

Атомная динамика и проблема устойчивости структуры свободных кластеров отвердевших инертных газов

Э.Т. Верховцева, И.А. Господарев, А.В. Гришаев, С.И. Коваленко,
Д.Д. Солнышкин, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: feodosiev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 22 января 2003 г.

Теоретически и экспериментально исследована зависимость среднеквадратичных амплитуд атомов в свободных кластерах отвердевших инертных газов от размера этих кластеров. Свободные кластеры создавались в результате гомогенного зародышеобразования в адиабатически расширяющейся сверхзвуковой струе. Для экспериментальных измерений среднеквадратичных амплитуд атомов использована электронографическая методика, теоретические расчеты проведены методом \mathcal{J} -матриц. Выявлен ряд отличительных особенностей атомной динамики микрокластеров, необходимый для определения характера формирования их кристаллической структуры и условий ее устойчивости. Показано, что для кластеров, состоящих из менее чем $N \sim 10^3$ атомов, при уменьшении размера кластера среднеквадратичные амплитуды растут значительно быстрее, чем это должно следовать из увеличения удельного вклада поверхности. Кроме того, установлено, что ГЦК структура свободного кластера, как правило, содержит дефекты типа двойников (зародышей ГПУ фазы). Одной из причин возникновения таких дефектов является неустойчивость (аномально большие амплитуды колебаний) атомов координационных сфер так называемого вершинного типа.

Теоретично та експериментально досліджено залежність середньоквадратичних амплітуд атомів у вільних кластерах затверділих інертних газів від розміру цих кластерів. Вільні кластери створювались у результаті гомогенного зародишеутворення у надзвуковому струмені, що адиабатично розширювався. Для експериментальних вимірів середньоквадратичних амплітуд атомів використано електронографічну методику, теоретичні розрахунки проведено методом \mathcal{J} -матриць. Виявлено ряд відзначних особливостей атомної динаміки мікрокластерів, що необхідно для визначення характеру формування їхньої кристалеві структури та умов її стійкості. Показано, що для кластерів, які містять менше ніж $N \sim 10^3$ атомів, при зменшенні розміру кластеру середньоквадратичні амплітуди зростають значно швидше, ніж це мусить відбуватись внаслідок збільшення питомого внеску поверхні. Крім того, виявлено, що ГЦК структура вільного кластеру, як правило, містить дефекти типу двійників (зародишів ГЦУ фази). Одною з причин виникнення таких дефектів є нестійкість (аномально великі амплітуди коливань) атомів координаційних сфер так званого вершинного типу.

PACS: 63.22 +m

1. Введение

Бурное развитие в настоящее время физики наноструктур и нанокомпозитов обусловлено исключительной важностью этих объектов как в фундаментальных исследованиях, так и в современных

технологических приложениях. С одной стороны, именно при объединении минимального количества атомов зарождаются основные свойства твердого тела, а, с другой стороны, частицы малых размеров (кластеры) имеют свои отличительные особенности,

которые исчезают с ростом кластера. Уже в последнее время после опубликования известных монографий [1,2] в кластерах был обнаружен целый ряд новых и любопытных особенностей: сильное отличие температуры плавления малых металлических частиц от объемной [3,4]; предсказаны закономерности появления наиболее устойчивых кластеров с так называемыми «критическими» числами в структуре отвердевших инертных газов [5]; предложено наличие ротонного кластера в He II, обеспечивающего условие существования ротоннов [6]; обнаружены оптические поверхностные моды в чистых бездефектных кластерах [7]; поверхностный плазмон в кластере [8]. Интересные особенности физики кластеров на поверхности твердых тел проанализированы в обзоре [9]. Одними из главных информативных характеристик для кластеров являются плотность колебательных состояний и среднеквадратичные смещения атомов. Как правило, экспериментальное исследование размерных зависимостей физических характеристик твердого тела в большинстве случаев проведено на пленках (сплошных или островковых), сконденсированных на подложку. Недостатками таких исследований являются: большая вероятность закалки неравновесных состояний, взаимодействие образца с подложкой и загрязнение его примесями. Более корректными являются наблюдения, выполненные на свободных от подложки кластерах. В то же время при теоретическом описании атомной динамики целесообразно рассматривать модели с минимальным числом параметров, а при экспериментальном изучении пользоваться такими методами, которые бы фактически не влияли на внутреннюю структуру кластеров. В этом смысле особый интерес представляет изучение нового класса физических объектов — кластеров инертных газов. Для таких кластеров актуальной является задача об эволюции структурных и динамических свойств при квазинепрерывном переходе от атома к твердому телу.

В настоящей работе рассмотрена проблема устойчивости кристаллической структуры свободных кластеров. С этой целью проведено совместное экспериментальное и теоретическое исследование размерной зависимости среднеквадратичных смещений атомов в кластерах инертных газов. Объектами изучения служили свободные от подложки кластеры Ag и Kг, сформировавшиеся в результате гомогенного зародышеобразования в изоэнтропийно расширяющейся сверхзвуковой струе газа. В этом случае в образцах реализуется равновесная структура, отсутствуют взаимодействие с подложкой и загрязнение исследуемых объектов неконтролируемыми примесями. Для определения среднеквадратичной амплитуды атомов в работе использована электронографическая методика. Четкие, хорошо регистрируемые дифракционные картины получены в электронографах при плотностях тока первичного пучка j , не превышающих 10^{-2} А/м². При таких плотностях болометрическое воздействие электронного пучка на объект исследования практически отсутствует. Это подтвердили как наблюдения, проведенные на конденсированных пленках криокристаллов (см., например, [12,13]), так и теоретические оценки, полученные для металлических наночастиц на подложке [12], которые не обнаружили какого-либо воздействия пучка даже в случае $j \approx 0,1$ А/м². При электронографическом исследовании кластеров, движущихся со сверхзвуковыми скоростями, вероятность теплового воздействия электронного пучка дополнительно снижается вследствие кратковременного ($\approx 10^{-7}$ с) пребывания кластера в зоне облучения.

В теоретических вычислениях для анализа экспериментальных данных был применен метод якобиевых матриц (\mathcal{J} -матриц), развитый В.И. Пересадой и его учениками [13–15]. Этот метод позволяет детально выяснить физическую сторону вопроса, не требует громоздких машинных вычислений и является более наглядным по сравнению с методом молекулярной динамики и аналогичными ему методами, используемыми в последнее время для расчета физических свойств кластеров (см., например, [5]). Подробное изложение этого метода приведено в [16] (к сожалению, без ссылки на автора). Применительно к кластерам метод В.И. Пересады позволяет исследовать поведение каждого атома, что, как показано в настоящей работе, чрезвычайно важно, поскольку в частицах малых размеров роль каждого атома сугубо индивидуальна.

Объединение экспериментальных исследований и теоретических вычислений позволило выяснить в настоящей работе новые закономерности в атомной динамике кластеров отвердевших газов. В частности, был объяснен зарегистрированный в [17] быстрый рост среднеквадратичных смещений атомов при уменьшении размеров кластера. Этот факт невозможно было объяснить простым возрастанием долевого вклада поверхности. Как теоретически, так и экспериментально показано, что особенности атомной динамики кластеров по мере уменьшения их размеров обусловлены не столько возрастающей ролью поверхности, сколько особенностями их структуры.

Объединение экспериментальных исследований и теоретических вычислений позволило выяснить в настоящей работе новые закономерности в атомной динамике кластеров отвердевших газов. В частности, был объяснен зарегистрированный в [17] быстрый рост среднеквадратичных смещений атомов при уменьшении размеров кластера. Этот факт невозможно было объяснить простым возрастанием долевого вклада поверхности. Как теоретически, так и экспериментально показано, что особенности атомной динамики кластеров по мере уменьшения их размеров обусловлены не столько возрастающей ролью поверхности, сколько особенностями их структуры.

2. Методика и результаты эксперимента

Наблюдения выполнены на установке, основными составляющими которой являлись: генератор сверхзвукового кластерного пучка, охлаждаемый

жидким водородом, криогенный конденсационный насос для откачки газа струи и стандартный электронограф ЭМР-100М. Детальное описание всей установки представлено в [18]. Устройство генератора сверхзвукового кластерного пучка подробно изложено в [19]. Средний размер исследовавшихся кластеров N (число атомов в кластере) изменялся путем варьирования давления газа P_0 на входе в сопло при постоянной его температуре T_0 . Средний характеристический размер кристаллических кластеров (δ) определяли с помощью соотношения Селякова–Шеррера [20] по уширению дифракционных максимумов с учетом их дополнительного размытия, обусловленного дефектами упаковки. Следует отметить, что при увеличении среднего размера агрегаций в кластерном пучке доля икосаэдрических образований уменьшается. Так, например, если при $N \approx 1400\text{--}1500$ число кластеров с икосаэдрической структурой составляет $\approx 25\%$, то для $N \sim 3 \cdot 10^3$ практически все кластеры обладают ГЦК структурой.

В случае, когда в кластерных пучках преобладали малые атомные агрегации с икосаэдрической структурой, характеристический размер устанавливался путем экстраполяции в область малых давлений зависимости $\delta = \varphi(P_0)_{T_0 = \text{const}}$, полученной для кристаллических кластеров среднего размера. Статистическая обработка результатов наблюдений показала, что относительная погрешность определения δ составляла $\pm 10\%$.

Для нахождения параметров решетки a кристаллических кластеров аргона и криптона была осуществлена фотографическая регистрация дифракционных картин. В этом случае в зависимости от качества электронограмм относительная погрешность определяемой величины составляла $\pm (0,1\text{--}0,3)\%$.

Данные о величине решеточного параметра и его температурной зависимости [21] использовали для определения температуры кластеров. Интенсивность дифракционных максимумов I установлена в результате обработки дифрактограмм, полученных при электрометрической регистрации дифракционных картин. Относительная погрешность определения интенсивности обычно не превышала $\pm 3\%$. Методика определения постоянной прибора $2L\lambda$ (L — расстояние от области дифракции до регистрирующего устройства; λ — длина электронной волны), а также инструментальной ширины дифракционных максимумов описаны в [22]. Указанные величины необходимы для определения параметра решетки и характеристического размера кластеров.

Для нахождения величины среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия использовали зависимость температурного множителя, ин-

тенсивности дифрагированных лучей, $\exp(-2M)$, от угла дифракции θ .

В случае ГЦК решетки

$$M = 8\pi\lambda^{-2} \langle u^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{3},$$

где $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат полного смещения атома из положения равновесия [23].

Таким образом, интегральную интенсивность дифрагированных лучей, отраженных системой плоскостей $\{hkl\}$, можно записать в виде

$$I_{hkl} = I_0 A_{hkl} \exp\left(-\frac{16\pi^2 \sin^2 \theta \langle u^2 \rangle}{\lambda^2 3}\right) \quad (1)$$

или

$$I_{hkl} = I_0 A_{hkl} \exp\left(-\frac{S_{hkl}^2 \langle u^2 \rangle}{3}\right), \quad (2)$$

где $S_{hkl} = 4\pi\lambda^{-1} \sin \theta$ — вектор дифракции; A_{hkl} — произведение всех постоянных множителей интенсивности (для данной системы отражающих плоскостей) за исключением температурного; I_0 — интенсивность первичного пучка электронов. Поскольку I_0 может заметно изменяться от опыта к опыту, целесообразно нормировать интенсивность дифракционных максимумов на один из хорошо выделяющихся пиков. Одним из таких пиков в случае ГЦК структуры является дифракционный максимум (220). Таким образом, в дальнейшем для определения величины $\langle u^2 \rangle$ использовалось соотношение

$$\ln\left(\frac{I_{hkl} A_{220}}{I_{220} A_{hkl}}\right) = \frac{\langle u^2 \rangle}{3} (S_{220}^2 - S_{hkl}^2), \quad (3)$$

устанавливающее связь между логарифмом нормированной интенсивности дифракционного максимума и разностью квадратов векторов дифракции. Графики, иллюстрирующие зависимость логарифма нормированной интенсивности дифракционных максимумов для аргона и криптона от разности квадратов векторов дифракции, представлены на рис. 1 и 2. Построение подобных графиков осуществлено для кластеров разного размера, однако здесь, с целью упрощения рисунков, представлено лишь три из них.

Как видно на рис. 1 и 2, угол наклона экспериментальных прямых увеличивается при уменьшении среднего размера кластеров. Поскольку тангенс угла наклона пропорционален среднему квадрату атомной амплитуды (3), то наблюдающаяся закономерность свидетельствует об увеличении $\langle u^2 \rangle$ при уменьшении размеров кластера. Размерная зависимость среднеквадратичных смещений атомов пред-

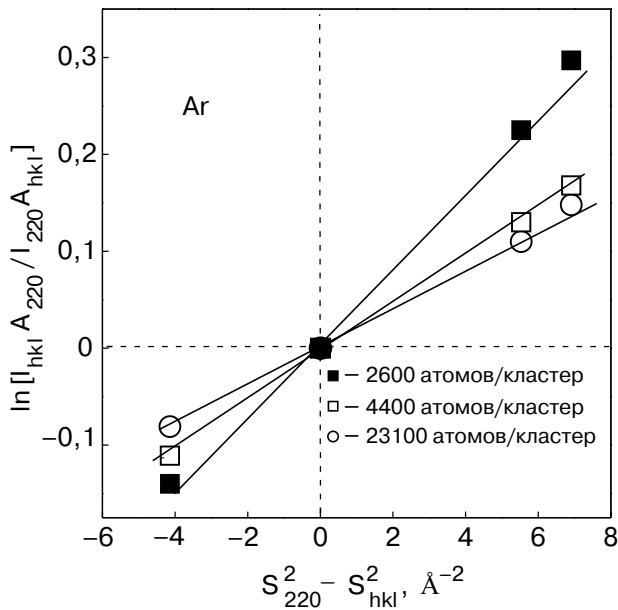


Рис. 1. Зависимость логарифма нормированной интенсивности дифракционных максимумов кластеров Ar размером 2600, 4400, 23100 атомов/кластер от разности квадратов векторов дифракции $S_{220}^2 - S_{hkl}^2, \text{Å}^{-2}$. Для построения графиков использованы отражения (111), (200), (220) и (311).

ставлена кривой 1 на рис. 3 и 4 для кластеров аргона и криптона соответственно. На этих графиках по оси абсцисс отложена величина, обратная корню кубическому из среднего размера кластеров, а по оси

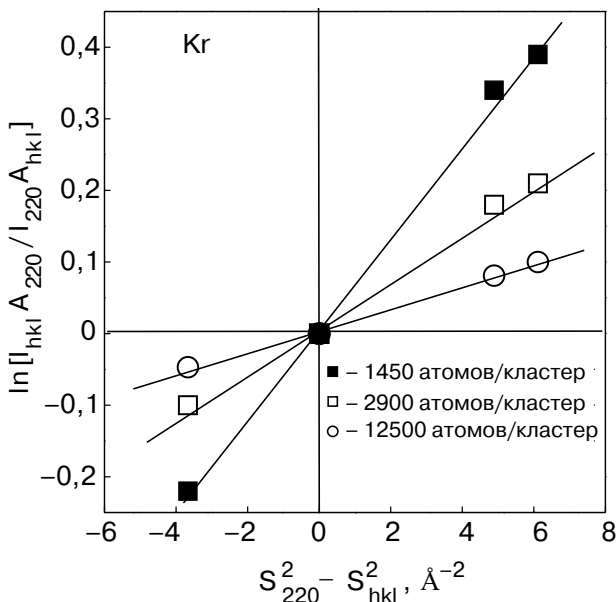


Рис. 2. Зависимость логарифма нормированной интенсивности дифракционных максимумов кластеров Kr размером 1450, 2900, 12500 атомов/кластер от разности квадратов векторов дифракции $S_{220}^2 - S_{hkl}^2, \text{Å}^{-2}$. Для построения графиков использованы отражения (111), (200), (220) и (311).

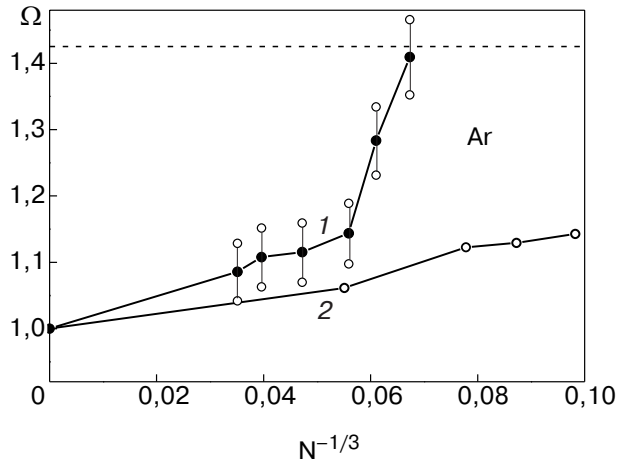


Рис. 3. Эволюция величины Ω — отношения среднеквадратичных амплитуд атомных колебаний, усредненных по всем направлениям и всем возможным позициям атомов в кластере, к среднеквадратичной амплитуде массивного образца при изменении размеров свободного кластера Ar: экспериментальный результат (1); теоретический расчет для правильного кластера (2); $\Omega_m \approx 1,4252$ (штриховая линия); число атомов в кластере N ; $T_{Ar} = (37 \pm 4) \text{ K}$.

ординат — величина Ω : среднеквадратичная амплитуда $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$, нормированная на среднеквадратичное смещение атомов в объеме $\sqrt{\langle u^2 \rangle_v}$.

В соответствии с рентгеновскими данными в вычислениях использованы значения дебаевских температур $\Theta_D^{Ar} = 93,3 \text{ K}$ и $\Theta_D^{Kr} = 71,9 \text{ K}$ для аргона и криптона. Температуры кластеров, определявшиеся по указанному в начале этого раздела методу, оказались равными: $T_{Ar} = (37 \pm 4) \text{ K}$ и $T_{Kr} = (55 \pm 4) \text{ K}$. Полученные из эксперимента значения нормированных среднеквадратичных амплитуд на рис. 3 и 4 обозначены кружками. В случае крупных кластеров экспериментальные значения $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ достаточно хорошо ложатся на прямые линии, соответствующие увеличению долевого вклада поверхности (см. [17]). Из этого следует, что увеличение среднего квадрата атомной амплитуды при уменьшении числа атомов в кластере (для кластеров с $N \gtrsim 4 \cdot 10^3$ атомов/кластер) обусловлено, главным образом, возрастанием относительного числа поверхностных атомов. Однако дальнейшее уменьшение размера кластеров ($N \lesssim 3 \cdot 10^3$ атомов/кластер) вызывает весьма быстрый рост $\langle u \rangle^2$, который нельзя объяснить одним только увеличением долевого вклада поверхности. По-видимому, в этом случае начинают действовать и другие факторы, эффективность которых следует проанализировать. На этих же рисунках приведены (кривые 2) результаты теоретического расчета (на микроскопическом уровне) среднеквадратичных

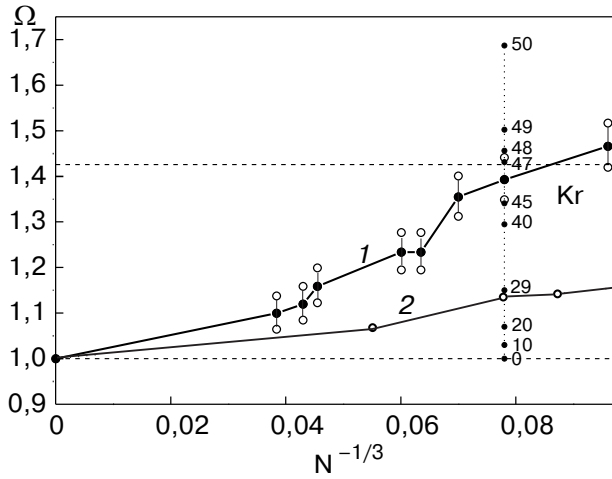


Рис. 4. Эволюция величины Ω при изменении размеров свободного кластера Kr: экспериментальный результат (1); теоретический расчет для *правильного* кластера (2); $\Omega_m \approx 1,4258$ (штриховая линия); число атомов в кластере N ; $T_{Ar} = (55 \pm 4)$ К.

амплитуд колебаний атомов в кластерах различных размеров. Изложению метода и результатов расчета, а также детальному сопоставлению теории с экспериментом посвящен следующий раздел.

3. Атомная динамика свободных микрокластеров

Рассмотрим температурные зависимости относительных среднеквадратичных амплитуд \mathcal{U}_i , т.е. величин

$$\mathcal{U}_i(\mathbf{r}, T) \equiv \frac{\langle |u_i|(T, \mathbf{r}) \rangle}{a} = \frac{\sqrt{\langle u_i^2(\mathbf{r}, T) \rangle}}{a} \quad (4)$$

для кристаллов Ag, Kr и Xe как неограниченных, так и ограниченных одной или несколькими плоскими поверхностями. Данные кристаллы рассматриваются как ГЦК кристаллические решетки с центральным взаимодействием между ближайшими соседями. В формуле (4) величина a — равновесное межатомное расстояние в кристалле (которое в ГЦК решетке в $\sqrt{2}$ раз меньше длины ребра куба l). Функция $\langle u_i^2(\mathbf{r}, T) \rangle$ — температурная зависимость среднеквадратичного смещения атома с радиус-вектором \mathbf{r} в кристаллографическом направлении i^* определяется как (см., например, [13,24])

$$\langle u_i^2(\mathbf{r}, T) \rangle = \frac{\hbar}{2m(\mathbf{r})} \int_0^\infty \frac{\rho_i(\epsilon, \mathbf{r})}{\sqrt{\epsilon}} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\sqrt{\epsilon}}{2kT} \right) d\epsilon. \quad (5)$$

Здесь $m(\mathbf{r})$ — масса атома с радиус-вектором \mathbf{r} ; переменная интегрирования ϵ — квадрат частоты нормального колебания; \hbar и k — соответственно постоянные Планка и Больцмана; функция $\rho_i(\epsilon, \mathbf{r})$ — спектральная плотность, характеризующая распределение по частотам колебаний в кристаллографическом направлении i атома с радиус-вектором \mathbf{r} . Эта функция в общем случае, когда частотный спектр атома состоит из области непрерывного спектра \mathcal{D} (вообще говоря многосвязной) и набора дискретных уровней за ее пределами, может быть представлена в виде (см., например [13,24–26])

$$\rho_i(\epsilon, \mathbf{r}) = \pi^{-1} \operatorname{Im} \mathcal{G}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon) + \sum_d \operatorname{res}_{\epsilon=\epsilon_d} \mathcal{G}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_d), \quad (6)$$

где $\mathcal{G}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon)$ — гриновский тензор системы (по совпадающим индексам в (6) суммирование не предполагается). Условие отличия от нуля мнимой части функции Грина $\mathcal{G}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon)$ определяет область сплошного спектра \mathcal{D} , а дискретные уровни ϵ_d являются полюсами данной функции, которые могут лежать только вне \mathcal{D} . При $\epsilon \notin \mathcal{D}$ функция Грина является вещественной и кусочно-гладкой. Спектральная плотность нормирована на единицу, т.е.:

$$\int_0^\infty \rho_i(\epsilon) d\epsilon = 1. \quad (7)$$

Если кристаллическая решетка содержит один атом в элементарной ячейке, то область непрерывного спектра — это интервал $[0, \epsilon_{\max}]$. В рассматриваемом нами случае дискретных уровней за пределами этого интервала нет.

Верхней границе полосы непрерывного спектра кристалла ϵ_{\max} можно поставить в соответствие некоторую характеристическую температуру $\Theta_p \equiv \hbar\sqrt{\epsilon_{\max}}/k$, эта величина совпадает с температурой Дебая Θ_D при высоких температурах и равна $0,95\text{--}0,96 \Theta_D$ при низких. Тогда выражение (5) можно представить в виде

$$\langle u_i^2(\mathbf{r}, T) \rangle = (\mathcal{A}_a a)^2 \mathcal{I}_i \left(\frac{T}{\Theta_p}, \mathbf{r} \right), \quad (8)$$

где $\mathcal{I}_i(z, \mathbf{r})$ — не зависящий в нашем случае от параметров конкретного вещества интеграл,

$$\mathcal{I}_i(z, \mathbf{r}) = \int_0^1 \frac{\rho_i(x, \mathbf{r})}{\sqrt{x}} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\sqrt{x}}{2z} \right) dx \quad (9)$$

* Температурная зависимость введенной в предыдущем разделе величины $\langle u \rangle^2$ получается при усреднении $\langle u^2(\mathbf{r}, T) \rangle$ по всем позициям \mathbf{r} и направлениям смещения i .

($\varepsilon \equiv \varepsilon_{\max} x$), а все характеристики конкретного вещества описываются константой

$$\mathcal{A}_\alpha \equiv \frac{\hbar}{a_\alpha \sqrt{2km_\alpha \Theta_P^{(\alpha)}}}$$

(индекс α нумерует вещество). Необходимые нам основные характеристики кристаллических решеток Ar, Kr и Xe [27,28] приведены в таблице.

Таблица

Физические характеристики Ar, Kr и Xe

α	μ , а.е.м.	T_m , К	Θ_D , К	$l = a\sqrt{2}$, Å	\mathcal{A}	\mathcal{U}_m
Ar	39,948	83,806	93,3	5,40	$2,1545 \cdot 10^{-2}$	$5,3614 \cdot 10^{-2}$
Kr	83,80	115,76	71,9	5,59	$1,6369 \cdot 10^{-2}$	$5,3908 \cdot 10^{-2}$
Xe	131,30	161,39	64,0	6,20	$1,2497 \cdot 10^{-2}$	$5,1274 \cdot 10^{-2}$

Вычисление спектральных плотностей (6) и интегралов (9) проведены в технике \mathcal{J} -матриц [13,14] с использованием аппарата цепных дробей [15,16].

В интервале от нуля до температуры плавления на рис. 5 представлены температурные зависимости величины \mathcal{U} для неограниченных кристаллов Ar, Kr и Xe. Среднеквадратичные амплитуды в случае неограниченной идеальной решетки одинаковы для всех направлений и всех атомов одного и того же кристалла, а для разных кристаллов отличаются прединтегральными множителями \mathcal{A}_α . Отметим, что при температуре плавления T_m значения величины \mathcal{U} для всех трех кристаллов отличаются мало. Эти значения $\mathcal{U}_m = \mathcal{U}(T_m)$ также приведены в таблице.

Традиционно отношение величин $\mathcal{U}_i(\mathbf{r}, T)$ к \mathcal{U}_m служит критерием устойчивости кристаллической решетки или атомов, находящихся, например, на границах образца (поверхности, ребрах, вершинах).

Температурные зависимости $\mathcal{U}_i(\mathbf{r}, T)$ для всех вышеперечисленных типов граничных атомов представлены на рис. 6. На этом и последующих рисунках на левой оси ординат приведена шкала для криптона, а на правой — для аргона (отношение между ценой деления на шкалах равно отношению величин \mathcal{A}_α — см. таблицу). Кривая S_n соответствует смещению в направлении, нормальном к плотноупакованной плоской поверхности (111). Первый момент соответствующей спектральной плотности (квадрат соответствующей эйнштейновской частоты)** равен $\langle \varepsilon \rangle_n^{(S)} = \varepsilon_{\max} / 4$. Кривая S_τ соответствует смещению в направлении вдоль этой плоскости. Для такого смещения $\langle \varepsilon \rangle_\tau^{(S)} = \varepsilon_{\max} / 2$, как и для объемного атома V , поэтому кривая S_τ лежит заметно ниже кривой S_n .

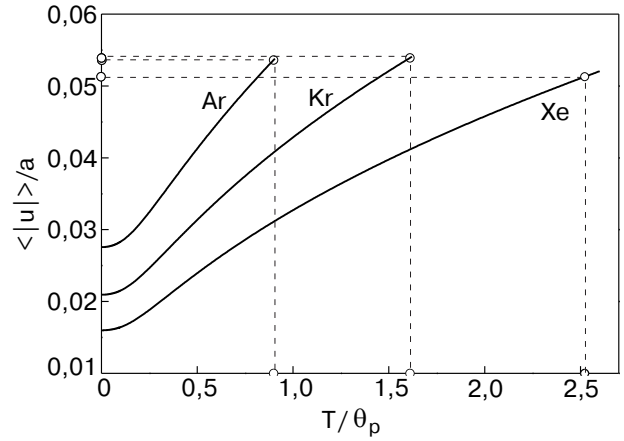


Рис. 5. Температурные зависимости величин $\mathcal{U} = \langle |u|^2 \rangle / a \equiv \sqrt{\langle u^2 \rangle} / a$.

Кривые AC соответствуют вершине куба, а кривые AP — вершине пирамиды, образованной пересечением плотноупакованных плоскостей (четыре такие плоскости пересекаются в одной точке). Кривые AC_n и AP_n , соответствующие нормальным смещениям вершинных атомов, т.е. смещениям атомов вершин типа AC в направлении $[111]$ и атомов вершин типа AP в направлении $[100]$, практически совпадают и обозначены одним символом A_n . Для нор-

мальных смещений вершинных атомов, т.е. смещениям атомов вершин типа AC в направлении $[111]$ и атомов вершин типа AP в направлении $[100]$, практически совпадают и обозначены одним символом A_n . Для нор-

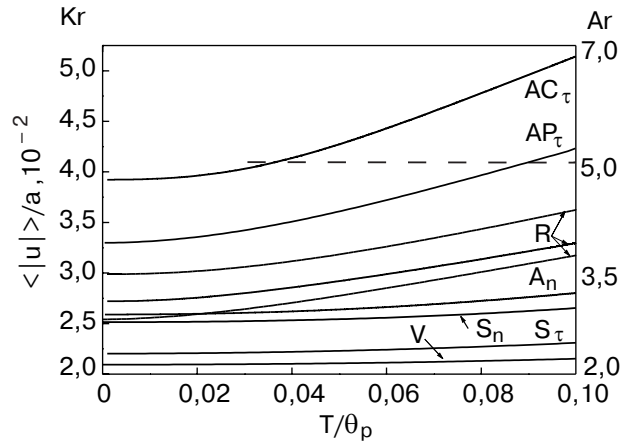


Рис. 6. Температурные зависимости величин $\mathcal{U} = \langle |u|^2 \rangle / a$ для объемных (V), поверхностных (S), реберных (R) и вершинных (A) атомов. AC — соответствует вершине куба, AP — вершине октаэдра, индексы τ и n отвечают тангенциальным и нормальным смещениям вершинных атомов.

* В сжатом виде описание этого метода можно найти в [29] или Приложении к [30].

** Данная величина равна первому диагональному элементу соответствующей \mathcal{J} -матрицы [13,14].

мальных смещений вершинных атомов обоих рассмотренных здесь типов как и для S_n квадрат эйнштейновской частоты $\langle \varepsilon \rangle_n^{(AP)} = \langle \varepsilon \rangle_n^{(AC)} = \langle \varepsilon \rangle_n^{(S)} = \varepsilon_{\max}/4$. Поэтому кривая A_n лежит вблизи кривой S_n (немногим выше нее).

Кривые AC_τ и AP_τ , соответствующие смещениям вершинных атомов в направлениях, перпендикулярных AC_n и AP_n , заметно отличаются друг от друга: кривая AC_τ , соответствующая смещениям, для которых квадрат эйнштейновской частоты $\langle \varepsilon \rangle_\tau^{(AC)} = \varepsilon_{\max}/16$, лежит существенно выше кривой AP_τ , которая соответствует смещениям, порождающим спектральную плотность с первым моментом $\langle \varepsilon \rangle_\tau^{(AP)} = \varepsilon_{\max}/8$. Среднеквадратичные амплитуды смещений атомов AC уже при низких температурах оказываются $\sim \mathcal{U}_m$ (для Ag они превышают \mathcal{U}_m , обозначенную на рис. 6 штриховой линией, уже при $T \lesssim 0,04 \Theta_D$). Это свидетельствует о том, что положение атомов на вершинах такого типа является неустойчивым. При этом из-за сравнительно небольших значений амплитуд колебаний данных атомов в нормальном направлении, наиболее вероятным будет не отрыв этих атомов от монолитного образца, а их переход на какую-либо соседнюю позицию — вершины типа AC будут сглаживаться. Устойчивость атомов на вершинах типа AP несколько выше, но также невелика, особенно для аргона.

Кривые R соответствуют смещениям реберных атомов. Для них величина $\langle \varepsilon \rangle$ может принимать значения от $\varepsilon_{\max}/8$ до $(7/16) \varepsilon_{\max}$ в зависимости от направления смещения и от того, пересечением каких плоскостей образовано данное ребро. Соответствующие значения \mathcal{U} лежат между значениями среднеквадратичных амплитуд поверхностных и вершинных атомов.

3.1. Устойчивость атомов правильных свободных кластеров

Назовем *правильным* свободный кластер, образованный полным заполнением нескольких координационных сфер. Рассмотрим эволюцию при изменении числа этих координационных сфер n температурных зависимостей среднеквадратичных амплитуд колебаний вдоль разных кристаллографических направлений i атомов, находящихся в различных позициях такого правильного кластера, т.е. величин $\mathcal{U}_i(\mathbf{r}, T)$.

Так как число атомов кластера конечно, то его колебательный спектр дискретен, и вычисление температурных зависимостей $\mathcal{U}_i(\mathbf{r}, T)$ с помощью аналитической аппроксимации спектральной плотности становится невозможным. Дальнейшие расчеты проведены так называемым *квадратурным способом* в методе \mathcal{J} -матриц [13,14]. Как было показано, на-

пример в [31], сходимость с ростом ранга \mathcal{J} -матрицы среднеквадратичных смещений, вычисленных данным способом, очень быстрая, и полученные таким способом результаты уже при ранге \mathcal{J} -матрицы $\mathcal{N} \geq 10$ являются достаточно точными. Среди собственных частот колебаний атомов свободного кластера имеются нулевые частоты, которые соответствуют его перемещениям и вращениям как целого. Квадратурный способ позволяет достаточно точно выделять такие перемещения для кластера с $n \leq \mathcal{N}$ (где \mathcal{N} — ранг вычисленной \mathcal{J} -матрицы). Наши компьютерные и программные возможности позволили вычислить для рассмотренных систем \mathcal{J} -матрицы ранга $\mathcal{N} = 40$, поэтому мы ограничились рассмотрением кластеров с $5 \leq n \leq 50-100$ (как показано в [33], более мелкие кластеры не имеют кристаллической структуры).

С точки зрения изучения устойчивости кластера наибольший интерес представляют среднеквадратичные амплитуды атомов наименее устойчивой (т.е. колеблющейся с наибольшими амплитудами) поверхностной координационной сферы Σ_n . Эти амплитуды обозначим $\mathcal{U}_i^{\Sigma_n}(T) = \mathcal{U}_i(\mathbf{r}, T)|_{\mathbf{r} \in \Sigma_n}$. Зависимость данных величин от n будет немонотонной, так как на поверхности будут оказываться атомы различных типов.

1. Поверхностные атомы (P - S -тип), где $n = 5, 7, 10, \dots$ и т. д. Смещениям такого типа соответствуют квадраты эйнштейновских частот:

- для нормальных смещений $\langle \varepsilon \rangle_n = \varepsilon_{\max}/4$;
- для тангенциальных (вдоль направления плоскости, касательной к поверхности кластера) смещений $\varepsilon_{\max}/4 \leq \langle \varepsilon \rangle_\tau \leq \varepsilon_{\max}/2$.

2. Реберные атомы (R -тип), где $n = 8, 9, 16, 25$:

- $\langle \varepsilon \rangle_n = \varepsilon_{\max}/4$;
- $\langle \varepsilon \rangle_\tau = \varepsilon_{\max}/8$.

3. Вершинные атомы (A -тип), где $n = 6m^2$ (m — целое число):

- $\langle \varepsilon \rangle_n = \varepsilon_{\max}/4$;
- $\langle \varepsilon \rangle_\tau = \varepsilon_{\max}/16$.

Соответствующие кривые для нормальных и тангенциальных атомных смещений приведены на рис. 7 и 8.

Среднеквадратичные амплитуды нормальных поверхности атомных смещений (рис. 7) лежат вблизи кривой S_n предыдущего рисунка (перенесенной на данный рисунок и изображенной длинными штрихами). При этом только среднеквадратичные амплитуды атомов A -типа ($n = 6, 24, 54$) и некоторых атомов R -типа в предельно низкотемпературной области лежат немного выше кривой S_n , поэтому вероятность отрыва атома от свободного кластера, вооб-

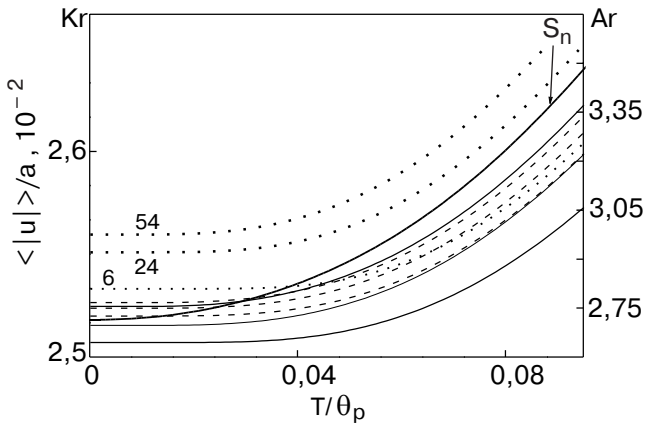


Рис. 7. Температурные зависимости относительных среднеквадратичных амплитуд колебаний поверхностных атомов *правильных* кластеров различных размеров в нормальном направлении. А-атомы, $n = 6, 24, 54$ (···); R-атомы, $n = 9, 16, 25$ (---); P-S-атомы, $n = 5, 15, 25$ (—).

ще говоря, не выше, чем от свободной поверхности типа (111).

При увеличении размера кластера величины $\mathcal{U}_n^{(\Sigma_n)}(T)$ возрастают и соответствующие кривые стремятся к кривой S_n снизу (кроме зависимостей, соответствующих атомам А-типа, лежащих несколько выше S_n , но и эти зависимости заметно растут при увеличении n). Такая эволюция температурных зависимостей $\mathcal{U}_n^{(\Sigma_n)}(T)$ обусловлена, главным образом, возрастанием вклада энергии отдачи в полную энергию свободного кластера при уменьшении его размера, т.е. кинетической энергии смещения атома как целого. Кроме того, понижению величины $\mathcal{U}_n^{(\Sigma_n)}(T)$ при уменьшении n величины способствуют, но в гораздо меньшей степени, рост кривизны поверхности. При увеличении кривизны возрастают

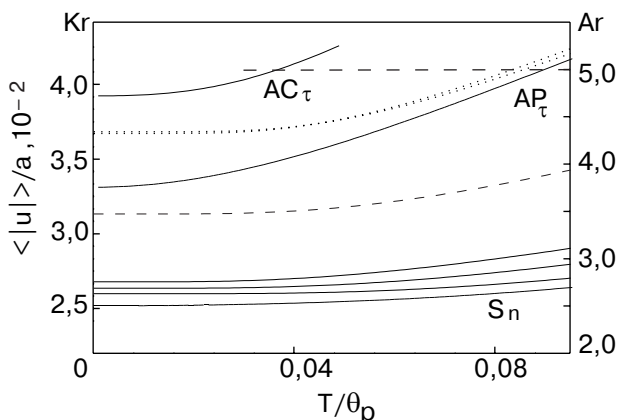


Рис. 8. Температурные зависимости относительных среднеквадратичных амплитуд колебаний поверхностных атомов *правильных* кластеров различных размеров в направлениях, касательных поверхности. А-атомы, $n = 6, 24, 54$ (···); R-атомы, $n = 9, 16, 25$ (---); P-S-атомы, $n = 5, 15, 25$ (—).

разности проекций соседних поверхностных атомов на направление нормали, а значит, несколько увеличивается нормальная компонента возвращающей силы, действующая на поверхностный атом со стороны соседних поверхностных атомов. Однако в рассматриваемом нами диапазоне значений n данное возрастание незначительно.

Среднеквадратичные амплитуды тангенциальных смещений поверхностных атомов (рис. 8) в среднем существенно выше, чем нормальных (это согласуется с результатами расчетов среднеквадратичных смещений атомов, адсорбированных на плоской поверхности кристалла [32]). Особенно высокие значения $\mathcal{U}_\tau^{(\Sigma_n)}(T)$ для атомов А-типа. Соответствующие кривые лежат между кривыми AP_τ и AC_τ (рис. 6, эти кривые, равно как и кривая S_n , изображены на рис. 8 длинными штрихами). Заметим, что для атомов А и R-типов величины $\mathcal{U}_\tau^{(\Sigma_n)}(T)$ практически не зависят от размеров кластера. Для атомов P-S-типа с ростом размеров кластера среднеквадратичные амплитуды медленно убывают, демонстрируя некоторую немонотонность при небольших изменениях n . При $n \rightarrow \infty$ эти кривые стремятся к S_τ (рис. 6) сверху.

Аномально высокие ($\sim \mathcal{U}_m$) значения среднеквадратичных амплитуд $\mathcal{U}_\tau^{(\Sigma_n)}(T)$ для атомов А-типа свидетельствуют о неустойчивости координационных сфер с $n = 6, 24, 54, \dots, 6m^2$. При этом атомы не должны отрываться от поверхности свободного кластера, так как величины $\mathcal{U}_n^{(\Sigma_n)}(T)$ этих атомов невелики (рис. 7), а будут перемещаться вдоль его поверхности и локализоваться в точках, где их $\langle \epsilon \rangle_\tau$ будет выше (значение этой величины для атомов А-типа — одна шестнадцатая ϵ_{\max} , является ее минимальным возможным значением), а среднеквадратичная амплитуда, следовательно, ниже. Однако эти точки уже не будут соответствовать заполнению координационных сфер в *правильном* свободном кластере. В частности, такое неправильное заполнение координационных сфер обуславливает формирование двойников и локальных зародышей фаз с ГПУ кристаллической структурой, что проявляется в особенностях дифракционных картин [33] и [34]. Сохранения ГЦК структуры с большей вероятностью следует ожидать при росте свободных кластеров в виде набора октаэдров, образованных пересечением плотноупакованных плоскостей ГЦК решетки, так как кривая AP_τ лежит заметно ниже кривой AC_τ (рис. 6).

3.2. Зависимость средних амплитуд полного смещения атомов кластера от его размеров

Рост вклада энергии отдачи в его полную энергию при уменьшении размеров кластера наиболее

отчетливо проявляется в эволюции среднеквадратичных амплитуд центральных атомов кластеров $\mathcal{U}(0, T) \equiv \mathcal{U}(\mathbf{r}, T)|_{\mathbf{r}=0}$ (данная величина изотропна и от i не зависит). Набор температурных зависимостей $\mathcal{U}(0, T)$ представлен на рис. 9. Видно, что все эти зависимости лежат ниже величины $\mathcal{U}(T)$ — среднеквадратичной амплитуды атома безграничного ГЦК кристалла (кривая V на рис. 6, которую мы перенесли на данный рисунок) и при росте n стремятся к этой кривой снизу. Несколько повышенное значение величины $\mathcal{U}(0, T)$ при $n = 6$ обусловлено общей «рыхлостью» такого кластера с неустойчивой поверхностью, вклад которой во все характеристики столь малого кластера весьма значителен.

Температура плавления кластера может быть оценена из соотношения

$$\langle \mathcal{U} \rangle(T) \sim \mathcal{U}_m,$$

где $\langle \mathcal{U} \rangle(T) = a^{-1} \sqrt{\langle u^2 \rangle}$ — средняя амплитуда полного смещения атомов кластера, т.е. среднеквадратичная амплитуда $\mathcal{U}_i(\mathbf{r}, T)$, усредненная по всем направлениям атомных смещений и всем позициям атома в кластере \mathbf{r} . Эволюция данных величин при изменении размеров кластера приведена на рис. 10. Видно, что значение этих величин заметно возрастает при уменьшении размеров кластера, т.е. увеличение среднеквадратичных амплитуд за счет возрастания вклада граничных атомов разных типов превосходит уменьшение этих величин за счет роста вклада энергии отдачи. Аномально большое значение $\langle \mathcal{U} \rangle(T)$ при $n = 6$ связано, как и аномально большое значение $\mathcal{U}(0, T)$ у этого же кластера, с относительно большим числом атомов A -типа. Такой кластер не реализуется как *правильный*. Заметим, что при $n = 24$ величина $\langle \mathcal{U} \rangle(T)$ лишь незначительно больше, чем при $n = 25$, так как этот кластер состоит из 683 атомов, из которых только 8 атомов от-

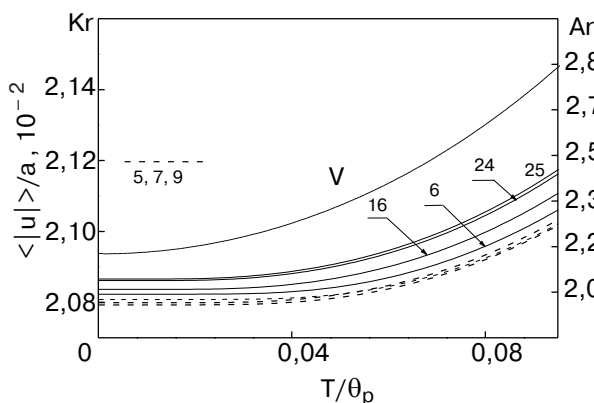


Рис. 9. Температурные зависимости относительных среднеквадратичных амплитуд колебаний центральных атомов *правильных* свободных кластеров различных размеров.

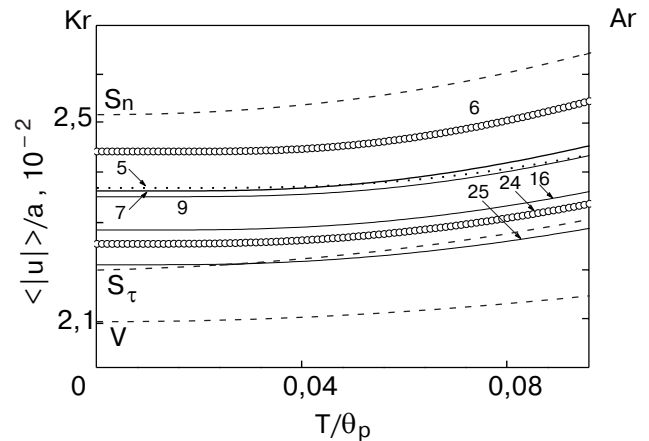


Рис. 10. Эволюция температурных зависимостей относительных среднеквадратичных амплитуд атомных колебаний, усредненных по всем направлениям и всем возможным позициям атомов, при изменении размеров *правильного* свободного кластера.

носятся к A -типу, в то время как кластер с $n = 6$ также имеет 8 атомов A -типа, но состоит только из 87 атомов.

Для кластеров всех рассмотренных размеров величины $\langle \mathcal{U} \rangle(T)$ лежат между кривыми S_τ и S_n , т.е. для таких кластеров рост среднеквадратичных амплитуд (а следовательно, например, понижение температуры плавления) существенно больше, чем это следовало бы просто из возрастания вклада поверхности. Еще раз подчеркнем, что этот факт обусловлен как вкладом реберных и вершинных атомов, так и конечным радиусом релаксации амплитуд атомных колебаний от граничных к глубинным (амплитуды колебаний атомов, находящихся вблизи границ, еще заметно превышают амплитуды колебаний глубинных атомов).

На рис. 3 и 4 (кривые 2) представлены результаты теоретического расчета среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов *правильных* кластеров того же размера (числа атомов), что и в эксперименте; кривые 2 так же, как и экспериментальные кривые 1 отклоняются вверх от прямых линий, соответствующих росту среднеквадратичных амплитуд за счет простого увеличения вклада поверхности.

Вместе с тем экспериментальные кривые проходят заметно выше теоретических (величина отклонения 20%). Для объяснения такого поведения прежде всего следует отметить огромную неоднородность амплитуд колебаний атомов кластера. На рис. 4 представлены значения величин Ω_n — отношений среднеквадратичных амплитуд колебаний атомов различных координационных сфер *правильного* кластера, состоящего из 50-ти таких полностью заполненных сфер ($N = 2123$; $N^{-1/3} \approx 0,0778$), к среднеквадратичной амплитуде колебаний атома

массивного образца при той же температуре. Отношение $\Omega_{50} / \Omega_0 \approx 1,8$. Таким образом, отклонение формы кластера от *правильной*, приводящее к возрастанию удельного вклада поверхностных или близких к поверхности атомов (у *правильного* кластера такой удельный вклад для фиксированного размера минимален), вполне может объяснить имеющееся различие экспериментальных и теоретических значений Ω .

Кроме того, температуры, при которых измеряли среднеквадратичные амплитуды, представленные на рис. 3 и 4, достаточно высоки и составляют $\approx 0,442$ температуры плавления для аргона и $\approx 0,475$ для криптона. Поэтому величины Ω_n при $n \geq 47$ превышают (и некоторые довольно сильно) штриховую линию, соответствующую величине Ω_m , определенную на основании данных таблицы и рис. 5 (для Ag $\Omega_m \approx 1,4252$; для Kr $\Omega_m \approx 1,4258$). Отсюда можно предположить, что поверхность данного кластера уже не находится, вообще говоря, в кристаллическом состоянии. Это может вызвать как ослабление межатомного взаимодействия, а следовательно, возрастание амплитуд колебаний атомов (не только близких к поверхности), так и дополнительное рассеяние электронов и понижение соответствующих максимумов, трактуемое в эксперименте как добавочное возрастание амплитуды. В пользу предположения о таком дополнительном рассеянии электронов говорит, в частности, факт экспериментальной регистрации у свободного кластера величин Ω , превышающих Ω_m (рис. 4).

4. Выводы

Существует полное качественное и более чем удовлетворительное количественное согласие экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов, проведенных на микроскопическом уровне, для модели *правильного* кластера. Полученная в результате таких расчетов сильная неоднородность среднеквадратичных амплитуд позволяет вполне адекватно объяснить не только основные результаты эксперимента, но и имеющиеся расхождения теоретических и экспериментальных кривых, обусловленные сложностью самого объекта исследования. Достижение практически полного количественного согласия возможно при учете формы свободных кластеров, реально образующихся в сверхзвуковой струе.

Сопоставление теоретических и экспериментальных результатов позволяет сделать два существенных, на наш взгляд, вывода, определяющих основные отличительные особенности атомной динамики свободных кластеров и устойчивость их кристаллической структуры:

1. Зависимость величины среднеквадратичной амплитуды атомных колебаний, усредненной по всем атомным позициям и всем направлениям атомных смещений, от размеров кластера определяется возрастанием вкладов колеблющихся с большими амплитудами приграничных атомов *всех типов: вершин, ребер, поверхности* при уменьшении размеров кластера.

Обусловленный этой причиной рост величины $\langle \mathcal{U} \rangle$ существенно превышает вклад колебаний атомов, находящихся в глубине кластера. Амплитуды колебаний таких атомов несколько меньше амплитуд колебаний атомов в массивных образцах из-за энергии отдачи – кинетической энергии перемещения кластера как целого. При уменьшении размеров кластера эти амплитуды снижаются, так как вклад энергии отдачи растет.

В результате для кластеров, состоящих из менее чем $N \sim 10^3$ атомов, при уменьшении размера кластера величина $\langle \mathcal{U} \rangle$, определяющая устойчивость кристаллической структуры кластера (в частности, температуру его плавления), возрастает значительно быстрее, чем это должно следовать просто из роста удельного вклада поверхности.

2. Кристаллическая структура свободного кластера, как правило, содержит дефекты упаковки типа двойников (зародышей ГПУ фазы). Причиной их возникновения может служить неустойчивость (аномально большие амплитуды колебаний) атомов вершинных координационных сфер.

Более устойчивыми будут вершинные атомы у свободных кластеров, имеющих октаэдрическое строение, т.е. ограниченных пересекающимися плотно упакованными плоскостями ГЦК структуры. Поэтому образование зародышей ГПУ фазы в таких кластерах менее вероятно.

Авторы благодарны В.Н. Самоварову за плодотворное обсуждение результатов и А.Г. Данильченко за помощь в эксперименте.

Настоящая работа подготовлена и выполнена в рамках темы ОФА НАН Украины «Квантовые эффекты в криокристаллах». Авторы с удовольствием посвящают настоящую работу академику В.Г. Манжелию, с именем которого неразрывно связаны и само зарождение исследований в этой области, и успешное развитие физики криокристаллов в настоящее время.

1. М.А. Васильев, *Структура и динамика поверхности переходных металлов*, Наукова думка, Киев (1988).
2. Ю.И. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, Москва (1982).
3. K.F. Peters, J.B. Cohen, and Yip-Wap Chung, *Phys. Rev.* **B57**, 1340 (1998).

4. S.A. Gorban', S.A. Nepijko, and V.M. Tomchuk, *Int. J. Electron.* **70**, 485 (1991).
5. F. Calvo, J.P.K. Doye, and D.J. Wales, *J. Chem. Phys.* **114**, 7312 (2001).
6. V.I. Kruglov and M.J. Collet, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 185302 (2001).
7. А.Я. Бланк, Л.В. Гаранина, Л.Г. Гречко, *ФНТ* **25**, 1067 (1999).
8. Ю.Н. Овчинников, *ЖЭТФ* **121**, 1384 (2002).
9. А.Г. Наумовец, *ФНТ* **20**, 1091 (1994).
10. С.И. Коваленко, Н.Н. Багров, *ФТТ* **11**, 2724 (1969).
11. S.I. Kovalenko, E.I. Indan, and A.A. Khudotyoplaya, *Phys. Status. Solidi.* **20**, 629 (1973).
12. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.Yu. Belov, *Phil. Mag. Lett.* **63**, 275 (1991).
13. В.И. Пересада, *Новый вычислительный метод в теории гармонических колебаний кристаллической решетки*, дисс. д-ра физ.-мат. наук, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1972).
14. В.И. Пересада, *Новый вычислительный метод в теории кристаллической решетки*, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968), с.172.
15. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975).
16. R. Haydock, *The Recursive Solution of the Shrodinger Equation*, in: *Solid State Physics* **35**, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York (1980), p.215.
17. В.В. Еременко, С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, *ФНТ* **29**, 469 (2003).
18. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
19. Е.А. Катрунова, А.П. Войтенко, Г.В. Добровольская, В.И. Яременко, Э.Т. Верховцева, *ПТЭ*, №3, 208 (1977).
20. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ металлов*, Металлургия, Москва (1970).
21. С.И. Коваленко, Н.Н. Багров, в кн.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, №11, (1971), с.44.
22. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
23. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов*, Физматгиз, Москва (1961).
24. Х. Бётгер, *Принципы динамической теории решетки*, Мир, Москва (1986).
25. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки (физическая механика кристалла)*, Вища школа, Харьков (1988).
26. А.М. Kosevich, *The Crystal Lattice (Phonons, Solitons, Dislocations)*, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin (1999).
27. А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелий, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский, *Криокристаллы*, Наукова думка, Киев (1983).
28. Yu.A. Freiman and V.G. Manzhelii, *Physics of Cryocrystals*, Woodbury, New York (1998).
29. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, M.A. Strzhemechny, and R.J. Hemley, *Physica* **B300**, 186 (2001).
30. И.А. Господарев, А.В. Гришаев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФТТ* **42**, 2153 (2000).
31. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *Исследование температурной зависимости среднеквадратичных смещений и среднеквадратичных скоростей идеальных и примесных атомов в анизотропных кристаллах*, в кн.: *Функциональный анализ и прикладная математика*, Наукова думка, Киев (1983), с. 173.
32. А.М. Kosevich, A. Mayer, S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, and E.S. Syркин, *Superlatt. Microstruct.* **27**, 7 (2000).
33. S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.T. Verkhovtseva, O.G. Danylchenko, and V.V. Eremenko, in: *CC'2002, Book of Abstracts*, Freising, Germany (2002).
34. B.W. van de Waal, G. Torchet, and M. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 57 (2000).

Atomic dynamics and problem of stability of structure of rare gas solid free clusters

E.T. Verkhovtseva, I.A. Gospodarev,
O.V. Gryshayev, S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin,
E.S. Syркин, and S.B. Feodosyev

The cluster size dependences of mean square amplitudes of atoms in free clusters of rare-gas solids were explored theoretically and experimentally. The free clusters were formed due to homogeneous nucleations in an adiabatically dilating supersound jet. The mean square amplitudes of atoms were measured by the electron diffraction technique. The theoretical calculations were carried out by the \mathcal{J} -matrix method. A series of distinctive features of the atomic dynamics of microclusters were observed, the features being essential for the character of creation of their crystal structure and the requirements of its stability to be defined. It is shown that for clusters consisting of less than $N \sim 10^3$ atoms, a decrease in the cluster size produces a much more faster increase in the mean square amplitudes compared to that occurred with increasing the specific contribution of the surface. Besides, it is found that the free cluster FCC-structure contains generally defects such as twins (HCP-phase nuclei). One of the reasons of the origin of such defects is instability (anomalously high vibration amplitudes) of atoms of the coordination spheres of so-cold «apex» type.