

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В УПОРЯДОЧЕННОМ АНСАМБЛЕ 8-АТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ ИНДИЯ (ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ)

*Ю.А.Алексеев, В.Н.Богомолов, В.А.Егоров, В.П.Петрановский, С.В.Холодкевич*

Обнаружен фазовый переход (ФП) при  $T \sim 235$  К в ансамбле 8-атомных кластеров In в цеолите NaA, соответствующий плавлению частиц In, температура которого снижена за счет размерного эффекта. Измеренная энтальпия ФП на два порядка меньше, чем энтальпия плавления массивного индия.

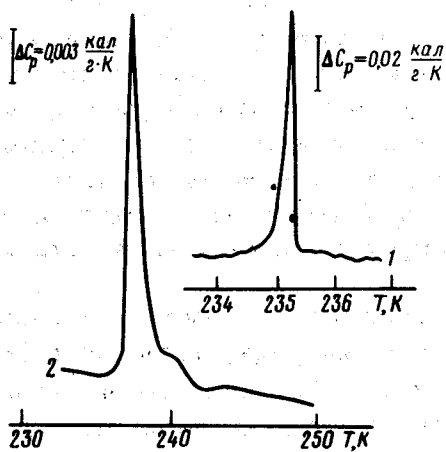
Экспериментальные исследования термодинамических характеристик малых металлических частиц и микрокластеров, в основном, посвящены изучению зависимости температуры плавления ( $T_{пл}$ ) от их размера, в то время как исследования энергетических характеристик этого перехода отсутствуют в силу технологических особенностей используемых образцов (малая концентрация в объеме и существенный разброс по размерам частиц), хотя именно эти характеристики принципиально важны для построения термодинамической теории малых частиц.

По-видимому, только метод создания ансамблей калиброванных по размеру микрокластеров в полостях цеолитов (и других регулярных матриц) позволяет получать макроскопические образцы для определения энергетических характеристик тепловых превращений в ультрадисперсных частицах, так как обеспечивает высокую концентрацию исследуемых кластеров ( $\sim 5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>). Впервые плавление 9-ангстремных кластеров Hg, Sn, и Ga в цеолитах наблюдалось в <sup>1</sup>. Размерная зависимость  $T_{пл}$  частиц In до размеров  $\sim 60$  Å изучалась в работе <sup>2</sup>.

В настоящей работе на приборе „ПЕРКИН ЭЛМЕР ДСК-2” в температурном интервале 100–650 К исследовались тепловые характеристики решетки 8-атомных кластеров In в цеолите NaA (технология получения, состав, структура и оптические свойства кристаллов NaA–In<sub>8</sub>, описаны в <sup>3</sup>). При этом удалось измерить не только  $T_{пл}$ , но и впервые определить теплоту этого ФП.

На рисунке приведены температурные зависимости разностной теплоемкости  $\Delta c_p = c_p^1 - c_p^2$ , где  $c_p^1$  и  $c_p^2$  — теплоемкости <sup>1</sup>, соответственно, исследуемого образца и эталона (кварц) при разных скоростях нагрева: 0,31 К/мин — кривая 1 и 10 К/мин — кривая 2. В дегидратированном NaA во всем исследуемом интервале ФП не обнаружено, поэтому наблюдаемый эндотермический пик на кривой 1 может быть связан только с ФП в решетке кластеров In<sub>8</sub>. При увеличении скорости нагрева, т.е. повышении чувствительности, проявляется, еще один пик теплоемкости (кривая 2).

<sup>1</sup> Поскольку объем полости цеолита (775 Å<sup>3</sup>) по крайней мере в три раза больше объема кластера ( $\sim 240$  Å<sup>3</sup>), то можно считать, что измерения проводились при постоянном давлении



Температурные зависимости разностной теплоемкости  $\Delta C_p$  NaA - In<sub>8</sub> при скоростях нагревания : 0,31 К/мин (1) и 10 К/мин (2)

Как показано в <sup>1</sup>, существующие теоретические модели механизма плавления малых частиц позволяют описать снижение  $T_{пл}$  при уменьшении их размера зависимостью

$$T_{пл}/T_0 = 1 - D_{пр}/D, \quad (1)$$

где  $T_0$  — температура плавления массивного металла,  $T_{пл}$  — температура плавления частицы диаметром  $D$ ,  $D_{пр}$  — параметр, формальный смысл которого состоит в том, что это есть предельный размер частицы „жидкой” даже при абсолютном нуле. Разные теоретические модели дают различные значения  $D_{пр}$ , причем наиболее близкие к экспериментальным значениям  $D_{пр}$ , согласно <sup>1</sup>, дает теория плавления поверхностного слоя <sup>4</sup> (для In  $D_{пр} = 5,5 \text{ \AA}$ ). На основании наших экспериментальных данных из формулы (1) получаем  $D_{пр} = 4 \text{ \AA}$ , т.е. величину атомного порядка. Полученное значение  $D_{пр}$  приводит для 220 Å-ых частиц In к  $T_{пл} = 422 \text{ K}$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением —  $408 \pm 8 \text{ K}$  <sup>2</sup>. Это прямо указывает на генетическую связь обнаруженного нами ФП (кривая 1) в решетке 8-атомных кластеров In с плавлением массивного индия.

Отметим, что во всех теоретических моделях величина  $D_{пр}$  зависит от ряда физических величин — скрытой теплоты плавления, плотности твердой и жидкой фаз, поверхностной энергии раздела различных фаз. Выбираемая модель приводит к определенной связи между этими величинами, поэтому значение  $D_{пр}$  является критерием правильности избранной модели. Однако, анализ экспериментальных данных для частиц большого размера затруднен сравнительно малостью изменения  $T_{пл}$ , а в ансамблях малых частиц, получаемых обычными методами, значительным уширением ФП из-за разброса частиц по размерам. В силу этого, определение  $D_{пр}$  для ансамбля строго калиброванных по размеру частиц представляет несомненный интерес для оценки применимости различных теорий.

Среднее число атомов в кластерах In в кластерном кристалле NaA - In<sub>8</sub> равно  $8,02 \pm 0,04$  <sup>3</sup>. По-видимому, именно регулярность исследуемой системы по размерам и положению кластеров в матрице при такой высокой концентрации кластеров ( $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) является причиной того, что наблюдаемый пик плавления имеет полуширину всего 0,16 К (кривая 1). Определенная из площади пика энтальпия плавления  $\Delta H_f = 0,065 \pm 0,005 \text{ ккал/г}$  ( $5,2 \cdot 10^{16} \text{ эрг/атом}$ ). (Для массивного In  $\Delta H_f = 6,8 \text{ ккал/г}$  ( $5,4 \cdot 10^{14} \text{ эрг/атом}$ )). Столь малые теплоты переходов могут быть причиной высокой чувствительности микрокластеров к внешним воздействиям <sup>5</sup>.

Плавление „массивного” вещества обычно понимается, как нарушение дальнего порядка (т.е. исчезновение трансляционной инвариантности). Однако, при плавлении изменяется и ближний порядок (координационный полиэдр: длина связи, валентный угол, координационное число). Например, за счет термической активации кубооктаэдр ГЦК-решетки металлов при плавлении переходит в икосаэдр <sup>6</sup> (межатомное расстояние при этом изменяется всего

в 1,052 раза). Это обстоятельство играет столь же существенную роль при рассмотрении процесса плавления, как и нарушение дальнего порядка. В нашем случае положение кластеров в пространстве жестко фиксировано каркасом цеолита, поэтому положение центров тяжести кластеров во всем исследованном температурном интервале не меняется (дальний порядок кластеров, взятых как целое, сохраняется). Очевидно, что в основе наблюдаемых нами ФП (кривая 2) лежат изменения ближнего порядка в кластере и ориентации кластеров относительно матрицы. Основной пик (кривые 1 и 2), наиболее вероятно, генетически связан с плавлением.

Процесс плавления такой малой частицы можно понять, анализируя температурную зависимость среднеквадратичных смещений атомов из положений равновесия. Как показано в <sup>7</sup>, эта величина при определенной температуре ( $T_{пл}$ ) скачком изменяется. (При плавлении массива это и приводит к скачкообразному изменению объема и плотности). Увеличение амплитуды колебаний атомов, вызывающее увеличение ангармонизма колебаний, ведет к изменению длины связи, валентного угла и координационного числа, а также к уменьшению времени жизни кластера в определенной ориентации относительно матрицы и увеличению коэффициента самодиффузии атомов внутри кластера (коэффициент самодиффузии между кластерами, который определяется активационным барьером в 4 Å-х окнах между полостями цеолита, при этом, вероятно, остается неизменным).

Таким образом, наблюдаемые ФП связаны, главным образом, с изменениями, происходящими в индивидуальном кластере, находящемся в пространственно упорядоченном ансамбле строго калиброванных по размеру кластеров и соответствующих тому, что называется плавлением.

#### Литература

1. Богомолов В.Н., Задорожный А.И., Капанадзе А.А., Луценко Э.Л., Петрановский В.П. ФТТ, 1976, 18, 3050.
2. Berman R.P., Curzon A. E. Can. J. Phys., 1974, 52, 923,
3. Алексеев Ю.А., Богомолов В.Н., Жукова Т.Б., Петрановский В.П., Холодкевич С.В. ФТТ, 1982, 24, 2438.
4. Reiss H., Wilson I.B. J. Colloid. Sci., 1948, 3, 551.
5. Богомолов В.Н., Задорожный А.И., Панина Л.К., Петрановский В.П. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 371
6. Жукова Л.А., Попель С.И. Ж.физ. хим., 1982, 56, 476.
7. Ethers R.D., Kaelberer J. J. Chem. Phys., 1977, 56, 66, 5112.