

Исследование поверхности кластеров ксенона по спектрам поляризационного тормозного излучения: псевдокристаллическое состояние

Е.В. Гнатченко, А.Н. Нечай, А.А. Ткаченко, В.Н. Самоваров

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

Статья поступила в редакцию 30 июля 2012 г., после переработки 18 сентября 2012 г.

Представлены результаты измерений полуширин контура поляризационного тормозного излучения в зависимости от числа атомов в свободных кластерах ксенона $W(N)$. Кластеры возбуждались электронами с энергиями 0,7 и 0,3 кэВ, которые преимущественно зондировали кор и поверхность кластеров соответственно. Оказалось, что зависимости $W(N)$ имеют совершенно разный характер для электронов с энергией 0,7 и 0,3 кэВ. На основе обсуждения этих различий сделан вывод о том, что кристаллический ГЦК кор кластеров в области размеров $N \approx 2000\text{--}8000$ атомов/кластер ($R \approx 30\text{--}50$ Å) покрыт некристаллической оболочкой. Рассмотрена природа этого слоя с точки зрения возможности образования стекольного и псевдокристаллического (ПСК) состояний. Впервые для кластеров инертных газов сделан вывод о существовании поверхностного ПСК состояния. В этом состоянии система структурно нестабильна и непрерывно флуктуирует между жидкой и твердотельной фазами.

Представлено результати вимірювань напівширин контура поляризаційного гальмового випромінювання в залежності від числа атомів у вільних кластерах ксенону $W(N)$. Для збудження кластерів використовувались електрони з енергіями 0,7 та 0,3 кеВ, які переважно зондували кор та поверхню кластерів відповідно. Виявлено, що залежності $W(N)$ мають істотно різний характер для електронів з енергією 0,7 та 0,3 кеВ. На основі обговорення цих відмінностей зроблено висновок про те, що кристалічний ГЦК кор кластерів в області розмірів $N \approx 2000\text{--}8000$ атомів/кластер ($R \approx 30\text{--}50$ Å) вкритий некристалічною оболонкою. Розглянуто природу цієї оболонки з точки зору утворення скляного і псевдокристалічного (ПСК) станів. Вперше для кластерів інертних газів зроблено висновок про існування поверхневого ПСК стану. У цьому стані система структурно нестабільна та безперервно флюктує між рідкою та твердотільною фазами.

PACS: **34.80.-i** Рассеяние электронов и позитронов;
78.70.-g Взаимодействие частиц и излучения с веществом;
78.67.Vf Нанокристаллы, наночастицы и нанокластеры.

Ключевые слова: псевдокристаллическое состояние, поляризационное тормозное излучение, кластер, ксенон.

1. Введение

Кластеры относятся к системам с конечным числом частиц и характеризуются большой долей поверхностных атомов. Даже в достаточно крупных атомарных металлических и леннард-джонсовских кластерах с радиусом $R = 40$ Å поверхностные атомы составляют приблизительно 10% от общего числа атомов. Как следствие, поверхностная подсистема оказывает заметное влияние на физико-химические свойства класте-

ров. При этом структура поверхностных слоев кластера может существенно отличаться от структуры его внутренних объемных слоев. Например, в [1] рассмотрена возможность замораживания на поверхности кластеров стекольного состояния при достижении больших скоростей охлаждения. В работе [2] расчетным методом прослежен нагрев леннард-джонсовского ГЦК кластера (200 атомов) и показано, что в определенной области температур кристаллический ГЦК кор сосуществует с некристаллической оболочкой, которая имеет

pdf-структуру с осью симметрии пятого порядка. Наибольшее число работ в этой области посвящено изучению поверхностного плавления кластеров, суть которого состоит в том, что при температурах ниже температуры плавления леннард-джонсовских и металлических кластеров их поверхностный слой может находиться в квазижидком (жидком) состоянии (эффект предплавления) [3–6]. Эксперименты по поверхностному плавлению в основном проводятся с металлическими кластерами. Для свободных от подложки металлических кластеров, которые получают методом конденсации паров металла в вакууме, специально разработан калориметрический метод определения их температуры и теплоты плавления [7], что позволяет обнаружить существование жидкого слоя на поверхности кластеров. Особый интерес вызывают работы по исследованию в металлических кластерах так называемого псевдокристаллического (ПСК) состояния [6,8–11]. Переход в ПСК состояние можно отнести к чисто кластерным эффектам, поскольку он реализуется в кластерах, радиус которых меньше некоторого критического R_c [10,11]. Поверхностный слой кластеров также может находиться в ПСК состоянии [11]. Система в ПСК состоянии структурно нестабильна и непрерывно флуктуирует между жидкой и твердотельной фазами. Подобное поведение имеет аналогию с динамическим сосуществованием фаз в небольших металлических и леннард-джонсовских кластерах с числом частиц примерно 100 и меньше, когда часть времени кластер является жидким, а остальное время проводит в твердотельном состоянии (см. [3,12] и ссылки в них).

Экспериментальные исследования поверхностного состояния кластеров инертных газов до настоящего времени не проводились. Целью данной работы является получение информации о структуре поверхностного слоя свободных от подложки кластеров ксенона. Кластеры получали методом адиабатического расширения газа через сверхзвуковое сопло в вакуум. Для изучения структуры свободных гомогенных и гетерогенных кластеров инертных атомов весьма широко используют метод дифракции быстрых электронов [13–15]. Электронография дает информацию о структуре, структурных переходах, концентрационном составе только кора кластеров и не позволяет исследовать их поверхностный слой. С другой стороны, применить к свободным кластерам инертных газов традиционные методы исследования поверхности массивных образцов очень сложно.

В настоящей работе впервые для диагностики структурного состояния поверхности и кора кластеров использовалась спектроскопия поляризационного тормозного излучения. Поляризационное тормозное излучение (ПТИ) возникает при взаимодействии электронов и других заряженных частиц с газовой или твердотельной мишенью вследствие осцилляций дипольного момента атома, наведенного переменным по-

лем налетающего электрона [16]. Экспериментальные доказательства существования ПТИ были получены в спектроскопических исследованиях при рассеянии электронов промежуточных энергий на атомных пучках ксенона [17]. Обычное тормозное излучение (ТИ) формируется по другому механизму и связано с излучением электрона, который тормозится в поле мишени. В отличие от спектра обычного ТИ, который является континуальным, спектр ПТИ имеет вид резонансного контура, расположенного в области ультрамягкого рентгена 60–200 эВ ($\lambda = 207\text{--}62 \text{ \AA}$) [16–18].

При возбуждении кластеров ксенона электронами с энергией 0,7 кэВ нами было показано [19], что полуширина контура ПТИ существенно уменьшается при переходе от икосаэдрических к кристаллическим кластерам, т.е. контур ПТИ может применяться для диагностики структурного состояния кластеров.

В данной работе использовались электроны не только с энергией 0,7 кэВ, но и низкоэнергетические электроны с энергией 0,3 кэВ, вклад которых в возбуждение поверхностных слоев кластера заметно больше. Оказалось, что зависимости полуширин контура ПТИ от числа атомов в кластере $W(N)$ имеют совершенно разный характер для электронов с энергией 0,3 и 0,7 кэВ. Обсуждение этих различий позволяет сделать вывод о том, что кристаллический ГЦК кор кластеров в области их размеров 2000–8000 атомов/кластер ($R \approx 30\text{--}50 \text{ \AA}$) покрыт некристаллической оболочкой. Можно полагать, что этот вывод является общим для кластеров инертных газов, которые получают методом адиабатического расширения газа в вакуум (за исключением He).

Рассмотрение природы некристаллической оболочки проведено для двух возможных поверхностных структур: стекольное состояние; псевдокристаллическое состояние. Показано, что в условиях нашего эксперимента достигнутые скорости охлаждения ($\approx 2 \cdot 10^7 \text{ K/c}$) жидких капель и «горячих» твердотельных кластеров недостаточны для замораживания на поверхности кристаллических кластеров стекольного состояния. Впервые для кластеров инертных газов предложена и обоснована другая возможность, когда поверхностная оболочка находится в ПСК состоянии, характерном именно для кластеров.

Кроме того, показано, что существенные различия в наблюдаемых зависимостях $W(N)$ для электронов с энергией 0,3 и 0,7 кэВ можно неплохо описать, рассчитывая полуширины контура ПТИ в рамках модельного подхода, развитого нами в [19]. Исследовалось влияние на полуширину контура ПТИ плотности среды ρ и параметра Онзагера η , задающего изменения поляризуемости атома при переносе его из вакуума в среду. Выяснилось, что зависимость $W(N)$ для кора кластеров контролируется увеличением параметра η при постоянном значении ρ . Для поверхности ситуация оказа-

лась обратной — зависимость $W(N)$ контролируется увеличением ρ при постоянном значении параметра η . Дополнительные теоретические исследования, например методами молекулярной динамики, могут установить взаимосвязь указанного поведения ρ и η с природой некристаллической оболочки, например с ПСК состоянием.

2. Эксперимент

Методика проведения экспериментов по изучению ПТИ при рассеянии электронов промежуточных энергий на атомарных и кластерных пучках подробно изложена в [18,19]. Остановимся на основных особенностях данного эксперимента.

Атомарные и кластерные пучки ксенона получали методом адиабатического расширения газа в вакуум через сверхзвуковое коническое сопло со следующими параметрами: полный угол раствора конуса $2\alpha = 9,5^\circ$, диаметр критического сечения 0,3 мм, отношение площадей выходного сечения сопла к критическому $S_{ex} = 59,3$. Уменьшая температуру газа на входе в сопло T_0 (450–180 К) и повышая его давление P_0 (0,3–1 атм), можно было переходить от атомарных пучков к кластерным, меняя при этом размер кластеров. Исследования проводились в ряду атомы–икосаэдрические кластеры–кристаллические кластеры с ГЦК структурой вплоть до размеров $N \approx 12000$ атомов/кластер ($R \approx 56 \text{ \AA}$). Среднее число атомов в кластере N определялось по известным соотношениям Хагены $N = \varphi(P_0, T_0)$, куда входят также геометрические параметры сопла (см., например, [20]). Ошибка определения N по этим соотношениям составляет $\pm 30\%$ для $N > 10^3$ атомов/кластер, а для меньших размеров — $\pm 50\%$. Возбуждение кластеров электронами проводилось на расстоянии 10 мм от среза сопла, где параметры кластеров являются стабильными. Температура кластеров ксенона T_{cl} в сверхзвуковых пучках по данным измерения параметра решетки методом дифракции электронов равна $79 \pm 8 \text{ К}$ [7,13].

Спектры в области 80–180 эВ регистрировались с разрешением не хуже 3 эВ спектрометром-монохроматором с использованием пропорционального счетчика.

Рассмотрим особенности энерговыделения (тормозной способности вещества) при взаимодействии электронов с твердым ксеноном. В общем случае для твердотельных материалов энерговыделение можно представить полиномом третьей степени [21]:

$$D(\text{эВ/нм}) = 0,6 \frac{E}{R(E)} + 6,21 \frac{E}{R(E)} \frac{x}{R(E)} - 12,4 \frac{E}{R(E)} \left(\frac{x}{R(E)} \right)^2 + 5,69 \frac{E}{R(E)} \left(\frac{x}{R(E)} \right)^3, \quad (1)$$

* По данным спектроскопии поверхностных экситонов в кластерах аргона с радиусами 50 Å и менее, толщина поверхностного слоя составляет 7–11 Å [24].

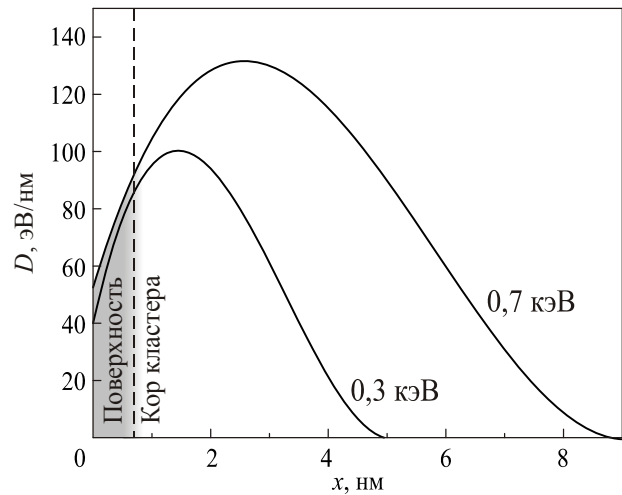


Рис. 1. Энерговыделение в зависимости от расстояния от поверхности твердого ксенона для электронов с энергией 0,3 и 0,7 кэВ.

где $R(E)$ — длина пробега электронов с энергией E , x — расстояние от поверхности образца. Согласно данным [22], $R(0,3 \text{ кэВ}) \approx 4,5 \text{ нм}$ и $R(0,7 \text{ кэВ}) \approx 8 \text{ нм}$ для энергий электронов, которые используются в данной работе. На рис. 1 показаны вычисленные зависимости $D(x)$. Зададим толщину поверхностного слоя $x \approx 6 \text{ \AA}$, что для ксенонового кластера с ГЦК структурой соответствует слою, для которого при отсутствии тепловых вакансий число ближайших соседей меньше 12, но больше 6 [23]*. Тогда отношение площадей под кривыми $D(x)$ для указанной толщины к общей площади под каждой кривой пропорционально вероятности возбуждения ПТИ в поверхностном слое. Вклад электронов с энергией 0,3 кэВ в возбуждение поверхности в два раза больше, чем для электронов с энергией 0,7 кэВ, и это различие увеличивается при увеличении толщины слоя.

3. Результаты

На рис. 2(а) представлены спектры ПТИ в координатах $\omega d\sigma/d\omega$ ($d\sigma/d\omega$ — дифференциальное сечение ПТИ) от энергии фотона $\hbar\omega$ для кластерных пучков с $N \approx 8000$ атомов/кластер, которые возбуждались электронами с энергиями 0,3 и 0,7 кэВ. Сплошными линиями показано усреднение экспериментальных данных. Видно, что контур ПТИ для электронов с энергией 0,7 кэВ заметно более узкий, чем для электронов с энергией 0,3 кэВ, которые более эффективно возбуждают поверхность кластера.

На рис. 2(б) показаны зависимости полуширин контура ПТИ от числа атомов в кластере $W(N)$ для электронов с энергиями 0,3 и 0,7 кэВ. Зависимости нормированы на полуширину контура для атомарного пучка.

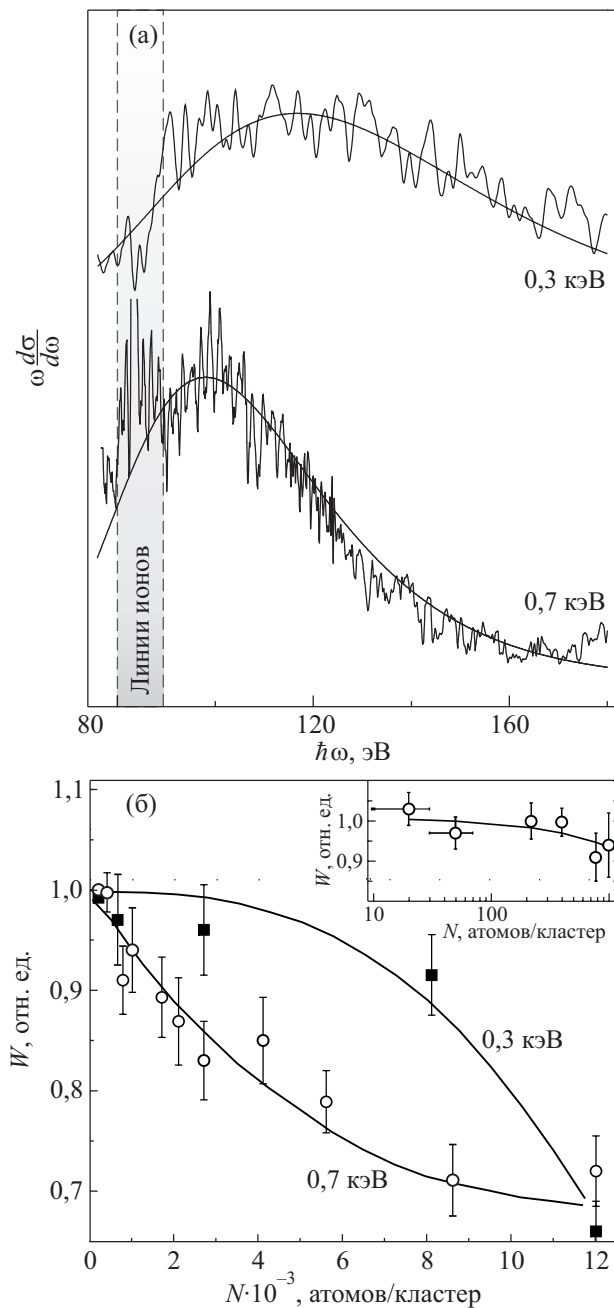


Рис. 2. Спектры поляризационного тормозного излучения при возбуждении кластерного пучка ксенона со средним размером кластеров $N \approx 8000$ атомов/кластер электронами с энергией 0,3 и 0,7 кэВ. Сплошной линией показано усреднение экспериментальных данных. Затемненной областью отмечен спектральный диапазон наложения спектра ПТИ и эмиссионных линий ионов ксенона (а). Нормированная полуширина контура ПТИ в зависимости от числа атомов в кластере для электронов с энергией 0,3 (■) и 0,7 кэВ (○). На вставку показана зависимость $W(N)$ для электронов с энергией 0,7 кэВ и $N < 1000$ атомов/кластер (б).

Как видно, эти зависимости существенно различаются. Так, для электронов с энергией 0,7 кэВ полуширина контура резко уменьшается для размеров кластеров свыше 1000–1500 атомов/кластер и сужение полосы дости-

гает приблизительно 30% для $N \approx 12000$ атомов/кластер. Вставка на рис. 2(б) показывает поведение $W(N)$ для электронов с энергией 0,7 кэВ и $N < 1000$ атомов/кластер, когда полуширина контура слабо меняется. Кластеры этих размеров являются некристаллическими и имеют икосаэдрическую структуру. Кристаллические кластеры ксенона с ГЦК структурой образуются в пучке, когда число атомов превышает ≈ 1500 атомов/кластер ($R \approx 27 \text{ \AA}$) [14]. Отметим, что, по данным дифракции электронов, ГЦК кластеры инертных газов в области размеров $R < 100 \text{ \AA}$ являются мономерами [15]. Следовательно, сильное сужение контура ПТИ для электронов с энергией 0,7 кэВ происходит, когда они зондируют в основном кристаллический ГЦК кор кластеров. В то же время для электронов с энергией 0,3 кэВ при переходе от атомарного пучка к некристаллическим и кристаллическим кластерам полуширина контура ПТИ изменяется очень слабо. В пределах ошибки эксперимента эти изменения могут составлять всего лишь 3% для размеров 8000 атомов/кластер, (см. рис. 2). Сказанное позволяет сделать вывод о том, что ГЦК кластеры ксенона в области их размеров с числом атомов $N \approx 2000$ –8000 атомов/кластер имеют некристаллическую поверхностную оболочку.

4. Обсуждение природы поверхностной оболочки кластеров

Стекольное состояние

Образование стекольной фазы во многом определяется скоростью охлаждения системы частиц. Оценим скорость охлаждения жидких капель и «горячих» твердотельных кластеров, которые образуются вблизи тройной точки ксенона ($T_{tr} = 161,4 \text{ K}$) на начальном этапе формирования ГЦК кластеров с температурой $T_{cl} = 80 \text{ K}$.

Для конического сверхзвукового сопла охлаждение газа, имеющего температуру T_0 , начинается на входе в сопло. Без учета тепловыделения за счет конденсации для температуры газа внутри сопла можно записать следующее соотношение [25]:

$$T_x = T_0 \left[\frac{2}{\gamma + 1} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_x^2 \right) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Для ксенона при $T = 300 \text{ K}$ отношение теплоемкостей $\gamma = C_p/C_V = 1,66$, M_x — число Маха, которое увеличивается по мере ускорения потока. В критическом сечении (на входе в сопло) $M_x = 1$. Для произвольного сечения с радиусом r_x внутри сопла и $\gamma = 1,66$ справедливо следующее соотношение [25]:

$$S = \left(\frac{r_x}{r_0} \right)^2 \approx \frac{0,55}{M_x} \left(1 + 0,33 M_x^2 \right)^2, \quad (3)$$

где r_0 — радиус критического сечения. Соотношение (3) связывает значения чисел M_x с расстояниями x от критического сечения. Зная зависимость $M_x(x)$ для геометрических параметров нашего сопла, из (2) находим зависимость $T(x)$. Учтем влияние тепловыделения при образовании жидкой капли и дальнейшей кластеризации путем замены в (2) начальной температуры T_0 на некоторую эффективную температуру $T^* = T_0 + (2\varepsilon/3)$ [26], где $\varepsilon = 1500$ К — энергия конденсации на один атом ксенона. Из (2) и (3) для $S = 59,3$ и $T^* = 1200$ К получаем, что в выходном сечении сопла $M_x \equiv M_{ex} \approx 9,7$ и температура газового потока составляет около 50 К, т.е. формирование кластеров с температурой 80 К завершается внутри сопла. Используя (2) и (3), несложно получить, что на расстоянии $x = 3,5$ мм от входного сечения $M_x \equiv M = 4,85$, а $T = T_{tr} \approx 162$ К для начальной температуры $T^* = 1200$ К.

Для характерного времени охлаждения вблизи T_{tr} имеем следующую оценку:

$$\tau \approx \left(\frac{1}{T_{tr}} \frac{dT}{dx} \frac{dx}{dt} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Скорость потока можно найти по соотношению [25]:

$$\frac{dx}{dt} = M \left(\frac{2\gamma k}{m} T \right)^{1/2} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-1/2}. \quad (5)$$

Здесь k — константа Больцмана, m — атомная масса ксенона. Используя (2)–(5), получаем, что вблизи T_{tr} скорость охлаждения примерно $2 \cdot 10^7$ К/с, а характерное время охлаждения $\tau \approx 8 \cdot 10^{-6}$ с.

Для образования на поверхности стекольного состояния должно выполняться вполне очевидное неравенство: $\tau < \tau_D$, где τ_D — характерное время движения атомов в поверхностном слое. Прежде чем получить оценку для τ_D , необходимо отметить особенности, связанные с тепловым возбуждением поверхностных атомов в кластерах. При нулевой температуре все оболочки кластера заполнены. При повышении температуры атомы поверхностных оболочек переходят на внешние незаполненные оболочки и прилипают к кластеру, образуя систему адсорбированных атомов. Эти атомы могут достаточно свободно двигаться по поверхности кластера с коэффициентами диффузии, близкими к коэффициентам жидкой фазы, рекомбинировать с вакансиями, возникающими в результате теплового возбуждения кластера. При увеличении температуры число таких возбужденных атомов (вакансий) экспоненциально быстро растет. Вблизи $T = T_{tr}$ поверхностные оболочки кластера становятся очень «рыхлыми». Для замораживания стекольного состояния необходимо, чтобы характерное время диффузии вакансий (атомов) в поверхностном квазижидком слое толщиной ℓ

$$\tau_D = \frac{\ell^2}{D}$$

было заметно больше характерного времени охлаждения, $\tau_D \gg \tau$.

Коэффициент диффузии вакансий (атомов) равен

$$D = d_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (6)$$

для ксенона $E_a = 600$ К, $d_0 = 10^{-3}$ см²/с [1]. Вблизи T_{tr} для толщины слоя $\ell = 10$ Å характерное время диффузии $\tau_D \approx 10^{-9}$ с, т.е. выполняется очень сильное неравенство $\tau_D \ll \tau$. Следовательно, в условиях нашего эксперимента в поверхностной оболочке кластеров ксенона не происходит образования стекольного состояния.

Псевдокристаллическое состояние

Обсудим другое возможное состояние поверхностного слоя. Известно, что при уменьшении размера кластеров температура их плавления также уменьшается. Для кластеров с радиусом R этот размерный эффект описывается следующим соотношением (в приближении равенства плотностей твердой и жидкой фаз, $\rho_s \approx \rho_l$) [27]:

$$\frac{T_m^{cl}}{T_m} = \left(1 - \frac{2(\sigma_s - \sigma_l)}{q\rho_s R} \right) = \left(1 - \frac{R_0}{R} \right), \quad (7)$$

где T_m и T_m^{cl} — температуры плавления массивного кристалла и кластера соответственно. (Отметим, что в работе [28] на основе термодинамики малых систем [29] показано, что численный коэффициент в (7) может быть равен 3, а не 2, как это следует из известного соотношения Гиббса–Томсона.) Для ксенона величины в (7) имеют следующие значения: поверхностное натяжение ГЦК кристалла $\sigma_s = 61$ эрг/см² (80 К) [30]; поверхностное натяжение жидкой фазы $\sigma_l = 18,8$ эрг/см² [23]; удельная теплота плавления $q = 3,7 \cdot 10^{-14}$ эрг [23]; плотность твердой фазы $\rho_s = 1,7 \cdot 10^{22}$ см⁻³ (80 К) [23]. Тогда в (7) параметр $R_0 = 13$ Å, и для кластеров с числом атомов 3000 ($R \approx 35$ Å) температура плавления $T_m^{cl} = 101$ К, а для $N = 6000$ атомов/кластер ($R \approx 44$ Å) $T_m^{cl} = 113$ К.

Необходимо отметить, что различного рода структурные дефекты понижают температуру плавления. Особое влияние оказывают дефекты упаковки. Как известно, дефекты упаковки являются источниками частичных дислокаций Шоуки, которые получают в результате расщепления полных дислокаций и пространственно ограничивают дефект упаковки. Именно их влияние на ГЦК кристаллы исследовано в [31], где анализ данных проведен с использованием критерия Линдемана L , равного отношению среднеквадратичного смещения атома к межатомному расстоянию в точке плавления. Было показано, что вблизи дислокаций Шоуки локальный параметр Линдемана достигает значения $L \approx 0,18$, что в два раза больше, чем в объеме

кристалла ($\approx 0,085$), и условие локального плавления $L > 0,085$ сохраняется на расстояниях до трех параметров решетки с каждой стороны от дефекта. Сильное влияние дефектов упаковки (дислокаций) обнаружено также в экспериментах по исследованию предплавления медных нанопроволочек длиной 1000 нм и диаметром 20 нм [32]. Оказалось, что поверхностное плавление начинается при $T \approx 0,4T_m$, существенно ниже температуры плавления меди $T_m = 1284$ К.

Кластеры инертных газов, формирующиеся в сверхзвуковых струях, характеризуются большой плотностью дефектов упаковки деформационного типа (отношением дефектных плоскостей к общему числу плотноупакованных плоскостей). Дефекты возникают в процессе охлаждения «горячих» кластеров на первом этапе их формирования из жидких капель. Кроме того, на этом этапе кластеры могут коагулировать, что также приводит к образованию дефектов упаковки. Большая плотность дефектов упаковки обусловлена низкими энергиями их образования в отвердевших инертных газах (≈ 1 эрг/см² для ксенона), а также характерными для ГЦК кластеров инертных газов аномально большими амплитудами колебаний атомов вершинных координационных сфер [33]. Заметим, что при уменьшении энергии образования дефекта упаковки ширина дислокации увеличивается, т.е. она оказывает влияние на все больший объем образца. Для кластеров ксенона с $N = 3000$ и 6000 атомов/кластер плотность дефектов по электронографическим данным составляет 0,06 и 0,05 соответственно, и каждый кластер в среднем содержит четыре дефектные плоскости, пересекающиеся между собой [14]. В этих условиях температура плавления кластеров может быть весьма близка к их температуре 80 К и речь должна идти о поверхностном плавлении кластеров.

Поверхностное плавление массивных кристаллов уже давно исследуется как теоретически, так и различными экспериментальными методами в металлах, молекулярных средах, в отвердевших инертных газах (см., например, [34]). Экспериментально и теоретически показано [35], что в твердом ксеноне плавление поверхностных граней (111) и (100) начинается при $T_s = 0,8T_m$ (129 К), где $T_m = 161,4$ К — температура гомогенного плавления ксенона. Начиная с температуры T_s , нестабильными становятся более глубокие грани и формируется интерфейс между кристаллической фазой и жидким (квазижидким) слоем. Поверхностное плавление, как мы уже говорили, экспериментально широко исследуется для металлических кластеров. Например, при нагреве свободных от подложки кластеров Sn с радиусами 50–100 Å установлено, что жидкий поверхностный слой занимает весьма большой объем кластера, его толщина составляет 18 Å [4].

Следует особо подчеркнуть, что поверхностный слой находится в жидком (квазижидком) состоянии только в кластерах, имеющих радиус больше некоторого крити-

ческого R_c [10–11]. В случае, когда размеры кластеров меньше критического R_c , поверхностный слой кластеров может переходить в ПСК состояние [11].

Экспериментальные работы по обнаружению ПСК состояния в металлических кластерах заложили основы новой физики малых объектов. Одна из первых работ в этом направлении была выполнена методом электронной микроскопии кластеров золота размерами около 20 Å [8] (теория [11] дает $R_c = 37$ Å). Уже в работе [8] было отмечено, что с точки зрения традиционных представлений о материи наблюдаемое состояние кластеров нельзя отнести ни к жидкой, ни к твердой фазе. На фазовой диаграмме кластеров, построенной в зависимости от их размеров, область ПСК состояния располагается между областями жидкого состояния и кристаллического, а также некристаллического со структурой икосаэдра [9]. Система непрерывно флуктуирует между этими различными состояниями, поскольку большая энтропия малых кластеров не позволяет стабилизировать только одно состояние [36]. При увеличении радиуса кластеров и их температуры область размеров кластеров, где существует ПСК состояние, быстро сужается [9].

Существование критического размера кластеров определяется следующим. Как мы уже обсуждали, с уменьшением размера кластеров их температура плавления T_m^{cl} также уменьшается. Однако температура поверхностного плавления T_s является более слабой функцией радиуса кластера. В результате, при $R < R_c$ будет выполняться неравенство $T_s > T_m^{cl}$, задающее температурный интервал существования ПСК слоя. Так, для ксеноновых кластеров с размерами 6000 атомов/кластер температура плавления $T_m^{cl} = 113$ К, но T_s , считая, что она слабо меняется при переходе от массивного образца к кластеру, составляет 129 К и превышает T_m^{cl} .

Основываясь на теории [11], можно записать для кластеров ксенона следующее соотношение для размерной зависимости $T_s(R)$ в области $R \geq R_c$:

$$T_s = 0,8 T_m^{cl} \left[1 + \frac{0,66R_c}{3,7R - R_c} \right]. \quad (8)$$

При $R \rightarrow \infty$ ($T_m^{cl} = T_m$) получаем температуру поверхностного плавления массивного ксенона $T_s = 0,8T_m$ (129 К), а при $R = R_c$ выполняется граничное условие $T_s = T_m^{cl}$ для образования ПСК слоя. На основании работы [11] можно вычислить значение критического радиуса для кластеров ксенона, $R_c = 55$ Å. Для сравнения укажем, что, например в случае легкоплавких металлов, теория [11] дает следующие значения: для Pb кластеров $R_c = 52$ Å, для Sb кластеров — 94 Å, для Sn кластеров — 38 Å (экспериментальные значения 25 Å [10] и 35 Å [37]). Следовательно, для ГЦК кластеров ксенона с числом атомов 2000–8000 ($R \approx 30$ –50 Å), которые исследовались в работе, на их поверхности может

появляться ПСК слой, существующий вплоть до полного плавления кластеров. Существование этого слоя объясняет слабую зависимость полуширины контура ПТИ от числа атомов в кластере для электронов с энергией 0,3 кэВ, причем в пределах ошибки эксперимента эти изменения, как мы уже отмечали, могут составлять всего лишь 3% для размеров менее 8000 атомов/кластер (см. рис. 2). Однако при $N > 8000$ атомов/кластер контур ПТИ для электронов с энергией 0,3 кэВ, несомненно, начинает резко сужаться. Для интервала 8000–12000 атомов/кластер контур сужается почти на 25% при увеличении радиуса кластера всего лишь на 10%. В этой области размеры кластеры ксенона имеют радиусы больше критического, и можно полагать, что в них происходит перестройка структурного состояния поверхностного слоя.

5. Модельные расчеты контура ПТИ

В работах [19] нами был развит расчетный подход, позволяющий моделировать влияние диэлектрической проницаемости среды на контур ПТИ. Известно, что сечение ПТИ $\omega d\sigma/d\omega$ определяется поляризуемостью атома $\alpha(\omega) = \alpha' + i\alpha''$ [16,18]:

$$\left(\omega \frac{d\sigma(\omega)}{d\omega} \right) \propto \omega^4 |\alpha(\omega)|^2 \propto \omega^2 \Omega(\epsilon', \epsilon''). \quad (9)$$

С другой стороны, поляризуемость атома можно связать с сечением фотопоглощения $\Omega(\epsilon', \epsilon'')$, которое зависит от диэлектрической проницаемости среды $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ [19,38]. Для взаимосвязи между диэлектрической проницаемостью среды и поляризуемостью изолированного атома можно воспользоваться соотношением Онзагера (см., например, [39]):

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi r \alpha(\omega) \frac{3\epsilon(\omega)}{2\epsilon(\omega) + 1 - 2(\epsilon(\omega) - 1)\alpha(\omega)/\eta^3}. \quad (10)$$

Параметр Онзагера η характеризует изменение поляризуемости атома при помещении его из вакуума в среду и определяется степенью упорядоченности атомов в среде, структурными характеристиками и ее температурой. Плотность среды кластера ρ в общем случае может отражать как плотность кора, так и плотность поверхностного слоя. В результате полуширина контура ПТИ $W(\eta, \rho)$ оказывается зависящей от параметра Онзагера и плотности среды.

На рис. 3 показан рассчитанный трехмерный график $W(\eta, \rho)$. Два его простых среза отвечают следующим условиям: 1) $\rho = \text{const}$, но параметр η увеличивается; 2) $\eta = \text{const}$, но плотность ρ увеличивается. Как видно на рис. 3, первое условие качественно и количественно хорошо описывает поведение экспериментальных дан-

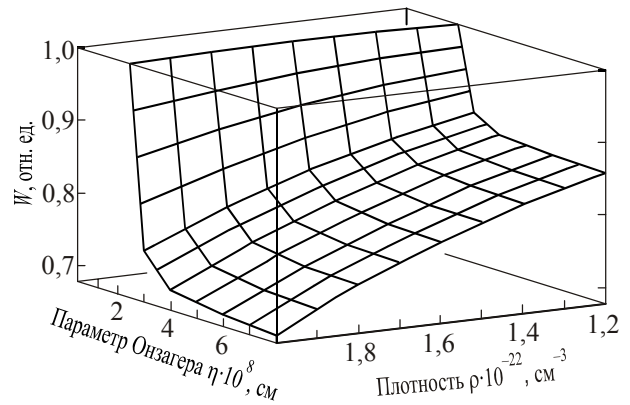


Рис. 3. Рассчитанные зависимости нормированной полуширины W контура ПТИ для ксенона от параметра Онзагера η и плотности ρ .

ных $W(N)$ для электронов с энергией 0,7 кэВ и $\rho = 1,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что соответствует плотности твердого ксенона. Так, при увеличении параметра η от 2 до $7 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ полуширина уменьшается примерно на 25%. Увеличение параметра Онзагера отражает, скорее всего, релаксацию кристаллического кора при увеличении размера кластеров. Второе условие ($\eta = \text{const}$, $\rho \neq \text{const}$) неплохо описывает слабое изменение $W(N)$ для электронов с энергией 0,3 кэВ (см. рис. 2 и 3) в интервале плотностей от $1,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (жидкий ксенон) до $1,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (твердый ксенон). Можно только предположить, что в этом случае увеличение плотности при сохранении постоянным параметра Онзагера каким-то образом отражает увеличение радиуса кластера до критического значения R_c (≈ 8000 атомов/кластер), выше которого поверхностный ПСК слой уже не образуется.

6. Выводы

Проведены измерения полуширин контура поляризационного тормозного излучения в зависимости от числа атомов в свободных кластерах ксенона $W(N)$ при возбуждении их электронами с энергиями 0,7 и 0,3 кэВ, которые в основном зондировали кор и поверхность кластеров соответственно. Оказалось, что зависимости $W(N)$ имеют совершенно разный характер для электронов с энергией 0,7 и 0,3 кэВ. Проведено обсуждение этих различий и сделан вывод, что в области размеров кластеров $N \approx 2000\text{--}8000$ атомов/кластер ($R \approx 30\text{--}50 \text{ \AA}$) их кристаллический ГЦК кор покрыт некристаллическим поверхностным слоем. Рассмотрена природа этого слоя с точки зрения образования стекольного и псевдокристаллического состояния. Сделан вывод в пользу существования поверхностного псевдокристаллического состояния, ранее не наблюдавшегося для кластеров инертных газов.

Расчетные данные достаточно хорошо описывают измеренные зависимости ширины контура ПТИ от числа атомов в кластерах $W(N)$. Выяснилось, что поведение $W(N)$ для поверхностного слоя кластеров, в отличие от кора, контролируется увеличением плотности ρ при постоянстве параметра Онзагера η . Возможно, что дополнительные теоретические исследования позволят установить корреляцию указанного поведения параметров ρ и η с ПСК природой поверхностной оболочки.

Авторы выражают благодарность В.Л. Вакуле за помощь в работе и полезные дискуссии.

1. P.C. Берри, Б.М. Смирнов, *УФН* **175**, 367 (2005).
2. W. Polak and A. Patrykiewicz, *Phys. Rev. B* **67**, 115402 (2003).
3. R.S. Berry, *Phase Transitions in Cluster: a Bridge to Condensed Matter*. in: *Linking the Gaseous and Condensed Phases of Matter*, L.G. Christophorou, E. Illenberger, and W.F. Schmidt (eds.), Plenum Press, New York (1994).
4. S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L.H. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99 (1996).
5. U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. Ercolessi, and E. Tosatti, *Phys. Rep.* **411**, 291 (2005).
6. J. Chang and E. Johnson, *arXiv: cond-mat/0612428 v.1*, [cond-mat-sci.] 16 Dec.2006.
7. Г.Н. Макаров, *УФН* **180**, 185 (2010).
8. S. Iijima and T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616 (1986).
9. P.M. Ajayan and L.D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 585 (1988)].
10. Y. Oshima and K. Takayanagi, *Z. Phys. D* **27**, 287 (1993); *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1199 (1996).
11. A.P. Chernyshev, *Mater. Lett.* **63**, 1525 (2009).
12. B.M. Smirnov and R.S. Berry, *Phase Transitions of Simple Systems*, Springer, Heidelberg (2007); R.S. Berry and B.M. Smirnov, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 339 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 256 (2009)].
13. J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surf. Sci.* **106**, 95 (1981).
14. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 140 (1997)].
15. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 1551 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1182 (2006)].
16. M. Amus'ia, V. Buimistrov, and B. Zon, *Polarization Bremsstrahlung of Particles and Atoms*, V.N. Tsytovich and I.M. Oiringel (eds.), Plenum Press, New York (1992).
17. E.T. Verkhovtseva, E.V. Gnatchenko, and P.S. Pogrebnyak, *J. Phys.* **B16**, L613 (1983).
18. E.T. Verkhovtseva, E.V. Gnatchenko, A.A. Tkachenko, and B.A. Zon, *Radiat. Phys. Chem.* **74**, 51 (2005).
19. Е.В. Гнатченко, А.Н. Нечай, В.Н. Самоваров, А.А. Ткаченко, *ФНТ* **36**, 247 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 196 (2010)]; E.V. Gnatchenko, A.A. Tkachenko, V.N. Samovarov, and A.N. Nechay, *Phys. Rev. A* **82**, 012702 (2010).
20. U. Buck and R. Kronne, *J. Chem. Phys.* **105**, 5408 (1996); А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма в ЖТФ* **34**, 87 (2008).
21. T.E. Everhart and P.H. Hoff, *J. Appl. Phys.* **42**, 5837 (1971).
22. A. Adams and P.K. Hansma, *Phys. Rev. B* **22**, 4258 (1980).
23. Б.М. Смирнов, *УФН* **171**, 1291 (2001).
24. J. Wörmer and T. Möller, *Z. Phys. D* **20**, 39 (1991).
25. Л.Г. Лойцянский, *Механика жидкости и газа*, Наука, Москва (1987).
26. Б.М. Смирнов, *УФН* **164**, 665 (1994).
27. F. Baletto and R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
28. В.А. Павлов, *Вестник Санкт-Петербургского университета*, сер. 4 (физика, химия), **3**, 70 (2007).
29. T.L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, W.A. Benjamin, inc. Publishers, New York (1963).
30. R.B. McClurg, R.C. Flagan, and W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **105**, 17 (1997).
31. A.M. Alsayed, M.F. Islam, J. Zhang, P.J. Colling, and A.G. Yodh, *Science* **309**, 1207 (2005).
32. I. Lisiecki, H. Sack-Kongehl, W. Weiss, J. Urban, and M.-P. Pileni, *Langmuir* **16**, 8807 (2000).
33. R. Bullong, H.R. Glyde, and J.A. Venables, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 249 (1966); Э.Т. Верховцева, И.А. Господарев, А.В. Гришаев, С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **29**, 519 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 386 (2003)].
34. H. Löwen, *Phys. Rep.* **237**, 249 (1994); J.G. Dash, A.W. Rempel, and J.C. Wettlaufer, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 695 (2006).
35. Minoru Maruyama, *J. Crystal Growth.* **89**, 415 (1988); Н.В. Крайнюкова, *ФНТ* **14**, 612 (1988) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **14**, 340 (1988)].
36. M.R. Hoare and P. Pal, *J. Cryst. Growth* **17**, 77 (1972).
37. T. Bachelis, H.-J. Güntherodt, and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1250 (2000).
38. Ma Xiano-Guang, *Chin. Phys.* **B18**, 161 (2009).
39. W. Brown, *Dielectrics*, Springer-Verlag, Berlin (1956); O.G. Bokov and Yu.I. Naberukhin, *J. Chem. Phys.* **75**, 2357 (1981).

Investigation of xenon cluster surface by polarization bremsstrahlung spectra: Pseudo-crystal state

E.V. Gnatchenko, A.N. Nechay, A.A. Tkachenko, and V.N. Samovarov

The results of measurements of polarization bremsstrahlung profile versus a number of atoms in free xenon clusters $W(N)$ are presented. Electrons of 0.7 and 0.3 keV energies (which probe the cluster core and surface, respectively) were used to excite the clusters. It is found that the dependences $W(N)$ have essentially different characters for the electrons of 0.7 and

0.3 keV energies. From the discussion of this difference it follows that the crystalline fcc core of clusters with $N \approx 2000\text{--}8000$ atoms/cluster ($R \approx 30\text{--}50$ Å) is covered with a non-crystalline shell. The nature of this shell was discussed from the viewpoint of formation of glassy and pseudo-crystal (PSC) states. It is suggested for the first time that a PSC state may exist in rare gas clusters. In this state, the system is structurally unstable and fluctuates permanently between the liquid and solid phases.

PACS: **34.80.-i** Electron and positron scattering;
78.70.-g Interactions of particles and radiation with matter;
78.67.Bf Nanocrystals, nanoparticles and nanoclusters.

Keywords: polarization bremsstrahlung, pseudo-crystal state, cluster, xenon.