

Размерные структурные превращения в кластерах аргона с осью симметрии пятого порядка

А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: danylchenko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 7 июня 2004 г.

Проведено электронографическое исследование структуры свободных кластеров Ar в интервале средних размеров $\bar{N} \approx 600\text{--}1500$ атомов/кластер. Впервые обнаружено существование аморфной (полиикосаэдрической) фазы в крупных кластерах инертного газа с $\bar{N} \approx 600\text{--}800$ атомов/кластер. Показано, что с увеличением числа атомов в кластере в достаточно узком интервале его размеров происходит переход в многослойную икосаэдрическую (упорядоченную) фазу.

Проведено електронографічне дослідження структури вільних кластерів Ar в інтервалі середніх розмірів $\bar{N} \approx 600\text{--}1500$ атомів/кластер. Вперше виявлено існування аморфної (поліікосаедричної) фази у великих кластерах інертного газу з $\bar{N} \approx 600\text{--}800$ атомів/кластер. Показано, що зі збільшенням числа атомів у кластері в достатньо вузькому інтервалі його розмірів відбувається перехід у багатопарову ікосаедричну (впорядковану) фазу.

PACS: **61.46.+w**, 81.10.Aj

Наночастицы могут обладать целым рядом необычных свойств, обусловленных особенностями их строения. Значительный интерес представляют кластеры со структурой, имеющей симметрию пятого порядка. Такие кластеры, построенные на основе икосаэдрических структур, сравнительно давно были обнаружены для металлов и отвердевших инертных газов [1,2].

В случае агрегаций, содержащих несколько десятков атомов, молекулярно-динамическое моделирование замерзающей капли жидкости Ленарда-Джонса предсказывает реализацию аморфной (полиикосаэдрической) структуры. Такая структура формируется сочленением ряда элементарных 13 атомных икосаэдров. Наиболее простой способ сочленения связан с возникновением двойниковых икосаэдров с произвольно ориентированными осями пятого порядка. Ближний порядок формирующейся структуры идентичен политетраэдрическому, что соответствует аморфному состоянию вещества.

Согласно термодинамическим расчетам [1], полиикосаэдрическая структура может сохраняться в

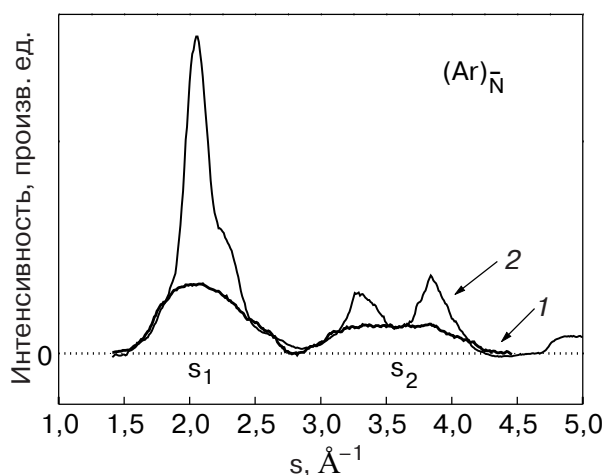
агрегациях, состоящих не более чем из 30–35 атомов, поскольку при большем их числе она становится энергетически невыгодной. В результате сопоставления электронографических данных с рассчитанными интерференционными функциями в работе [3] был сделан вывод о реализации полиикосаэдрической структуры в кластерах аргона с числом атомов менее 50, что соответствует линейному размеру кластера $\approx 15 \text{ \AA}$.

С увеличением числа атомов в двойниковых кластерах возрастают напряжения, которые обуславливают снижение плотности поверхностных атомов и вызывают нестабильность полиикосаэдрической структуры. Согласно расчетам, максимизация плотности поверхностных атомов в кластерах, содержащих несколько сотен атомов, достигается в многослойном икосаэдре, где оси пятого порядка пронизывают все образование. Фактически речь идет об упорядоченной системе вложенных друг в друга икосаэдров, где общее число атомов может достигать тысячи.

До настоящего времени считалось, что переход от аморфной к многослойной икосаэдрической структуре реализуется на ранних стадиях роста кластера, когда его размеры не превышают несколько десятков атомов. Размерный интервал перехода детально не исследовался из-за методических сложностей определения размеров кластеров.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования структуры свободных кластеров аргона в режиме их гомогенного зародышеобразования. Эксперименты проведены на установке, состоящей из электронографа, генератора сверхзвукового кластерного пучка и охлаждаемого жидким водородом конденсационного насоса для откачки газа струи. Детальное описание всей установки представлено в [4]. Средний размер кластеров \bar{N} изменялся путем варьирования давления газа P_0 и его температуры T_0 на входе в сверхзвуковое сопло. Минимальное значение T_0 составляло 100 К. Следует отметить, что столь низкую температуру сопла ранее в электронографических исследованиях кластерных пучков не использовали. Значение \bar{N} в случае $T_0 = \text{const}$ задавалось величиной P_0 , изменявшейся до 0,2 МПа. Для исключения гетерогенного зародышеобразования в установке создавали высокий начальный вакуум ($\sim 10^{-7}$ мм рт. ст.). Способ определения среднего размера кластеров подробно описан в нашей работе [5]. Область дифракции была удалена от среза сопла на расстояние около 100 мм, где температура кластеров достигла постоянной величины $T = (38 \pm 5)$ К.

Для увеличения набора данных за время одного эксперимента фотографически регистрировали дифракционные картины вплоть до значений вектора дифракции $s = 5 \text{ \AA}^{-1}$. Исключение фоновой составляющей электронограмм проводили по методике, описанной в [5].



Денситограммы от свободных кластеров Ar с различным \bar{N} , атомов/кластер: 800 (1); 1350 (2).

Результаты проведенных исследований для $\bar{N} < 1500$ атомов/кластер иллюстрирует рис. 1. Кривая 1 представляет денситограмму от кластеров, средний размер которых составляет примерно 800 атомов/кластер. Даже в случае максимально возможной ошибки в оценке \bar{N} наблюдаемая дифракционная картина относится к атомным агрегациям, содержащим не менее 500–600 атомов/кластер. Характерной особенностью в этом случае является присутствие на денситограмме, вместо отдельных дифракционных пиков, двух четко выраженных «галло». Приведенное на рисунке распределение интенсивности (кривая 1) типично для жидкого или аморфного состояний одноатомных веществ, в частности металлов с ГЦК решеткой [6]. Так, отношение положения второго «галло» s_2 к положению первого s_1 равняется 1,7 и совпадает со значением этой величины для ГЦК металлов в аморфном состоянии, а высота первого «галло» H_1 примерно в 2 раза превышает высоту второго H_2 , что также характерно для аморфного состояния.

Таким образом, не возникает никаких сомнений, что наблюдаемая дифракционная картина обусловлена аморфной структурой кластеров.

На рисунке также представлено распределение интенсивности электронов, дифрагированных на кластерных пучках с $\bar{N} \approx 1350$ атомов/кластер (кривая 2). В этом случае кривая интенсивности типична для многослойной икосаэдрической структуры [5]. Об этом свидетельствует аномально большая высота первого максимума, присутствие на нем изгиба в области $s = 2,25 \text{ \AA}^{-1}$, а также нехарактерная для кубической фазы малая высота пиков, расположенных в области ГЦК максимумов (220) и (311). Кроме того, форма пиков хорошо аппроксимируется функцией Лоренца, что, как было ранее нами показано в [5], характерно для икосаэдрической структуры.

Таким образом, экспериментально впервые обнаружено: существование аморфной (полиикосаэдрической) фазы в крупных кластерах с числом атомов (600–800 атомов/кластер), что для Ar соответствует линейному размеру агрегации 30–35 \AA ; переход полиикосаэдрической (аморфная) — многослойная икосаэдрическая (упорядоченная) фаза реализуется в больших кластерах в достаточно узком интервале их размеров.

Полученные результаты могут стать предметом теоретического рассмотрения механизмов образования и устойчивости больших полиикосаэдрических агрегаций. Возможно, такие агрегации являются набором небольших двойниковых икосаэдрических комплексов. Кроме того, представляет интерес выяснение факторов, стимулирующих

достаточно резкий переход неупорядоченная — упорядоченная фаза в системах с осью симметрии пятого порядка.

1. I. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 45 (1988).
2. Ю.И. Петров, *Кластеры и малые частицы*, Наука, Москва (1986).
3. I. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **78**, 5067 (1983).
4. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
5. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004).
6. Л.И. Татарина, *Структура твердых аморфных и жидких веществ*, Наука, Москва (1983).

Size induced structure transformations in five-fold symmetry axis clusters of argon

O.G. Danylchenko, S.I. Kovalenko,
and V.N. Samovarov

The structure of free argon clusters in mean size range $\bar{N} \approx 600-1500$ atoms per cluster is studied by electron-diffraction technique. For the first time existence of amorphous (polyicosahedral) phase in large clusters consisting of $\bar{N} \approx 600-800$ atoms per cluster is revealed for inert gas. It is shown that transition in multilayered icosahedral (ordered) phase takes place under increasing the number of atoms in narrow range of cluster sizes.