

Наблюдение сосуществования кристаллического и жидкоподобного состояний в кластерах аргона, допированных криптоном

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 10 сентября 2008 г.

Для крупных смешанных Ar–Kr кластеров ($N = (6-9) \cdot 10^4$ атомов/кластер) обнаружена суперпозиция узких дифракционных максимумов и широких полос типа гало. Такая суперпозиция отражает одновременное сосуществование кристаллического раствора и фазовой компоненты ближнего порядка (жидкоподобной). Эффект ранее не наблюдался ни для атомарных макросистем, ни для крупных атомарных кластеров. Полученный результат может свидетельствовать о неклассических свойствах крупных кластеров аргона, допированных криптоном.

Для великих змішаних Ar–Kr кластерів ($N = (6-9) \cdot 10^4$ атомів/кластер) виявлено суперпозицію вузьких дифракційних максимумів та широких смуг типу гало. Така суперпозиція відбиває співіснування кристалічного розчину та фазової компоненти ближнього порядку (рідноподібної). Ефект раніше не спостерігався ні для атомарних макросистем, ні для великих атомарних кластерів. Отриманий результат може свідчити про неklasичні властивості великих кластерів аргону, які доповані криптоном.

PACS: 61.46.Vc Структура кластеров;
81.10.Aj Теории и модели роста кристаллов.

Ключевые слова: смешанные Ar–Kr кластеры, жидкоподобное состояние, кристаллический раствор.

1. Интенсивные теоретические исследования кластеров обнаружили для конечного числа частиц необычные типы фазовых переходов и фазового равновесия, не имеющие соответствующей классификации в классической термодинамике (см., например, обзоры [1,2] и ссылки). В подавляющем большинстве случаев объектами исследований являлись небольшие кластеры с леннард-джонсовским (ЛД) парным потенциалом взаимодействия, к которым относятся и кластеры инертных газов. Например, было установлено следующее. Если для массивных объектов фазовое равновесие жидкость–твердое тело проходит по линии перехода, то в небольших кластерах ($N \leq 100$ атомов/кластер) температурный интервал сосуществования этих состояний занимает конечную область $T_f \leq T \leq T_m$, между температурами плавления T_m и затвердевания T_f , а сам интервал $\Delta T = (T_m - T_f)$ имеет резкие температурные границы. Внутри него фазовые компоненты находятся в динамическом равновесии: определенную

часть времени кластер является жидкоподобным, затем переходит в твердотельное состояние, из которого опять возвращается в исходное, и такие трансформации повторяются. Подобное поведение означает, что в системе с конечным числом атомов исчезает различие между фазовыми переходами первого и второго рода. Более того, именно в области ΔT для микроканонического ансамбля возможна реализация отрицательной теплоемкости (не исключено, что этим свойством обладают черные дыры Вселенной и звездные скопления [3]).

Важным моментом в теоретических исследованиях кластеров является топография поверхности их потенциальной энергии. В многомерном пространстве координат атомов эта поверхность имеет минимумы, отвечающие различным агрегатным состояниям (конфигурационным возбуждениям относительно основного минимума). Время жизни в окрестности минимума намного больше периода осцилляций атомов, что позволяет разделить полную энергию на configura-

ционную (потенциальную) и колебательную (кинетическую). Взаимные переходы через барьер между минимумами, а также их заселение в кинетических процессах кластерообразования, определяют возможность одновременного наблюдения различных агрегатных состояний в конечном интервале температуры (давления).

Несмотря на обширные теоретические исследования, насчитывающие уже сотни работ, экспериментов по наблюдению неклассических свойств кластеров проведено немного и выполнены они на кластерах с числом атомов меньше 200. Из этих работ отметим следующие. Так, для ионизированных кластеров натрия Na_{147}^+ , с числом атомов 147, вблизи перехода жидкость–твердое тело были получены свидетельства в пользу реализации в них отрицательной теплоемкости [4]. Более веские аргументы для такого утверждения представлены в работе [5] для водородных кластеров H_N^+ ($N \leq 31$) вблизи перехода жидкость–газ. В работе [6], выполненной на кластерах Ar_N ($N \leq 100$), допированных молекулами C_6H_6 , было установлено, что часть кластеров находится в жидкоподобном, а другая — в твердотельном состоянии. Для крупных кластеров аргона $N \approx 10^3$ – 10^4 атомов/кластер, занимающих промежуточное положение между малыми кластерами и макросистемами, указанного рода эксперименты нам не известны.

В настоящей работе объектами эксперимента были свободные от подложки крупные бинарные кластеры Ar-Kr с числом атомов до $9 \cdot 10^4$ атомов/кластер. На дифрактограммах, полученных при рассеянии быстрых электронов на этих кластерах, отчетливо обнаруживается

суперпозиция узких дифракционных линий и широких полос типа гало. Такая суперпозиция дает основания утверждать, что одновременно наблюдается кристаллическая компонента дальнего порядка и разупорядоченная компонента, имеющая только ближний порядок (жидкоподобная), т.е. реализуется сосуществование столь разных по своей природе фазовых состояний.

2. Детальное описание установки и методики электронографических измерений свободных кластеров представлены в работах [7,8]. Отметим только наиболее существенные моменты данного эксперимента. Смешанные кластеры формировались в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar-Kr , истекающих через коническое сопло в вакуум. Размер кластеров варьировали изменением суммарного давления газовой смеси на входе в сопло в интервале от 0,5 до 3 атм при температуре на входе в сопло $T_0 = 100$ К. Концентрацию криптона в газообразном аргоне изменяли от 0,1 до 1 ат.%. Дифракционные картины, полученные при рассеянии электронов с энергией 50 кЭв, регистрировали вплоть до значения вектора дифракции $s = 7 \text{ \AA}^{-1}$, но в дальнейшем мы сконцентрируем внимание на области $s = (1-4,5) \text{ \AA}^{-1}$, область углов дифракции $\theta = (0,23-1,03)^\circ$. Именно в этом интервале наиболее четко проявляются интересующие нас структурные состояния кластеров аргона, допированных криптоном.

3. На рис. 1 представлены дифрактограммы для трех случаев: чистые кластеры Ar для $P_0 = 1,5$ атм (а), кластеры Ar с примесью Kr для 1,5 атм (б) и 2 атм (в). Сразу отметим, что система Ar-Kr характеризуется неограниченной растворимостью атомов во всем кон-

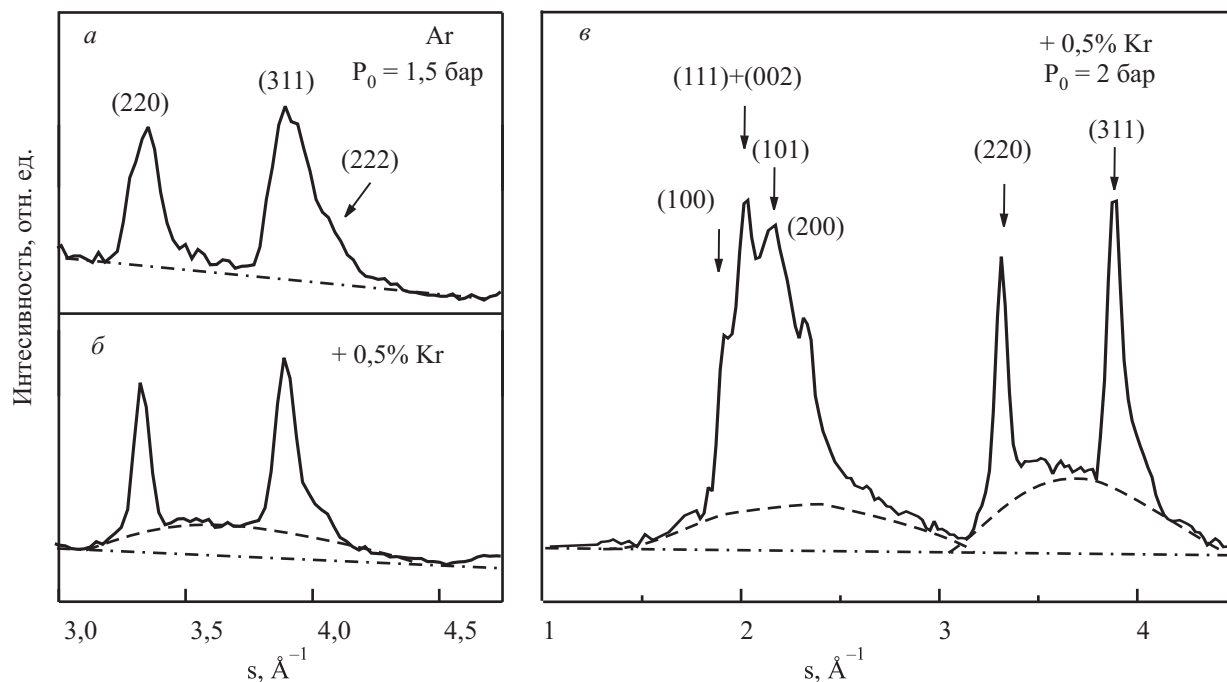


Рис. 1. Дифрактограммы от чистых кластеров Ar (а) и смешанных кластеров Ar-Kr (б) и (в). Фон дифрактограмм обозначен штрих-пунктиром, пунктиром выделены гало. Размеры кластеров N , атомов/кластер: $4,5 \cdot 10^3$ (а), $6,5 \cdot 10^4$ (б) и $9 \cdot 10^4$ (в).

центрационном интервале. Дифрактограммы (б) и (в) получены для газовой смеси с добавкой 0,5% Kr, однако за счет эффекта обогащения [7,8] концентрация криптона в кластерах увеличивается до 4–5%. Кроме того, как показано в [7], малые добавки криптона в аргон интенсифицируют рост смешанного кластера за счет гетерогенной нуклеации. Фон дифрактограмм обозначен на рисунке штрих-пунктиром, сплошная линия относится к дифракционным пикам, а пунктиром выделены гало.

Как видно на дифрактограмме (а), наличие хорошо разделенных пиков при $s = 3,3$ и $3,9 \text{ \AA}^{-1}$ указывает на кристалличность кластеров Ar, которые имели характеристический размер $\approx 70 \text{ \AA}$ ($N \approx 4,5 \cdot 10^3$ атомов/кластер). Анализ всей дифракционной картины, в том числе и области $s < 3 \text{ \AA}^{-1}$, где расположены наиболее интенсивные дифракционные пики, позволяет утверждать, что кластерам соответствует ГЦК решетка с частичным разупорядочением плотноупакованных слоев (random close packed atoms [9,10]), приведенные дифракционные пики соответствуют отражениям от плоскостей (220) и (311). Температура кластеров, оцененная по параметру кристаллической решетки, составляла около 40 К.

В случае бинарных кластеров, см. (б) и (в), дифракционные пики смещены относительно их положения в чистом Ar в область меньших значений s , что свидетельствует об увеличении параметра решетки, а следовательно, об образовании твердого раствора Ar–Kr. Вклад в увеличение параметра решетки может также давать и некоторое увеличение температуры бинарных кластеров. Сужение дифракционных пиков для бинарных кластеров связано с отмеченным выше эффектом увеличения размеров кластеров за счет гетерогенной нуклеации. Линейный размер кластеров на рис. 1,б,в составлял 170 \AA ($N \approx 6,5 \cdot 10^4$ атомов/кластер) и 190 \AA ($N \approx 9 \cdot 10^4$ атомов/кластер) соответственно. Дифрактограммы (б) и (в) отчетливо обнаруживают суперпозицию узких ($\Delta s < 0,06 \text{ \AA}^{-1}$) дифракционных пиков и двух широких гало, расположенных в области $s = 2,3$ и $3,5 \text{ \AA}^{-1}$. (Наиболее показательными в этом плане оказались условия эксперимента, результаты которого представлены на рис. 1,в.*) Такая суперпозиция явно указывает на сосуществование кристаллического твердого раствора с дальним порядком и областей раствора, обладающих только ближним порядком (в общем случае жидкоподобного — аморфного, стеклоподобного характера). Максимумы

(111), (200), (220), (311) и (222) относятся к ГЦК структуре, а дополнительные пики (100), (002) и (101) — к ГПУ структуре. Отметим, что концентрационные составы для ГПУ и ГЦК структур были одинаковыми.

4. Рассмотренная суперпозиция дифракционных пиков и гало от смешанных Ar–Kr кластеров ранее не наблюдалась ни для атомарных макросистем, приготовленных даже в виде поликристаллических образцов, ни для атомарных кластерных пучков**. Широкие пики типа гало свойственны, например, малым кластерам аргона с числом атомов до нескольких сотен, когда структура кластеров является полиикосаэдрической (аморфной, состоящей из набора хаотически расположенных друг относительно друга 13-атомных икосаэдров) [12]. Узкие ГЦК и (или) ГЦК+ГПУ пики (в обоих случаях без гало) свойственны однокомпонентным крупным кристаллическим кластерам Ar и Kr [7,13].

Полученные результаты целесообразно сначала сопоставить с физической картиной для твердых растворов металлов, в которых достаточно подробно исследована проблема переходов порядок–беспорядок [14]. В этих твердых бинарных растворах, например Cu–Au, Cu–Al и др., наблюдаются очень слабые диффузные максимумы типа гало. Диффузное рассеяние в этих растворах обязано ближнему упорядочению разных сортов атомов по узлам решетки (такое упорядочение может охватывать до 100 атомов) при сохранении случайного распределения атомов по остальным узлам кристаллической решетки, образующих дальний порядок. Такая ситуация может иметь место при температурах выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок. Эти диффузные максимумы располагаются в положениях сверхструктурных линий, слабая интенсивность которых, является следствием того, что амплитуда рассеяния пропорциональна разности рассеивающих способностей атомов разного сорта, а не сумме, как в случае структурных линий. Поэтому для выделения диффузных максимумов применяются специальные методические приемы. Для бинарных растворов тяжелых инертных газов сверхструктурные максимумы не наблюдались.

В то же время интенсивные гало в области $s = 2$ и $3,5 \text{ \AA}^{-1}$ зафиксированы для полиикосаэдрических кластеров аргона с $N \approx 800$ атомов/кластер [12]. Здесь уместно вспомнить, что, следуя работе Франка [15] и Дойе с соавторами [16], ближний порядок в жидкости, в том числе в переохлажденном и стекольном состояни-

* При увеличении концентрации криптона в смеси до 2,5% и T_0 до 120 К мы не наблюдали четко выраженных гало.

** Для молекулярных кластеров, например тетрахлорида углерода CCl_4 , на дифрактограмме наблюдали узкие пики совместно с гало. Такая ситуация отражает дальнейшее упорядочение центров молекул в ГЦК решетке с одновременным присутствием ориентационного беспорядка [11].

ях, можно описать локальной структурой, состоящей из набора икосаэдров. В этом плане систему из 13-ти атомных икосаэдров можно назвать жидкоподобной.

С точки зрения сосуществования фаз в кластерах полученные результаты можно интерпретировать в рамках следующего подхода. Прежде всего, выделим работы [17,18], где ставился вопрос о том, каким состоянием будет соответствовать интервал сосуществования фаз $\Delta T = (T_m - T_f)$ при увеличении размера кластера. Было высказано предположение, что при больших N интервалу ΔT нужно соотносить область переохлажденная жидкость–перегретое твердое тело, $(T_f) - (T_m)$. (При этом не исключается эффект появления отрицательной теплоемкости [17].) Укажем в этой связи, что, во-первых, для переохлажденной жидкости характерен переход в стекольное состояние и, во вторых, объемные бинарные ЛД растворы являются модельными объектами для изучения и переохлажденной жидкости, и стеклоподобного состояния [19]*. Эти состояния возможны также для бинарных ЛД кластеров, причем, в отличие от объемных бинарных растворов, энергетически более предпочтительно, чтобы доля атомов с малым радиусом преобладала [22] (эта ситуация отвечает нашим экспериментальным условиям).

Для выяснения возможного механизма образования в крупных кластерах переохлажденной жидкости, близкой к стеклоподобному состоянию, можно обратиться к «концепции пустот», базирующейся на рассмотрении кооперативных эффектов для кластерных вакансий [1,21,23]. Показано, что в конфигурационном пространстве кластера, кроме основного минимума, отвечающего кристаллическому состоянию, возникает группа нижних возбужденных конфигурационных минимумов, связанных с образованием пустот. Эта группа возбуждений с примерно равными конфигурационными энергиями может быть ответственна за появление жидкоподобного (стеклоподобного) состояния [1,21,23]. Возможность совместного заселения конфигурационного минимума кристаллического состояния и конфигурационных минимумов жидкоподобных состояний будет определяться процессами генерации и накопления пустот по мере формирования кластера в сверхзвуковой струе. Отметим в этой связи общее положение о том, что разнообразные дефекты, но имеющие притягательный характер взаимодействия, могут инициировать как появление, так и

сосуществование в кластерах различных фазовых компонент [17,18].

Таким образом, в работе, выполненной на свободных бинарных кластерах Ar–Kr, обнаружена суперпозиция дифракционных пиков принципиально разной природы, что отражает одновременное сосуществование кристаллического и разупорядоченного (жидкоподобного) состояний. Достаточно неожиданно, но результаты свидетельствуют о том, что даже крупные кластеры могут быть весьма перспективными объектами для изучения неклассических свойств системы с конечным числом частиц.

1. P.C. Берри, Б.М. Смирнов, *УФН* **175**, 367 (2005).
2. Г.Н. Макаров, *УФН* **178**, 337 (2008).
3. S.W. Hawking, *Nature* **248**, 30 (1974).
4. M. Schmidt, R. Kurche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1191 (2001).
5. F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, J.P. Buchet, M. Carre, P. Scheier, and T.D. Märk, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 183403 (2002).
6. M.Y. Hahn and R.L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1190 (1988).
7. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 1551 (2006).
8. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **33**, 1371 (2007).
9. B.W. van de Waal, G. Torchet, and M.-F. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 57 (2000).
10. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **34**, 1220 (2008).
11. E.J. Valente and L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **80**, 1458 (1984).
12. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 986 (2004).
13. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004).
14. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон, *Ближний порядок в твердых растворах*, Наука, Москва (1977).
15. F.C. Frank, *Proc. R. Soc. London* **A215**, 43 (1952).
16. J.P.K. Doye, D.J. Wales, F.H.M. Zetterling, and M. Dzugutov, *J. Chem. Phys.* **118**, 2792 (2003).
17. D.J. Wales and R.S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2875 (1994).
18. D.J. Wales and R.S. Berry, *J. Chem. Phys.* **92**, 4473 (1990).
19. S. Sastry, P.G. Debenedetti, and F.H. Stillinger, *Nature* **393**, 554 (1998).
20. A. Kouchi and T. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L807 (1990).

* Стекольное состояние для массивных образцов отвердевших инертных газов достигается конденсацией газа, например аргона, на подложку, охлажденную до 10 К [20,21]. Расчеты показывают, что кластеры возможно «заморозить» в стеклоподобное состояние путем очень быстрого их охлаждения, добавляя к конденсирующемуся газу холодный гелий [21]. Однако как с гелием, так и без него практически невозможно, чтобы часть объема свободного кластера охлаждалась медленно, а другая значительно быстрее, обеспечивая тем самым появление и кристаллического, и аморфного (жидкоподобного) состояний.

21. R.S. Berry and B.M. Smirnov, *J. Chem. Phys.* **118**, 5979 (2003)
22. M. Iwamatsu, *Mater. Sci. Eng.* **A449–451**, 975 (2007).
23. Б.М. Смирнов, *ЖЭТФ* **112**, 1847 (1997).

Observation of coexistence of crystalline and liquid-like states in argon clusters doped with krypton

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

A superposition of narrow diffraction maxima and wide halo bands is found for large mixed

Ar–Kr clusters ($N = (6-9) \cdot 10^4$ atoms/cluster). The superposition reflects the coexistence of a crystalline solution and a short-range order (liquid-like) phase component. This effect has not been previously observed either for atomic macrosystems or for large atomic clusters. The result obtained is supposed to be due to some nonclassical properties of large argon clusters doped with krypton.

PACS: 61.46.Bc Structure of clusters;
81.10.Aj Theory and models of crystal growth.

Keywords: mixed Ar–Kr clusters, liquid-like state, crystalline solution.