]. На рис. 1 представлены дифрактограммы от кластерных пучков Kr со средними размерами кластеров $\bar{N} = 2 \cdot 10^3$ и $1,5 \cdot 10^4$ атомов/кластер. Для удобства рассмотрения кривые смещены друг относительно друга по вертикали. Вдоль оси абсцисс отложены значения вектора дифракции $s = 4\pi \sin \Theta / \lambda$, где λ — длина электронной волны, Θ — брэгговский угол дифракции, а по оси ординат — дифрагированная интенсивность $I(s)$ в произвольных единицах, умноженная на s^3 . В

процессе эксперимента определяли величину $I(s)$. Последующее умножение дифрагированной интенсивности на s^3 выполнено для удобства сравнения экспериментальных кривых с расчетом.

Моделированные дифракционные функции приведены на рис. 2. Кривые а и в рассчитаны для бездефектных ГЦК кластеров инертного газа, содержащих 3281 и $1 \cdot 10^4$ атомов/кластер соответственно. Кривые б и г относятся к таким же по размеру кластерам, но с двумя пересекающимися дефектами упаковки. Из сопоставления рис. 1 и 2 следует, что дифракционные картины, наблюдавшиеся в электронографическом эксперименте, существенно отличаются от дифракционных функций а и в (рис. 2), рассчитанных для кластеров с бездефектной ГЦК структурой. На экспериментальных дифрактограммах в рассмотренном интервале значений s нет характерного для этих модельных функций полного разрешения всех ГЦК пиков. На дифрактограмме от кластеров с $\bar{N} \sim 2 \cdot 10^3$ атомов/кластер (кривая а на рис. 1) близлежащие пики, такие как 111/200; 311/222; 331/420, практически не разрешены. С увеличением среднего размера кластеров до $\bar{N} = 1,5 \cdot 10^4$ атомов/кластер (кривая б на рис. 1) указанные максимумы (за исключением 331/420) уже заметно расщеплены, однако степень их разрешения существенно меньше по сравнению с расчетной кривой для бездефектных кластеров с $N = 1 \cdot 10^4$ атомов/кластер (кривая в на рис. 2). Таким образом, становится вполне очевидным тот факт, что структура кластеров, сформировавшихся в сверхзвуковой струе, не является бездефектной ГЦК структурой. Этот вывод подтверждается и сравнением экспериментальных дифрактограмм с модельными функциями б и г на рис. 2, расчет которых предполагал наличие в кластерах двух пересекающихся дефектов упаковки. Как следует из сопоставления экспериментальных и теоретических кривых, степень расщепления пиков на дифрактограммах оказалась адекватной расщеплению на соответствующих расчетных кривых. Следует, однако, отметить некоторое несоответствие между высотами отдельных пиков на экспериментальных и расчетных кривых. Так, на модельной кривой г на рис. 2 ($N = 1 \cdot 10^4$ атомов/кластер) пик 331/420 заметно ниже пика 311, а пик 422 ниже пика 511/333, тогда как на дифрактограмме б на рис. 1 ($N = 1,5 \cdot 10^4$ атомов/кластер) высота пика 331/420 превышает высоту максимума 311, а пик 422 выше, чем 511/333. Отмеченное расхождение, вероятнее всего, обусловлено следующими обстоятельствами. Моделирование дифракционной функции

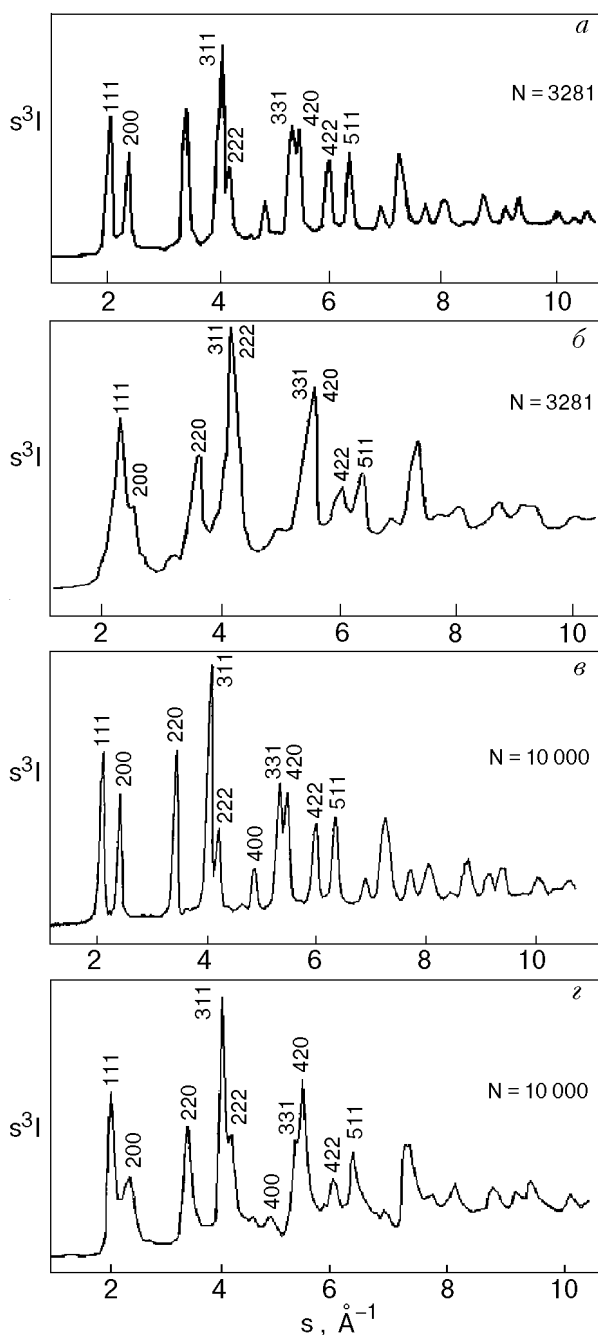


Рис. 2. Моделированные дифракционные функции, рассчитанные для случаев бездефектных ГЦК кластеров с $N = 3281$ [1,2] (а) и $10\,000$ [5] (в) атомов/кластер и ГЦК кластеров, содержащих два пересекающихся дефекта упаковки, с $N = 3281$ [1,2] (б) и $10\,000$ [5] (з) атомов/кластер.

осуществлялось для кластера определенного размера без учета влияния на дифракционную картину рассеяния электронов на мономерах, которые в наших экспериментах всегда присутствуют в сверхзвуковой струе. Как следует из [7], кривая рассеяния на мономерах в координатах s^3I-s имеет куполообразную форму. Положение максимума этой кривой практически совпадает с поло-

жением пика 331/420. Вследствие сложения интенсивностей рассеяния высота пика 331/420 на результирующей дифракционной картине существенно увеличивается и он становится выше пика 311. Различным вкладом в высоты дифракционных пиков мономерной составляющей объясняется также и превышение пика 422 над 511/333.

Таким образом, из сопоставления данных эксперимента с расчетом получено подтверждение того факта, что кластерам Кг с $N = 2 \cdot 10^3$ и $1,5 \cdot 10^4$ атомов/кластер присуща ГЦК структура с пересекающимися дефектами упаковки. Несколько более слабое, как нам представляется, расщепление пиков 111 и 200; 311 и 222 на дифрактограммах по сравнению с моделированными функциями может быть обусловлено присутствием в кластерах более двух дефектов упаковки. Этот факт подтверждается данными работы [4], согласно которой число «дефектных» плоскостей в кластерах инертных газов равно четырем.

При анализе полученных в настоящей работе результатов возникает вопрос о причинах отсутствия расщепления пиков 111/200 и 311/222 на денситограммах от кластеров Аг при увеличении их размеров от $N = 3 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^4$ атомов/кластер, представленных в работе [5]. Возможно, в этом случае имело место плохое разрешение дифракционной картины, обусловленное рядом причин: 1) малостью расстояния от зоны дифракции до регистрирующего устройства; 2) авторы указанной работы не осуществляли непосредственного измерения интенсивности дифрагированных пучков, а определяли вызванное этими пучками почернение фотоэмульсии S . Однако в случае электронов для большинства фотоэмульсий соотношение $S \sim I\tau$ (где τ — время экспозиции) практически не выполняется, а имеет место соотношение $S = k \log I\tau$, где коэффициент k зависит от энергии электронов и сорта фотоэмульсии. Помимо этого, не исключено влияние на дефектную структуру кластеров условий их формирования в струе, созданной звуковым [5] и сверхзвуковым [4] соплами.

1. B. W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1083 (1996).
2. B. W. van de Waal, *J. Cryst. Growth* **158**, 153 (1996).
3. S. I. Kovalenko, D. D. Solnyshkin, E. T. Verkhovtseva, and V. V. Eremenko, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 309 (1996).
4. С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Е. А. Бондаренко, Э. Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
5. M.-F. de Feraudy, G. Torchet, and B. W. van de Waal, *Proc. of Intern. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters ISSPIC-98*, Lozanna (1998).
6. С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Э. Т. Верховцева, В. В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
7. B. Raoult and J. Farges, *Rev. Sci. Instrument* **44**, 430 (1973).

**To the problem of transformation mechanism
of rare-gas icosahedral clusters in fcc
aggregation**

**S. I. Kovalenko, D. D. Solnyshkin,
and E. T. Verkhovtseva**

The experimental diffraction patterns from the Kr cluster beams are compared with the diffraction functions calculated for the rare-gas clusters consist-

ing of $3 \cdot 10^3$ and $1 \cdot 10^4$ atoms/cluster. The experimental data are in good agreement with the calculated which assume a fcc structure with a constant number of intercrossing defect planes. This provides supplementary support for the determining role of the kinetic factor in the formation of the crystalline phase of the clusters. Possible causes of the absence of considerable changes in the densitograms with increasing the cluster size by more than one order of magnitude (see M.-F. de Feraudy, G. Torchet, B. W. van de Waal [ISSPIC (1998)]) are proposed.