

## ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц

Г.Н. Макаров

*В отличие от макроскопического вещества кластеры и наночастицы не имеют чётко фиксированной температуры плавления при данном давлении. В них твёрдая и жидкая фаза в некоторой области температур сосуществуют, а температура плавления зависит от размера частиц. С уменьшением размера частиц определение температуры плавления становится принципиально сложной проблемой. Представлен обзор методов измерения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц. Дано определение температуры (внутренней энергии) частиц, показано её влияние на свойства частиц и процессы с их участием. Выполнен анализ особенностей плавления кластеров и наночастиц по сравнению с плавлением объёмного вещества. Описываются ранние методы определения температуры плавления больших кластеров. Рассмотрены новые прецизионные методы измерения температуры и теплоты плавления кластеров, в которых в качестве измерителей энергии используются сами кластеры, играющие роль "высокочувствительных калориметров". Кратко обсуждаются лазерные методы плавления наночастиц.*

PACS numbers: 07.77.Gx, **32.80**. – t, **36.40**. – c, 36.40.Ei, 42.62.Fi, **81.07**. – b

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002d.0185

### Содержание

1. Введение (185).
2. Температура кластера (наночастицы) (186).
  - 2.1. Кинетическое и термодинамическое определение температуры кластеров.
  - 2.2. Влияние кластерной температуры на свойства кластеров и процессы с их участием.
  - 2.3. Температура кластеров, получаемых в сопловых источниках.
  - 2.4. Связь между температурой кластера и межмолекулярным потенциалом взаимодействия.
  - 2.5. Связь между температурой кластера и теплотой испарения.
3. Особенности фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах (190).
  - 3.1. Сосуществование двух фаз.
  - 3.2. Конфигурационное возбуждение кластеров.
  - 3.3. Отрицательная теплоёмкость кластера вблизи точки плавления.
4. Методы измерения температуры и теплоты плавления кластеров (194).
  - 4.1. Общие замечания. Зависимость температуры плавления от размера и структуры кластеров.
  - 4.2. Ранние методы измерения температуры плавления кластеров.
  - 4.3. Оптические методы измерения температуры плавления кластеров.
  - 4.4. Калориметрическое измерение температуры и теплоты плавления класте-

ров в молекулярном пучке. 4.5. Измерение калорической кривой по фотофрагментации кластеров. 4.6. Метод ионной калориметрии. 4.7. Лазерные методы плавления наночастиц.

## 5. Заключение (204).

## Список литературы (205).

### 1. Введение

Одной из наиболее актуальных областей исследований в физике и химии в настоящее время являются исследования кластеров и наночастиц (см., например, монографии, сборники научных трудов и обзорные статьи [1–46] и приведённые в них ссылки). Кластерам отведена седьмая позиция в классификации В.Л. Гинзбурга особо важных и интересных проблем физики и астрофизики [47, 48]. Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии [49, 50] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности [1, 23, 27, 37, 39]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы привлекают в последнее время возрастающий интерес также в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [44, 51–54]. Использование кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физических, химических и термодинамических свойств. Благодаря дискретной структуре энергетических уровней и большой величине отношения поверхности к объёму кластеры и наночастицы характеризуются особыми

Г.Н. Макаров. Институт спектроскопии РАН,  
ул. Физическая 5, 142190 г. Троицк, Московская обл.,  
Российская Федерация  
Тел. (496) 751-02-32. Факс (496) 751-08-86  
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 3 марта 2009 г.,  
после доработки 17 марта 2009 г.

свойствами, которые отличны как от свойств составляющих их отдельных частиц, так и от свойств объёмного вещества. В столь малых системах важную роль играют квантовые, туннельные, а также структурные, размерные и поверхностные эффекты. Поэтому многие свойства и параметры кластеров и наночастиц, в том числе температура и теплота плавления, подвержены влиянию указанных эффектов [43]. Температура и теплота плавления кластеров и наночастиц — важные физические параметры, представляющие большой интерес для научных и практических применений. В то же время определение температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц сталкивается с большими трудностями. Разработанные для определения этих параметров методы уникальны и вызывают восхищение. Именно рассмотрению экспериментальных методов определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц посвящён данный обзор.

Кластеры и наночастицы — это, по сути, одни и те же агрегаты. Как отмечено в замечательной книге Паули [1], кластерами называются агрегаты, насчитывающие от нескольких единиц до нескольких миллионов атомов или молекул, которые удерживаются вместе различными типами связи, с энергией связи в диапазоне от нескольких десятых электронвольта до нескольких электронвольт. В рамках этого определения к кластерам относятся небольшие агрегаты атомов и молекул, характеризующиеся слабой ( $\leq 0,05–0,2$  эВ) ван-дер-ваальсовой связью, более сильной ( $\approx 0,3–0,6$  эВ) водородной связью, а также агрегаты, состоящие из атомов металлов, полупроводников и углерода, с довольно сильной ( $\approx 1–10$  эВ) связью. Указанные агрегаты сильно отличаются друг от друга по своей структуре, типу и силе связи, а также по физическим и химическим свойствам [1, 27, 30, 31, 36, 39, 43]. Наночастицами обычно называют небольшие агрегаты, размер которых находится в диапазоне примерно от 1 до 100 нм (или от 10 до 1000 Å) [55–57]. Сопоставим размеры кластеров и наночастиц. Радиус сферического кластера, содержащего  $N$  атомов, определяется как

$$R_N = R_0 N^{1/3}, \quad (1.1)$$

где  $R_0$  — радиус мономера. При  $R_0 \approx 2–3$  Å кластер, содержащий  $N \approx 10^7$  атомов, имеет радиус  $R_N \approx 400–600$  Å, а у кластера из 50 атомов  $R_N \approx 7,5–11$  Å. Таким образом, кластеры с числом атомов в диапазоне  $50 \leq N \leq 10^7$  и наночастицы представляют собой одни и те же агрегаты. Поэтому в дальнейшем мы не будем делать различия между кластерами и наночастицами, за исключением случаев, когда будут рассматриваться кластеры небольшого размера ( $N \leq 10$ ), которые мы не будем относить к наночастицам. Отметим здесь также, что под наночастицами чаще всего подразумеваются агрегаты, состоящие из атомов металлов, углерода и полупроводниковых элементов, а также из композитных материалов, т.е. агрегаты, характеризующиеся сильной связью. В то же время сравнительно большие кластеры молекулярных и благородных газов, в том числе ван-дер-ваальсовы кластеры, также относятся к наночастицам. Общность всех указанных выше агрегатов подтверждается также тем обстоятельством, что для описания электронных свойств и электрической проводимости объектов малого размера (например, нанопроволок и наноконтактов), которые, как и кластеры,

характеризуются большой величиной отношения поверхности к объёму, можно использовать те же теоретические модели и подходы, которые применяются для описания кластеров [58].

Необходимо отметить, что в приведённом выше определении кластеров, основанном на количестве составляющих его атомов (молекул), не содержится очень важное положение о проявлении в кластерах размерных эффектов. Именно зависимость физических, химических и термодинамических свойств и параметров кластеров (в том числе температуры и теплоты плавления) от размера и отличие этих свойств и параметров от таковых для макроскопического вещества являются определяющими факторами для кластеров.

Обзор построен следующим образом. Раздел 2 посвящён рассмотрению температуры (внутренней энергии) кластеров и наночастиц. Дано кинетическое и термодинамическое определение температуры кластеров. Подчёркнуто влияние температуры кластеров на их свойства, отмечена роль температуры кластеров в физико-химических процессах с участием кластеров и кластерных пучков. Приведены оценки температуры кластеров, получаемых при расширении газа без носителя в сопловых источниках. Показана связь между температурой кластеров и потенциалом взаимодействия атомов и молекул в кластерах, а также между температурой кластеров и теплотой испарения. В разделе 3 рассматриваются особенности фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах по сравнению с аналогичным фазовым переходом в макроскопических системах. Анализируются отличительные особенности фазового перехода в кластерах — сосуществование двух фаз и возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления. Качественно рассматривается конфигурационное возбуждение кластеров как основа фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах.

В разделе 4, который является центральным в обзоре, рассмотрены экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц. Рассмотрены ранние методы измерения температуры плавления больших кластеров, оптические и калориметрические методы измерения температуры и теплоты плавления. Приведены зависимости температуры плавления кластеров от размера. Показано влияние структуры кластеров на их температуру плавления. Подробно анализируются разработанные недавно довольно сложные и прецизионные методы измерения температуры и теплоты плавления кластеров, в которых в качестве измерителей энергии используются сами кластеры, играющие роль "высокочувствительных калориметров". Кратко обсуждаются лазерные методы наблюдения фазового перехода твёрдое тело – жидкость в наночастицах. Наконец, в заключительном разделе 5 приводятся основные результаты обсуждаемых исследований и наиболее важные, по мнению автора, достижения и перспективы.

## 2. Температура кластера (наночастицы)

### 2.1. Кинетическое и термодинамическое определение температуры кластеров

Температура кластера (наночастицы) определяется энергией случайного движения составляющих кластер ато-

мов или молекул относительно его центра масс. Если вращательные и поступательные степени свободы кластера "заморожены", то внутренняя температура кластера  $T_{cl}$  определяется соотношением

$$\frac{3N}{2} k_B T_{cl} = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i (v_{cm} - v_i)^2}{2} \right\rangle, \quad (2.1)$$

где  $m_i$  и  $v_i$  — масса и скорость составляющих кластер атомов (молекул),  $v_{cm}$  — скорость центра масс кластера,  $N$  — число частиц в кластере и  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Соотношение (2.1) представляет собой кинетическое определение температуры кластера. Температуру кластера можно определить также как термодинамическую величину:

$$T_{cl} = \frac{dE}{dS}, \quad (2.2)$$

где  $E$  и  $S$  — соответственно полная внутренняя энергия и энтропия кластера. Температуры, определяемые соотношениями (2.1) и (2.2), — это, вообще говоря, разные величины, и их различие может привести к принципиальным последствиям (см., например, работы [38, 59, 60] и ссылки в них). При термодинамическом рассмотрении кластеров учитывается не только энергия теплового движения атомов, но и потенциальная энергия взаимодействия атомов в кластере, в том числе энергия конфигурационного возбуждения. Так, для кластера, состоящего из  $N$  атомов с парным взаимодействием,

$$E = U + K = \sum_{i,j} u(r_{ij}) + \frac{m}{2} \sum_i \left( \frac{dr_i}{dt} \right)^2. \quad (2.3)$$

Здесь  $U$  — полная потенциальная энергия,  $K$  — полная кинетическая энергия атомов,  $u(r_{ij})$  — потенциал взаимодействия двух атомов при расстоянии между ними  $r_{ij} = r_i - r_j$ , где  $r_i, r_j$  — координаты атомов,  $m$  — масса атома. Для энтропии кластера в данном случае можно взять общее выражение для энтропии [61]:

$$S = -\langle \ln P \rangle = - \sum_i P_i \ln P_i, \quad (2.4)$$

где индекс  $i$  характеризует состояние кластера и  $P_i$  — вероятность нахождения кластера в этом состоянии ( $\sum_i P_i = 1$ ). Под конфигурационным возбуждением понимаются переходы из основного состояния кластера на локальные минимумы многомерного пространства поверхности потенциальной энергии. В частности, именно конфигурационные возбуждения приводят к изменению структуры и агрегатного состояния кластеров [7, 25, 38, 45, 59, 60] (см. также раздел 3).

Термодинамическое определение температуры кластера является более полным и точным. Термодинамическое рассмотрение кластеров с учётом их полной внутренней энергии и энтропии позволяет описывать многие процессы, происходящие при структурных переходах, и даёт более глубокое и детальное понимание физики фазовых переходов в кластерах [7, 38, 45, 60] (см. раздел 3). Так, на основе термодинамического рассмотрения была предсказана, например, возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления [62–67]. Экспериментально отрицательная теплоёмкость кластеров наблюдалась в ряде работ [68–73] (см. раздел 3.3).

Температура кластеров зависит от типа (состава) кластеров и способа их получения и стабилизации; она может варьироваться в широких пределах [43]. Например, стабилизированная за счёт процесса испарения температура кластеров  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  составляет соответственно 0,15 и 0,38 К [74, 75]. Температуры кластеров благородных газов, получаемых в молекулярных пучках, а также методом агрегации, составляют, как правило, от нескольких градусов до нескольких десятков градусов Кельвина. Молекулярные кластеры (в том числе кластеры с водородной связью) характеризуются температурой от нескольких десятков до нескольких сотен градусов Кельвина. Температура кластеров металлов и углерода (в том числе фуллеренов), получаемых лазерными методами или в разрядах, может достигать 3500–4000 К, а кластеров тугоплавких материалов — 4500–5000 К. Температура кластеров может существенно возрасти в результате их возбуждения, например, электронным ударом [76–80], энергичными ионами [81, 82], лазерным излучением [83–89], в том числе под воздействием мощных сверхкоротких лазерных импульсов [24, 26–29], а также при столкновении высокоэнергетических кластеров и кластерных ионов с твёрдой поверхностью [17, 39] или между собой во встречных пучках [90–96] (см. недавние обзоры [39, 43] и ссылки в них). В равновесных условиях верхнее предельное значение температуры кластера определяется точкой кипения вещества кластера. Следовательно, равновесная температура кластеров тугоплавких материалов, углерода и металлов может изменяться в довольно широких пределах, в то время как температура молекулярных кластеров имеет гораздо меньший диапазон изменения, а температура кластеров инертных газов, в особенности кластеров гелия, — ещё более ограниченный диапазон.

## 2.2. Влияние кластерной температуры на свойства кластеров и процессы с их участием

Кластерная температура является важным физическим параметром и играет существенную роль во многих физико-химических процессах с участием кластеров и кластерных пучков [43]. От внутренней температуры кластеров зависят их поляризуемость и магнитные моменты, потенциалы ионизации, структура и оптические свойства (см. раздел 4.3). Внутренняя температура влияет также на многие другие свойства кластеров и процессы с их участием [97, 98]. Например температура кластера является определяющим фактором в процессах передачи заряда при столкновении металлических кластерных ионов с атомами металлов [99, 100] — процессах, лежащих в основе многих химических реакций.

От температуры кластеров и кластерных ионов зависят каналы их фрагментации при столкновении с атомами и с твёрдой поверхностью [39, 43], а также механизмы релаксации энергии — фрагментация, эмиссия электронов и заряженных частиц, излучение света [39, 43]. Так, на примере кластеров углерода показано [81, 84], что при температуре выше 3000 К основными каналами релаксации энергии кластеров являются фрагментация и термоэлектронная эмиссия, а при более низких температурах доминирует процесс охлаждения кластеров за счёт испускания равновесного излучения. Температура кластеров существенно влияет на скорости их реакций с

другими реагентами [101, 102], а также на скорости и каналы химических реакций, протекающих на поверхности или внутри больших ( $N \geq 10^3$ ) ван-дер-ваальсовых кластеров (см., например, [103–106]). Особенно интересны в этом плане химические реакции внутри наноклапелек (кластеров) сверхтекучего гелия  $^4\text{He}_N$  [33, 36, 105], которые представляют собой уникальную изолированную среду для проведения реакций.

Весьма интересная и важная с точки зрения практических приложений зависимость от температуры кластеров наблюдается при формировании наноструктур на поверхности и осаждении плёнок из кластеров [107, 108]. Большие кластеры ( $N \geq 10^3$ ), характеризующиеся высокой внутренней температурой, при осаждении на горячую поверхность легко деформируются и формируют двумерные структуры. Так, в работе [107] методом молекулярной динамики показано, что кластеры  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с числом частиц  $N = 10^3$ , имеющие температуру  $T_{\text{cl}} \geq 2400$  К, при осаждении на поверхность пиролитического графита образуют плёнку толщиной не более двух атомных слоёв. Установлено, что благодаря большой внутренней энергии горячие кластеры нанометрового размера легко деформируются на твёрдой поверхности, трансформируясь при этом из трёхмерных структур в двумерные. Такая трансформация горячего кластера может происходить даже при комнатной температуре поверхности [108]. Высокая энергия кластеров позволяет атомам легко преодолевать существующие локальные барьеры и переориентироваться на поверхности так, что при этом образуется очень качественная плёнка однородной толщины. Такая технология открывает возможность выращивания однородных плёнок из тугоплавких сверхпроводящих материалов [107, 108].

### 2.3. Температура кластеров, получаемых в сопловых источниках

Температуру больших кластеров, генерируемых в сопловых источниках, можно получить из измерений дифракции электронов. Электронный пучок, пересекающий с кластерным пучком, формирует дифракционные кольца [109]. Диаметры колец дают параметры решётки, которые позволяют определить температуру решётки на основе сравнения с данными для объёмного вещества. При этом учитываются также размерные эффекты кластеров. Однако такой метод оценки температуры применим только для кластеров, кристаллизующихся в ту же фазу, что и объёмное вещество. В случае кластеров инертных газов для применимости этого метода необходимо, чтобы кластер состоял примерно из  $10^3$  или более атомов, поскольку кластеры меньшего размера имеют не плотноупакованную кристаллическую, а квазикристаллическую икосаэдральную структуру (см., например, [43] и ссылки там).

Результаты экспериментов показывают, что внутренние температуры больших кластеров, формирующихся в сопловых источниках без газа-носителя, практически не зависят от условий их получения, таких как температура и давление газа в источнике. Температуры больших кластеров представляют собой некоторые характерные температуры материалов, из которых сформированы кластеры. Температуру кластеров можно оценить следующим образом [110, 111]. Время жизни  $\tau$  атома на поверхности кластера, имеющего температуру

$T_{\text{cl}}$ , определяется хорошо известным соотношением [112]:

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{\Delta E_s}{k_B T_{\text{cl}}} \right), \quad (2.5)$$

где  $\tau_0$  — период колебаний атома на поверхности,  $\Delta E_s$  — теплота сублимации или парообразования и  $k_B$  — постоянная Больцмана. Охлаждение больших кластеров за счёт испарения в высоком вакууме заканчивается, по крайней мере, за времена порядка  $10^{-3}$  с. Это время сопоставимо с временем пролёта от источника до анализирующего кластера электронного пучка. Время нахождения атома на поверхности кластера составляет примерно  $10^{-2} - 10^{-3}$  с, что сравнимо с временем пролёта или немного превышает его [110]. Взяв типичную величину  $10^{-12}$  с для периода колебаний  $\tau_0$  атома на поверхности и величину  $10^{-2}$  с для времени жизни атома на поверхности кластера, мы получим внутреннюю температуру кластера:

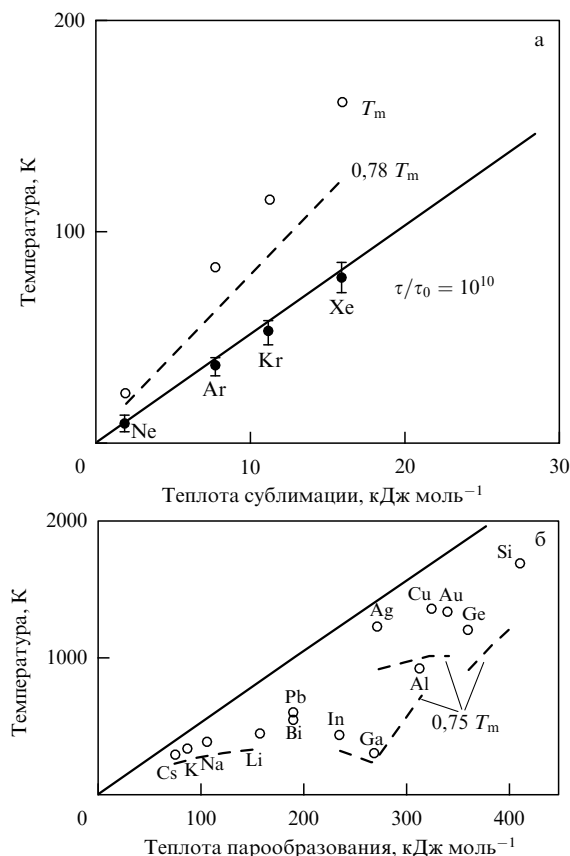
$$T_{\text{cl}} = (10 k_B \ln 10)^{-1} \Delta E_s. \quad (2.6)$$

На рисунке 1а показана верхняя предельная внутренняя температура больших ван-дер-ваальсовых кластеров благородных газов как функция теплоты сублимации для объёмного вещества [110]. Видно, что соотношение (2.6) очень хорошо описывает экспериментальные результаты. Вместе с тем отметим, что температура ван-дер-ваальсовых кластеров, получаемых в сопловых источниках, вовсе не является постоянной величиной, как это, казалось бы, следует из соотношения (2.6). Температура кластеров зависит от размера, поскольку от него зависит также теплота сублимации атомов с поверхности кластера.

Поскольку внутренняя температура свободного кластера в условиях вакуума определяется испарительным охлаждением (см. разделы 2.4 и 2.5), соотношение (2.6) применимо и для оценки температуры металлических кластеров, получаемых при расширении пара без газа-носителя (рис. 1б). Результаты исследований показывают также [43], что большие кластеры благородных газов, получаемые в сопловых источниках без газа-носителя, являются твёрдыми, в то время как кластеры металлов, получаемые при расширении пара без газа-носителя, — жидкими. Это следует из данных, приведённых на рис. 1. Так, из рис. 1а видно, что полученные на основании соотношения (2.6) температуры ван-дер-ваальсовых кластеров меньше их температур плавления, а значит, ещё меньше температур плавления объёмных веществ. В то же время, из рис. 1б следует, что полученные из (2.6) температуры металлических кластеров значительно больше температур плавления объёмных веществ и, следовательно, ещё больше температур плавления соответствующих кластеров.

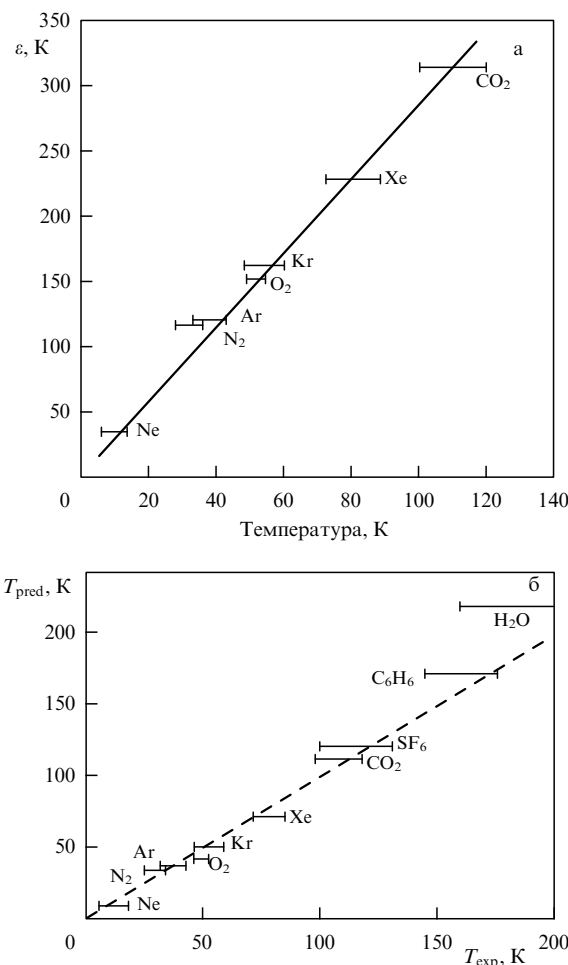
### 2.4. Связь между температурой кластера и межмолекулярным потенциалом взаимодействия

Существует связь температуры кластера с межмолекулярным потенциалом взаимодействия атомов (молекул) в кластере. В работе [109] на основе измерений параметров кристаллической решётки были получены (с использованием известных значений коэффициентов температурного расширения [113]) следующие значения темпера-



**Рис. 1.** (а) Внутренние температуры кластеров, формирующихся при расширении чистого (беспримесного) газа, вычисленные на основе соотношения (2.6), в зависимости от теплоты сублимации (сплошная линия). Приведены также экспериментальные данные для температур кластеров, полученные в работе [109] (чёрные кружки), температуры плавления  $T_m$  объёмных веществ (светлые кружки) и заниженные температуры плавления для кластеров инертных газов, состоящих из 1000 атомов (штриховая линия) [110]. (б) Внутренние температуры кластеров металлов, формирующихся при расширении чистого (беспримесного) пара, в зависимости от теплоты испарения, вычисленные на основе соотношения (2.6) (сплошная линия). Приведены также температуры плавления объёмных веществ (кружки) и заниженные температуры плавления для кластеров, состоящих из 1000 атомов (штриховые линии) [110].

туры ван-дер-ваальсовых кластеров:  $T_{cl}(\text{Ne}) = 10 \pm 4$  К;  $T_{cl}(\text{Ar}) = 37 \pm 5$  К;  $T_{cl}(\text{Kr}) = 53 \pm 6$  К и  $T_{cl}(\text{Xe}) = 79 \pm 8$  К. Обнаружена закономерность: чем сильнее притяжение между атомами в кластере, тем выше температура кластера. Это указывает на то, что температура кластера должна быть связана с межмолекулярным потенциалом. Указанная связь находится в согласии с процессами конденсации и испарения в кластерных пучках [114]. Во время роста кластеров в расширяющейся струе теплота конденсации поглощается газом, так что температура кластеров высокая и почти постоянная в течение всего процесса роста кластеров. После окончания процесса расширения, когда кластеры свободно летят в вакууме, конденсация прекращается, а процесс испарения продолжается. Таким образом, температура кластеров понижается до тех пор, пока ни один атом уже не может испариться. Следовательно, чем меньше энергия связи атомов в кластере, тем ниже конечная температура кластера.



**Рис. 2.** (а) Взаимосвязь глубины потенциальной ямы  $\epsilon$  межатомного или межмолекулярного потенциала с оцененной температурой кластеров в пучке. Экспериментальные результаты показывают линейную зависимость (сплошная прямая) [109]. (б) Сравнение измеренных в работах [124–126] и предсказанных на основе соотношения (2.8) (штриховая линия) температур испаряющихся кластеров [121].

Если считать энергию связи атомов в кластере пропорциональной глубине потенциальной ямы  $\epsilon$  потенциала Леннарда-Джонса инертного газа, то можно показать (рис. 2а), что температура кластера  $T_{cl}$  пропорциональна  $\epsilon$ . Другими словами, для кластеров инертных газов в пучке существует постоянное соотношение между термической энергией и энергией связи.

Вместе с тем следует отметить, что в случае небольших кластеров процессы конденсации – испарения могут привести к более низким температурам. Так, в работе [115] для аморфных кластеров аргона небольшого размера ( $N < 50$ ) было получено значение  $T_{cl} = 27 \pm 3$  К, что значительно ниже температуры кристаллических кластеров. Связь между  $T_{cl}$  и  $\epsilon$  можно обобщить и на другие кластеры. В работе [116] на основе дифракционных картин были получены также температуры кластеров N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Соответствующие результаты приведены на рис. 2а вместе с данными для кластеров инертных газов. Наблюдаемое очень хорошее согласие указывает на то, что используемый для кластеров аргона метод определения температуры применим также и для молекулярных кластеров.

## 2.5. Связь между температурой кластера и теплотой испарения

Температуру кластеров и наночастиц можно получить также на основе теории мономолекулярных реакций [117, 118]. Хорошо известно, что скорости мономолекулярных реакций сильно зависят от температуры. Характер этой зависимости можно использовать для определения энергии активации, обычно интерпретируемой как минимальное количество энергии, которое должно локализоваться на координате реакции. В случае кластеров и наночастиц процессы диссоциации (испарения) рассматриваются с привлечением для описания системы энергии вместо температуры. Точные вычисления констант скоростей испарения выполнены в работах Клотса [119, 120]. Основным результат этих работ, имеющий непосредственное отношение к рассматриваемой в данном обзоре проблеме, состоит в том, что температуру испаряющегося агрегата (кластера) можно оценить из следующего соотношения:

$$\frac{RT_{cl}}{\Delta E} = \text{const}, \quad (2.7)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $\Delta E$  — молярная энергия парообразования. Константа в правой части соотношения (2.7) в грубом приближении не зависит от материала кластера и является очень медленно убывающей функцией времени (поскольку кластер охлаждается). Так, при временной шкале в несколько десятков микросекунд вычисления дают для константы типичную величину  $\approx 4 \times 10^{-2}$  [120].

Соотношение (2.7) можно представить также [121] в виде

$$\frac{\Delta}{k_B T_{cl}} \approx \gamma, \quad (2.8)$$

где  $\Delta$  — энергия испарения (парообразования) на частицу. В соотношении (2.8) параметр  $\gamma$ , равный обратной величине константы в соотношении (2.7), называется параметром Гспана. Как отмечено выше, он почти не зависит от размера и материала кластера. Параметр Гспана слабо зависит от времени и в типичной временной шкале в десятки микросекунд равен примерно 25. Отметим, однако, что выполненный недавно в работе [122] детальный анализ показывает, что величина параметра Гспана может отличаться от указанного значения примерно в 1,5 раза (как в большую, так и в меньшую сторону) в зависимости от размера и плотности состояний кластера, а также реализуемой кинетической энергии при испарении кластера.

С помощью соотношений (2.7) и (2.8) можно предсказать температуру больших кластеров, исследуемых, например, дифракционным методом. Термодинамические данные, входящие в соотношения (2.7) и (2.8), можно взять из стандартных источников (например, [123]). На рисунке 2б показано сравнение предсказанных в работах [120, 121] температур кластеров с экспериментальными результатами, полученными из измерений температуры больших ван-дер-ваальсовых кластеров методом дифракции электронов [124–126]. Штриховая линия на рисунке имеет единичный наклон, и она вовсе не является наилучшей подгонкой к экспериментальным данным. Из рисунка 2б видно, что предсказанные результаты довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

## 3. Особенности фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах

Прежде чем перейти к рассмотрению экспериментальных методов определения температуры и теплоты плавления кластеров, приведём некоторые результаты теоретических исследований и компьютерного моделирования фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах. Это позволит составить более полное представление об особенностях фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах и о сути рассматриваемых в обзоре вопросов.

Фазовый переход твёрдое тело – жидкость описывается в рамках классической термодинамики. Указанный переход в кластерах является более сложным, чем в объёмном веществе [7, 25, 38]. Развитая для описания кластеров статистическая модель позволяет понять, что такое агрегатное состояние с микроскопической точки зрения. Наибольший прогресс в понимании этого вопроса достигнут при исследовании фазового перехода в кластерах методами компьютерного моделирования. Кластер как система, состоящая из конечного числа связанных атомов, лучше подходит для компьютерного анализа, чем макроскопическая система. Кроме того, фазовый переход — это коллективное явление, в котором принимает участие много атомов. Численные компьютерные методы позволяют это учесть в противоположность аналитическим методам, основанным на одночастичном приближении. Следует отметить также, что кластеры являются удобной моделью для описания макроскопических систем. Ниже мы кратко и на качественном уровне рассмотрим некоторые результаты исследований фазового перехода в кластерах. Довольно глубокое и детальное изложение этого вопроса дано в работах группы Берри (R.S. Berry) [65, 127–139], а также в работах Валеса (D.J. Wales) [64, 65, 140–146] и Б.М. Смирнова [7, 38, 59, 60, 147, 148] (см., например, обзоры [7, 25, 38, 45] и приведенные в них ссылки).

Наиболее важными результатами исследований фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах и наночастицах являются: 1) сосуществование двух фаз в определённой области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия; 2) представление фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах как конфигурационного возбуждения и 3) возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления.

### 3.1. Сосуществование двух фаз

Важным отличительным свойством фазового перехода в кластерах по сравнению с аналогичным переходом в макроскопических системах является сосуществование жидкого и твёрдого состояний в некотором диапазоне температур в окрестности точки плавления [7, 38, 128–140, 148, 149]. В результате теоретических исследований и компьютерного моделирования, выполненных ещё в 1970-х годах, установлено [150–154], что кластеры атомов и молекул могут показывать два (или более) стабильных состояния, соответствующие жидким и твёрдым формам. При подходящих условиях эти состояния могут соответствовать и другим формам, например, стекловидной (glassy-like) [38, 147] или форме талого снега (slush-like) [59, 129, 137–139]. Мы рассмотрим здесь сосуществование твёрдого и жидкого состояний.

Сосуществование фаз означает, что определённую часть времени кластер находится в твёрдом состоянии, а другую часть — в жидком.

Суть явления сосуществования двух фаз состоит в следующем. Кластер (частица) с конечным числом атомов  $N$  в тепловом равновесии имеет чётко разграниченную температурную область, ограниченную снизу температурой перехода в твёрдое состояние  $T_{\text{sol}}^*$ , а сверху — температурой перехода в жидкое состояние  $T_{\text{liq}}^*$ . Внутри этой области кластер может находиться либо в твёрдой, либо в жидкой форме. При температуре  $T > T_{\text{liq}}^*$  стабильной является только жидкая форма, а при температуре  $T < T_{\text{sol}}^*$  — только твёрдая. Для конечного числа частиц эти две температуры не равны между собой, по крайней мере, для небольших величин  $N$ . Разность между этими температурами — область сосуществования двух фаз,  $\Delta T_{\text{co}} = T_{\text{liq}}^* - T_{\text{sol}}^*$ , стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Такое свойство показывают не все кластеры; по крайней мере, им не обладают кластеры  $^4\text{He}$ .

Внутри указанной области сосуществования двух фаз имеется температура  $T_{\text{eq}}(N)$ , для которой свободные энергии твёрдого  $F_{\text{sol}}(N, T)$  и жидкого  $F_{\text{liq}}(N, T)$  состояния равны между собой [38, 60, 131, 136, 149]. Эту температуру — температуру термодинамического равновесия — можно назвать температурой плавления кластера. В основе явления сосуществования двух фаз лежит тот факт, что микроканоническая зависимость (или кривая)  $T(E)$  может содержать ван-дер-ваальсову "петлю" или "S-изгиб" (см. раздел 3.3). Наличие такой петли в зависимости  $T(E)$  предполагает, что существует область температур, в которой возможны два стабильных состояния системы (функция распределения энергии является бимодальной [65, 128, 139]). Такие S-изгибы в кривой  $T(E)$  обнаружены в расчётах, основанных, например, на плотности состояний при постоянных давлении и объёме [62–67].

Следует отметить, что сосуществование двух фаз в кластерах не следует понимать в статистическом физическом смысле, в условиях, когда все параметры системы усредняются по большому отрезку времени и успевают приходиться в равновесие. Сосуществование двух фаз возможно только в динамическом смысле, в условиях, когда термодинамические величины, такие, как, например, кинетическая энергия и энтропия, усредняются по короткому периоду времени (см. также раздел 3.3). Лишь в этом случае возможно сосуществование в кластере двух (или более) различных фаз, соответствующих твёрдому или жидкому состоянию [128–133]. Различные фазы можно соотнести к различным областям поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кластера (рис. 3). Можно сказать, что динамическое сосуществование двух фаз в кластерах является аналогом флуктуаций между двумя геометрическими структурами (изомерами) молекулы, которые должны иметь свои собственные характеристические температуры в микроканоническом ансамбле.

### 3.2. Конфигурационное возбуждение кластеров

Образование жидкого агрегатного состояния связано с конфигурационным возбуждением, которое в случае макроскопической системы состоит в образовании пустот и вакансий внутри системы [7, 25, 38]. Конфигурационное возбуждение системы можно рассматривать исходя из свойств её электронной энергии. Однако чаще конфигурационное возбуждение рассматривается без

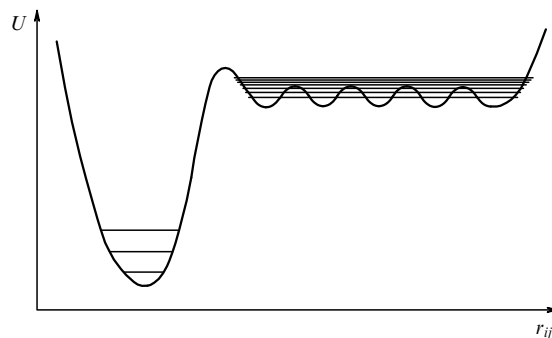


Рис. 3. Схематическое представление системы, характеризующейся глубокой, узкой потенциальной ямой с разреженной структурой уровней, которая соответствует твёрдой фазе, и широкой областью с более высокой энергией, с неглубокими минимумами потенциальной энергии и высокой плотностью состояний, которая соответствует жидкой фазе. Две области разделены потенциальным барьером, что обеспечивает каждой форме собственное независимое существование [131].

изменения электронного состояния системы, т.е. в условиях, когда атомы движутся по одной поверхности электронной энергии, или, как её называют для кластеров, по одному электронному ландшафту [7, 38].

Эволюция простых кластеров, состоящих из атомов инертных газов, обычно рассматривается как классическое движение атомов в потенциальных ямах, создаваемых атомными взаимодействиями. Этот подход был использован первоначально в компьютерных расчётах [155, 156] для нахождения энергии кластера. Чтобы определить минимум внутренней энергии кластера и соответствующую ему внутреннюю конфигурацию атомов, в расчётах можно начать с произвольной конфигурации атомов и подсчитать энергию для этой конфигурации. Далее сместить атомы так, чтобы новая конфигурация атомов привела к более низкой энергии кластера. Можно надеяться найти таким способом глобальный минимум для энергии кластера и соответствующую ему оптимальную конфигурацию атомов в кластере. Однако такую программу нельзя реализовать, поскольку поверхность потенциальной энергии кластера имеет много локальных минимумов и седловых точек. Например, кластер с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса между атомами (леннард-джонсовский кластер), состоящий из 13-ти атомов, характеризуется 988 локальными минимумами ППЭ [155, 156]. Более детальный анализ [157] свидетельствует о 1478 локальных минимумах и 17357 седловых точках для ППЭ этого кластера. Число локальных минимумов увеличивается примерно экспоненциально с ростом числа атомов в кластере [158, 159]. Соседние локальные минимумы многомерной поверхности потенциальной энергии кластера разделены барьерами, характеризующимися седловыми точками [25, 38, 59, 60].

С учётом указанных свойств поверхности потенциальной энергии эволюция кластера во времени рассматривается как переходы между соседними локальными минимумами многомерного пространства ППЭ [136, 143, 144, 160, 161]. Изучение динамики прохождения седловых точек (saddle-crossing dynamics) [162] является методом исследования эволюции кластера. Из-за наличия потенциальных барьеров время нахождения кластера вблизи определённого минимума ППЭ [163] велико по сравнению с характерным временем колебаний атомов в

кластере ( $\approx 10^{-12} - 10^{-14}$  с). В результате этого энергии теплового и конфигурационного возбуждения кластера разделяются. Первая часть определяется тепловой энергией атомных колебаний и вращений, а вторая характеризуется данным локальным минимумом ППЭ кластера [38, 60]. При нулевой температуре сохраняется только конфигурационная часть энергии, отвечающая возбуждению кластера по отношению к глобальному минимуму ППЭ, в то время как при высокой температуре кинетическая энергия движения атомов существенно превышает энергию конфигурационного возбуждения [43].

Возможность разделения энергии кластера на конфигурационную и тепловую позволяет проводить анализ динамики атомов в кластере [25, 38, 60]. В рамках такого подхода природу фазового перехода для системы связанных атомов можно объяснить на основании решёточной модели [164–167], согласно которой атомы находятся в узлах кристаллической решётки. Эта модель становится простой, если учитывать только взаимодействие ближайших соседей. В указанной модели, например, в случае квадратной кристаллической решётки рассматриваются [38, 167] два предельных распределения атомов — компактное распределение или распределение порядка, при котором энергия связи атомов максимальна, и хаотическое или беспорядочное распределение. Хаотическое распределение характеризуется более низкой энергией связи атомов по сравнению с компактным. Однако оно имеет существенно больше возможностей для реализации, т.е. статистический вес хаотического распределения и соответственно его энтропия являются большими числами. Поэтому в такой системе может происходить фазовый переход порядок–беспорядок, причём для системы большого числа атомов этот переход осуществляется скачкообразным изменением внутренней энергии и энтропии системы при определённой температуре, при которой свободные энергии для рассматриваемых распределений атомов становятся равными. Тем самым решёточная модель проясняет природу фазового перехода I рода в системе большого числа связанных атомов. Фазовый переход порядок–беспорядок моделирует фазовый переход твёрдое тело–жидкость для реальных систем и определяется конфигурационным возбуждением ансамбля атомов.

В рамках решёточной модели в качестве элементарного конфигурационного возбуждения системы рассматривается пустота (void) или пустой узел [168]. Пустота считается возмущённой вакансией, но, в отличие от вакансии в твёрдом теле, объём и форма пустоты меняются со временем. С точки зрения динамики седловых точек каждое конфигурационно возбуждённое состояние отвечает образованию определённого числа пустот в системе. Концепция пустот с усреднёнными параметрами справедлива, если конфигурационное возбуждение отделяется от теплового, связанного с колебательным движением атомов. В этом случае жидкое агрегатное состояние кластера определяется как совокупность его конфигурационных состояний с близкими энергиями возбуждения (см. рис. 3), т.е. находящимися вблизи соответствующих локальных минимумов поверхности потенциальной энергии кластера в многомерном пространстве координат атомов [38, 148].

Приведённое определение агрегатного состояния отличается от принятого в классической термодинамике, где фаза рассматривается как однородное про-

странственное распределение атомов. Поэтому в рассматриваемых терминах такое возбуждённое агрегатное состояние должно содержать много элементарных конфигурационных возбуждений. Однако в случае кластера жидкое агрегатное состояние может содержать только одно элементарное возбуждение, так что однородность пространственного распределения не является необходимым требованием для агрегатного состояния. Так, например, в случае кластера, состоящего из 13 атомов и имеющего структуру икосаэдра, фазовый переход в жидкое состояние имеет место при переходе всего одного атома из заполненной оболочки на её поверхность [7, 25, 38]. Формирование жидкого агрегатного состояния в больших кластерах связано с образованием многих пустот. В рамках концепции пустот сосуществование жидкой и твёрдой фаз в кластере является результатом образования и разрушения пустот [38, 60].

Детальное описание эволюции кластеров приводит к новым критериям для плавления кластеров и к некоторым противоречиям с классической термодинамикой. Например, в классической термодинамике в качестве критерия плавления используется критерий Линдемана [169, 170], согласно которому в точке плавления отношение амплитуды колебаний атомов к среднему расстоянию между ними достигает определённой величины (примерно 10–15 %). Развитие численных методов компьютерного моделирования кластеров привело к иным, более точным критериям плавления, таким, как критерий Эттерса–Каелберера [152–154] или критерий Берри [149, 171], основу которых составляют корреляции парных функций распределения атомов в пространстве. Соответствующие параметры изменяются скачком при плавлении кластера и, как и в случае критерия Линдемана, отражают изменения в тепловом движении атомов при плавлении, тогда как по своей природе фазовый переход связан с конфигурационным возбуждением кластера. Это свидетельствует о противоречии между природой фазового перехода и практическими критериями для его анализа. Однако результаты исследований показывают, что тепловое движение атомов даёт существенный вклад в скачок энтропии  $\Delta S$  при фазовом переходе [25, 38]. Это оправдывает применение практических критериев плавления, основу которых составляет тепловое движение атомов.

Таким образом, рассмотрение жидкого агрегатного состояния как конфигурационно возбуждённого состояния ансамбля связанных атомов, которое, в свою очередь, вызвано образованием пустот внутри системы, позволяет анализировать фазовый переход твёрдое тело–жидкость в кластерах, а также изучать различные аспекты свойств и процессов в конфигурационно возбуждённом ансамбле связанных атомов [25, 38, 59, 60].

### 3.3. Отрицательная теплоёмкость кластера вблизи точки плавления

Другим отличительным свойством кластеров по сравнению с объёмным веществом (наряду с сосуществованием двух фаз) является возможность иметь отрицательную теплоёмкость вблизи точки плавления. Отрицательная теплоёмкость кластера впервые была предсказана в работах [62, 63], а экспериментально наблюдалась в [70] на примере кластерного иона  $\text{Na}_{147}^+$ . К настоящему времени отрицательная теплоёмкость кластера вблизи точки плавления предсказана в целом ряде теоретических



работ [38, 60, 62–67]. Экспериментально она наблюдалась в работах [70–73]. Рассмотрим кратко возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера в рамках приближения двух агрегатных состояний [38, 59, 60].

Теплоёмкость кластера определяется на основе формулы

$$C = \frac{dE}{dT}, \quad (3.1)$$

где вариация  $dE$  относится к полной энергии кластера, которая включает в себя колебательное движение атомов и конфигурационное возбуждение кластера, а поступательная температура  $T$  характеризует только тепловое движение атомов. Отметим, что соотношение между температурой и энергией,  $E = E(T)$ , называется калорической кривой. В рамках приближения двух агрегатных состояний и в предположении, что калорические кривые кластера являются прямыми параллельными линиями (рис. 4), для изменения поступательной температуры кластера имеем [38, 60] соотношение

$$dT = dT_{\text{sol}} - \Delta T dw_{\text{liq}}, \quad (3.2)$$

где  $dT_{\text{sol}}$  — изменение поступательной температуры атомов твёрдой фазы,  $\Delta T$  — разность температур твёрдой и жидкой фаз и  $w_{\text{liq}}$  — вероятность нахождения кластера в жидком состоянии, которая связана с вероятностью нахождения кластера в твёрдом состоянии  $w_{\text{sol}}$  нормировочным соотношением

$$w_{\text{sol}} + w_{\text{liq}} = 1. \quad (3.3)$$

С другой стороны, температуру кластера с двумя агрегатными состояниями в области сосуществования двух фаз можно представить [38, 60] в виде

$$T = w_{\text{sol}} T_{\text{sol}} + w_{\text{liq}} T_{\text{liq}}, \quad (3.4)$$

где  $T_{\text{liq}}$  — температура жидкой фазы. Введём энергию теплового возбуждения кластера

$$dE_{\text{th}} = C_0 dT_{\text{sol}} = C_0 dT_{\text{liq}}, \quad (3.5)$$

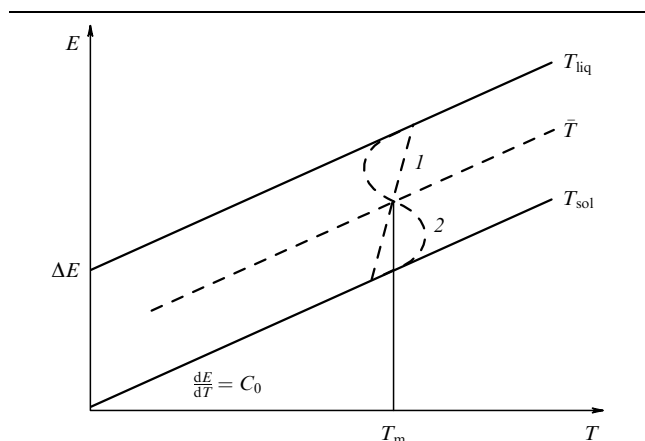


Рис. 4. Калорические кривые изолированного кластера с двумя агрегатными состояниями в одотемпературном приближении [60]: 1 — случай положительной теплоёмкости, 2 — случай отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления.

которая ответственна за движение вдоль одной из параллельных калорических прямых (см. рис. 4), где  $C_0$  — теплоёмкость кластера вдали от точки плавления [38, 60], а также энергию конфигурационного возбуждения

$$dE_{\text{con}} = \Delta E dw_{\text{liq}}, \quad (3.6)$$

ответственную за перемещение между этими прямыми. Тогда для полного изменения энергии  $dE$  изолированного кластера получим [38, 60]:

$$dE = dE_{\text{th}} + dE_{\text{con}} = C_0 dT_{\text{sol}} + \Delta E dw_{\text{liq}}. \quad (3.7)$$

В рассматриваемых условиях равновесие устанавливается при каждой новой энергии кластера, а каждое малое увеличение энергии вблизи температуры плавления расходуется частично на возбуждение теплового движения атомов и частично на конфигурационное возбуждение кластера. Если новая малая порция передаваемой кластеру энергии индуцирует конфигурационное возбуждение и при этом она, как и небольшая часть тепловой энергии атомов, переходит на конфигурационную степень свободы, то эффективная температура кластера, определяемая через среднюю кинетическую энергию на одну степень свободы, уменьшается при увеличении энергии кластера. Этот случай известен как S-изгиб на калорической кривой кластера (см. рис. 4). Такое поведение кластера следует как из теоретического анализа [62–67], так и из экспериментальных результатов [68–73].

Если принять, что изолированный кластер характеризуется двумя температурами — поступательной и конфигурационной — и использовать соотношения (3.2) и (3.7) для изменения поступательной температуры  $T$  и полной энергии кластера  $E$ , то для теплоёмкости изолированного кластера получим [38]:

$$C = \frac{dE}{dT} = C_0 \frac{1+x}{1-x}, \quad x = \Delta T \frac{dw_{\text{liq}}}{dT_{\text{sol}}}. \quad (3.8)$$

При выводе формулы (3.8) учитывалось, что при заданных условиях  $\Delta E = C_0 \Delta T$ . Отсюда следует, что теплоёмкость изолированного кластера отрицательна вблизи точки плавления, где для параметра  $x$  выполняется условие  $x > 1$  [38, 60].

Вместе с тем следует отметить, что постановка проблемы теплоёмкости изолированного кластера некорректна, по крайней мере, по двум причинам [38]. Во-первых, кластер с двумя агрегатными состояниями описывается двумя различными поступательными температурами. Поэтому рассмотрение термодинамической величины — теплоёмкости кластера — в условиях нарушения термодинамического равновесия не вполне корректно. Во-вторых, температура конфигурационного возбуждения не совпадает с поступательной температурой кластера. Следовательно, операция приведения кластера к термодинамически равновесной системе, описываемой одной, а не двумя температурами, как в представленном выше анализе, не является строгой. Поэтому, хотя отрицательный наклон калорической кривой возможен, он не отвечает строгим термодинамическим условиям [38] (см. также раздел 3.1). Итак, отрицательную теплоёмкость изолированного кластера при темпе-

ратуре плавления и вблизи неё можно получить, но это не соответствует термодинамическому равновесию, при котором определена теплоёмкость [38, 60].

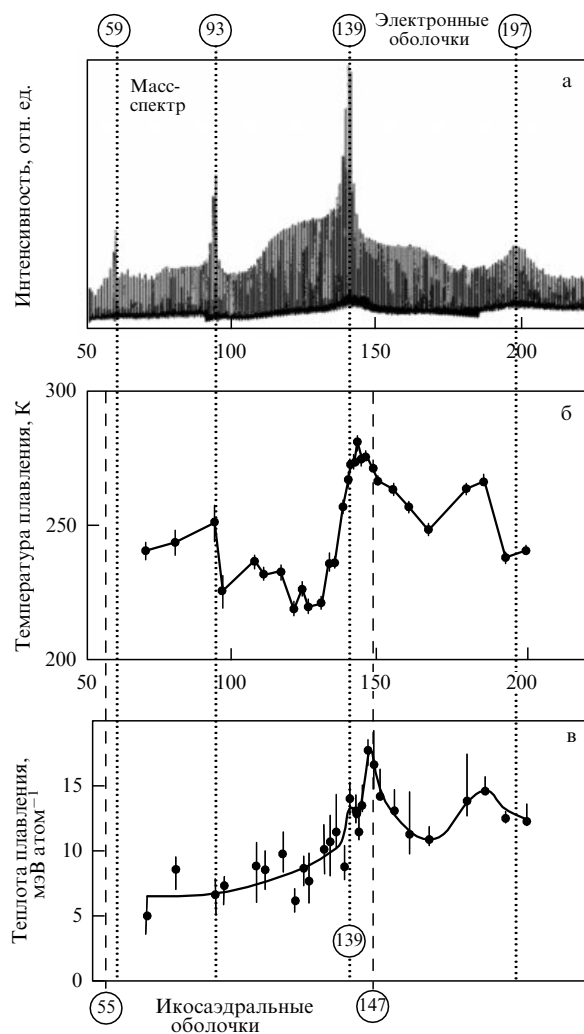
## 4. Методы измерения температуры и теплоты плавления кластеров

### 4.1. Общие замечания. Зависимость температуры плавления от размера и структуры кластеров

Макроскопическое вещество имеет чётко определённую температуру плавления  $T_m$  при данном давлении. Плавление вещества проявляется в изменении формы образца, и его можно наблюдать визуально. В отличие от этого кластеры, как отмечено в разделе 3.1, не имеют чётко фиксированной температуры плавления. В кластере твёрдая и жидкая фазы в некоторой области температур сосуществуют. При плавлении в кластерах проявляются разнообразные свойства. Измерение температуры и теплоты плавления кластеров — это довольно сложная задача. Для частиц с размерами  $N = 10^3 - 10^6$  атомов можно применить дифракционные методы (см., например, работу [43] и приведённые в ней ссылки). Однако с уменьшением размера частиц определение температуры плавления становится принципиально сложной проблемой. В то же время температура плавления кластеров является одним из наиболее важных физических параметров, представляющих большой интерес с точки зрения как научных, так и технологических применений кластеров, поскольку температурой плавления определяется порог разрушения наноструктурных элементов, систем и тонких плёнок.

Небольшие частицы имеют более низкую температуру плавления, чем объёмное вещество. Впервые это было предсказано в работе [172], а позднее подтверждено экспериментально в [173]. На основе критерия Линдемана [169, 170] физическую причину вышеуказанного явления качественно можно объяснить следующим образом. У небольших частиц доля поверхностных атомов значительно больше, чем у макроскопических тел. Поверхностные атомы имеют меньше соседних атомов и поэтому они слабее связаны и менее ограничены в их тепловом движении, чем атомы в объёмном веществе [174]. Однако для кластеров, как отмечено в разделе 3.2, существуют другие, более точные критерии плавления, в основе которых лежат парные корреляционные функции распределения атомов в пространстве [152, 153].

Исследованию плавления кластеров посвящено большое число экспериментальных [68–73, 175–186] и теоретических [62–67, 127–149, 187–198] работ. Установлены три основных отличия фазового перехода твёрдое тело – жидкость для кластеров (систем ограниченного размера) от такового для макроскопических тел: 1) температура плавления уменьшается с уменьшением размера частиц; 2) фазовый переход происходит в некоторой ограниченной области температур и 3) теплота плавления частиц меньше таковой для макроскопического вещества. Установлено также, что температура плавления небольших кластеров ( $N \leq 200$ ) может сильно флуктуировать в зависимости от размера [69, 71, 176] (рис. 5), что обусловлено зависимостью структуры кластера от размера и существованием магических чисел. Теплота плавления некоторых кластеров может превышать таковую для объёмного вещества, что отражает исключительно проч-



**Рис. 5.** Три различных набора данных, представленных в зависимости от размера кластера. (а) Масс-спектр горячих, положительно заряженных кластеров натрия ( $T \approx 400$  К). Увеличенные интенсивности массовых пиков "магических" кластеров объясняются более высокими энергиями диссоциации для кластеров с полностью заполненными электронными оболочками (показаны в верхней части рисунка). Числа (59, 93...) соответствуют числу атомов в кластере. (б) Температуры плавления кластеров. Значения сильно изменяются в зависимости от размера кластера и показывают слабую корреляцию с заполненными электронными оболочками. Температура плавления объёмного натрия (371 К) намного выше температуры плавления кластеров. (в) Теплота плавления кластеров. Для объёмного вещества теплота плавления составляет 27 мДж на атом. Число атомов, при котором происходит заполнение икосаэдральных оболочек, показано в нижней части рисунка [69].

ную структуру этих кластеров [199–202]. При фазовом переходе может наблюдаться первоначально плавление поверхностных слоёв кластера [190, 197, 203], последовательное плавление разных оболочек кластера [203, 204], а также ориентационное плавление кластеров [205, 206]. Результаты вычислений показывают, что замена в металлических кластерах ( $N = 55$ ) только одного атома кластера атомом примеси может привести к существенному увеличению [207] или, наоборот, уменьшению [208] (см. также [209]) температуры плавления кластера. Это связано с резким изменением электронной и/или атомной оболочечной структуры кластера. Температуры плавления кластеров, находящихся на подложке, в

общем случае выше температур плавления свободных кластеров [210] из-за передачи энергии поверхности. Вместе с тем взаимодействие с подложкой может привести к существенному изменению формы и структуры кластера [211, 212], а следовательно, к изменению температуры плавления. Это значительно усложняет интерпретацию влияния подложки на температуру плавления кластера [211]. Температура и теплота плавления уменьшаются примерно линейно с уменьшением радиуса кластера [203, 213, 214]. Имеет место корреляция между температурой и теплотой плавления кластера и энергией связи атомов в кластере. Чем больше энергия связи, тем выше температура и теплота плавления [215]. Покрытые тонкой оксидной плёнкой кластеры имеют более высокую температуру плавления, поскольку при этом увеличивается сила поверхностного натяжения [216]. Результаты эксперимента [70–73] и расчёта [62–67] показывают также, что кластеры могут иметь отрицательную теплоёмкость вблизи фазового перехода (см. раздел 3.3). Суть этого явления состоит в том, что энергия в столь сложных системах не является экстенсивной величиной. Большое значение имеет взаимодействие между подсистемами кластера, и это взаимодействие нельзя игнорировать [38, 190, 194].

#### 4.2. Ранние методы измерения температуры плавления кластеров

Первые измерения температуры плавления кластеров были выполнены [173] с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Метод основан на том, что в точке плавления наблюдается изменение дифракционной картины, обусловленное разупорядочением структуры кластеров. Наблюдалось уменьшение температуры плавления кластеров с уменьшением их размера. Следует, однако, отметить, что для исследования кластеров небольшого размера метод дифракции электронов непригоден из-за малой интенсивности линий и их уширения (см. обзор [43] и ссылки в нём). Кроме того, данным методом невозможно измерить теплоту плавления кластеров, поскольку метод чувствителен только к структуре кластеров.

В работе [177] температура плавления кластеров свинца радиусом 100–500 Å определялась на основе измерений отражательной способности  $R$  указанных частиц, внедрённых в прозрачную матрицу. Для данного материала отражательная способность в твёрдой и жидкой фазе различна. Следовательно, измеряя зависимость отражательной способности от температуры, можно определить температуру фазового перехода. Для разного размера кластеров в области температур 390–460 К наблюдался скачок зависимости  $R(T)$  с увеличением температуры (рис. 6). Анализ данных позволил установить [177], что температура плавления уменьшается с уменьшением радиуса частиц. Следует, однако, отметить, что на результаты этих измерений существенное влияние могло оказывать поверхностное плавление кластеров.

Калориметрический метод измерения температуры плавления больших кластеров был разработан авторами [178]. Исследовалось плавление частиц олова радиусом 50–500 Å, содержащих до  $10^7$  атомов. Частицы осаждались на поверхность тонкоплёночного калориметра из SiN. Калориметрические измерения проводились посредством подачи электрического импульса на

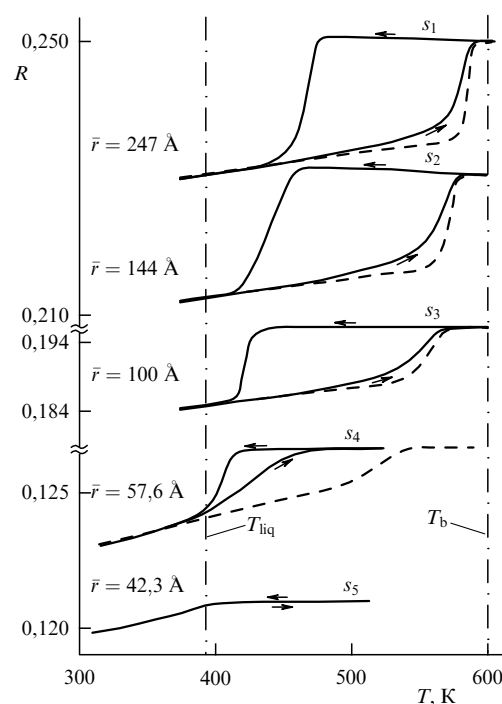


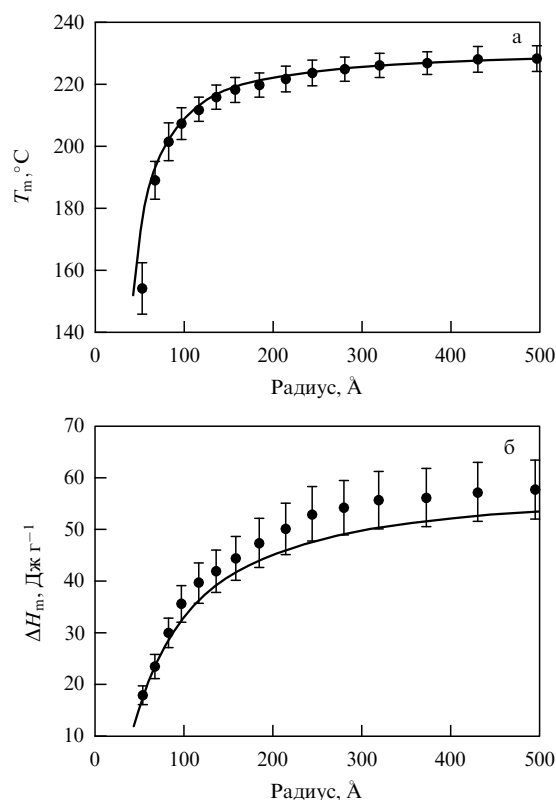
Рис. 6. Кривые отражения для пяти различных распределений наночастиц свинца по размерам ( $\bar{r}$  — средний радиус кластеров в данном распределении,  $s_1 - s_5$  — номера образцов). Сплошные линии — результаты эксперимента.  $T_{liq} \sim 392$  К — максимальная температура переохлаждения жидкости. Штриховые линии — результаты расчёта.  $T_b$  — температура плавления объёмного свинца [177].

нагреватель, состоящий из тонкой пленки Ni. Этот импульс приводил к нагреву системы, включающей в себя нагреватель, SiN-мембрану и образец Sn. Измерялись величины проходящего через систему тока и приложенного напряжения в реальном времени. Как только частицы олова начинали плавиться, сразу возникало резкое увеличение скорости потребления энергии. Последующий анализ изменения сопротивления нагревателя во времени позволял получать точные значения температуры системы, а также полной энергии, вложенной в систему. Установлено, что температура плавления кластеров резко падает (примерно от 220 до 150 °C) с уменьшением их среднего радиуса от 500 до 50 Å (рис. 7). Для объёмного вещества  $T_m = 232$  °C. Теплота плавления кластеров также сильно уменьшается — от 58,9 Дж г<sup>-1</sup> (для объёмного вещества) до  $\approx 16$  Дж г<sup>-1</sup>, т.е. примерно на 70 %.

Фазовый переход твёрдое тело–жидкость можно определить по структуре фрагментации кластеров [175, 179]. Если диссоциирующие кластеры находятся в жидкой фазе, то магические числа не будут видны в структуре их фрагментации (поскольку стабильность кластеров зависит от структуры, а жидкость не имеет упорядоченной структуры). Напротив, если магические числа хорошо проявляются в структуре фрагментации, то это доказывает, что фрагментирующий кластер имеет твёрдую структуру. Диссоциация твёрдой частицы рассматривается здесь как аналог сублимации.

#### 4.3. Оптические методы измерения температуры плавления кластеров

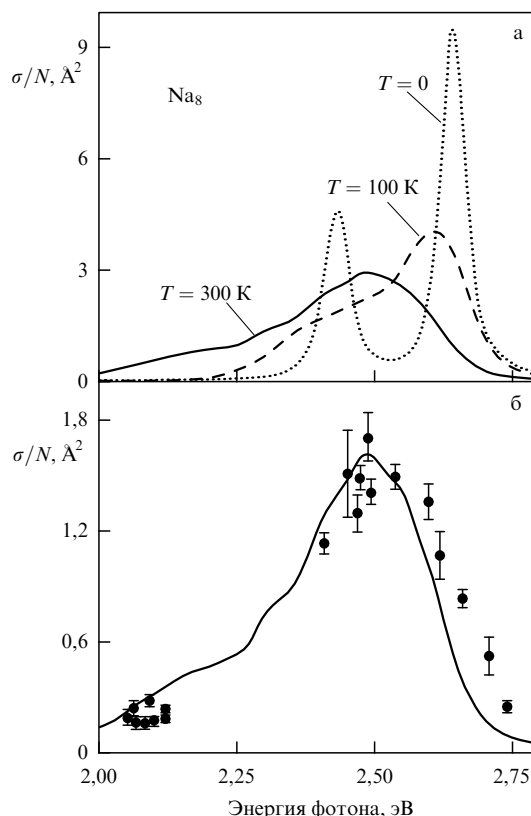
Плавление кластеров наблюдалось также [180, 181] по изменению спектральных характеристик свободных ком-



**Рис. 7.** (а) Зависимость температуры плавления кластеров олова от размера. (б) Зависимость нормированной теплоты плавления кластеров от размера. Точки — результаты эксперимента, сплошные линии — расчёт [178].

бинированных кластеров, состоящих из большой молекулы, внедрённой в кластер инертного газа. Зависимость оптических свойств кластеров от температуры [217–226] обусловлена в основном двумя причинами — изменением структуры и фазового состояния кластеров. Так, расчёты сечений поглощения кластеров натрия  $\text{Na}_8$  методом Монте-Карло показывают [217], что равновесной структурой кластера является структура с группой симметрии  $D_{2d}$ . Сечение фотопоглощения для такой геометрии характеризуется двумя пиками, разделёнными по энергии примерно на 200 мэВ (рис. 8а). Обнаружено, что сечение поглощения очень сильно зависит от колебательной температуры кластера. Структура с двумя пиками сохраняется до температуры примерно 100 К. Выше этой температуры с постепенным открытием нового фазового пространства структура изменяется, и при температуре выше точки плавления спектр, содержащий два пика, переходит в спектр, состоящий из одного широкого асимметричного пика, который очень хорошо воспроизводит экспериментальные результаты, полученные при такой же температуре (рис. 8б).

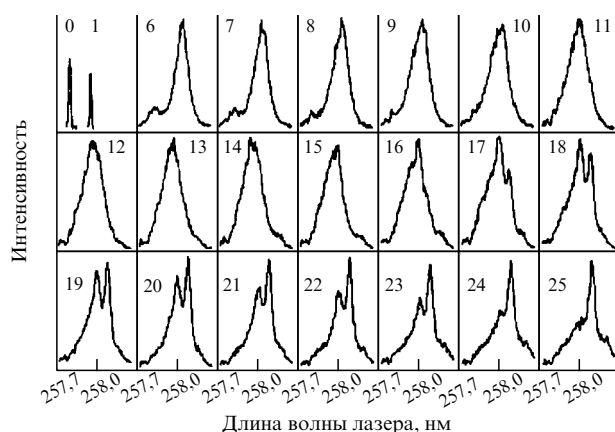
Сильная зависимость сечений фотопоглощения от температуры наблюдалась также у кластерных ионов  $\text{Na}_N^+$  в работах [218] ( $N = 4, 7, 11$ ) и [219] ( $N = 9, 21, 41$ ). Так, в работе [218] наблюдалось шесть отдельных линий поглощения в случае холодных кластерных ионов  $\text{Na}_{11}^+$  ( $T \sim 35$  К). Эти линии интерпретировались как отдельные переходы между электронными состояниями молекулы  $\text{Na}_{11}^+$ . При высокой температуре ( $T > 380$  К), когда



**Рис. 8.** (а) Расчётные сечения фотопоглощения кластеров  $\text{Na}_8$  при трёх различных колебательных температурах и (б) при  $T = 300$  К: теоретическая кривая и экспериментальные данные (кружки), полученные при 300 К в работе [226]; теоретическая кривая (сплошная линия) нормирована для того чтобы результаты расчёта привести в соответствие с экспериментальными данными (из работы [217]).

кластеры становятся жидкими, спектр состоит из двух широких пиков. Энергетическое положение этих пиков для кластеров размером  $N > 7$  хорошо объясняется моделью, в которой почти свободные электроны колеблются в сферическом контейнере. В работе [219] широкие одиночные пики поглощения наблюдались при высокой температуре кластеров ( $T > 300$  К) и значительно более узкие линии — при температуре 130 К. В случае  $\text{Na}_9^+$  при низкой температуре наблюдались два пика поглощения, удалённых друг от друга на 275 мэВ. Однако следует отметить, что на основе эволюции спектров поглощения кластеров в зависимости от температуры невозможно определить температуру плавления кластеров [227].

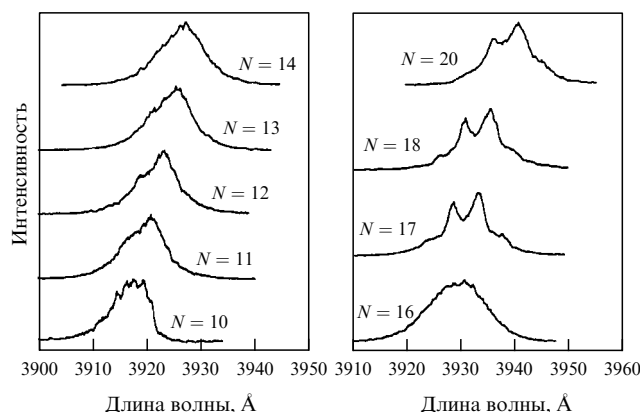
Фазовый переход твёрдое тело — жидкость наблюдался также по оптическим спектрам поглощения [220] в кластерах аргона, допированных молекулами бензола  $\text{C}_6\text{D}_6$ . В указанной работе с помощью второй гармоники лазера на красителе методом резонансной двухфотонной одночастотной ионизации  $\text{C}_6\text{D}_6$  в кластерах аргона показано, что в некотором диапазоне температур кластеры твёрдой и жидкой фазы сосуществуют в кластерном пучке: часть кластеров являются твёрдыми, а часть — жидкими. Это было установлено по наличию в электронном спектре поглощения молекул  $\text{C}_6\text{D}_6$  в области 257,7–258,0 нм двух линий разной формы, соответствующих поглощению твёрдой и жидкой фаз. Из рисунка 9 видно, что при числе атомов аргона  $N = 6–15$  спектр поглощения представляет собой широкую (около 30 см<sup>-1</sup>) бес-



**Рис. 9.** Оптические спектры поглощения кластеров аргона, допированных молекулами  $C_6D_6$  ( $C_6D_6/Ar_N$ ,  $N = 0-25$ ), в области перехода  $6_0^1$  молекулы бензола. Спектры получены с помощью фотоионизационного времяпролётного масс-спектрометра. Кластеры генерировались в газодинамической струе при расширении смеси  $Ar:He = 15:85$  при суммарном давлении газа над соплом 9 атм [220].

структурную полосу, в то время как при больших значениях  $N$  (начиная с  $N = 16$ ) в спектре на фоне широкой полосы отчётливо проявляется структура. Такая форма спектров обусловлена тем, что указанные кластеры находятся одновременно в твёрдой и жидкой фазе [220]. По интегральной интенсивности линий можно определить относительную долю кластеров, находящихся в твёрдом и жидком состояниях. Отметим, что такого типа эксперименты являются прямым подтверждением теоретических предсказаний (основанных на квантово-статистическом рассмотрении свойств кластеров) о существовании для кластеров (в отличие от макроскопического вещества) двух различных температур — температуры плавления и температуры кристаллизации, — между которыми находится чётко разграниченная область сосуществования двух фаз [38, 129, 130, 187].

Во многом аналогичные результаты были получены в работе [228]. В ней методом резонансной лазерной двухфотонной двухчастотной ионизации исследовались спектры поглощения селективированных по массе свободных гетерокластеров дихлорантрацена с криптоном ( $DCA/Kr_N$ ,  $N = 1-20$ ,  $DCA$  — dichloranthracene) в молекулярном пучке. Колебательная температура молекул  $DCA$ , определённая по интенсивности "горячих" полос в кластерах с  $N = 1-3$ , составляла  $T_v = 20-30$  К. По форме, ширине и структуре спектров поглощения молекулы на переходе  $S_0 \rightarrow S_1$ , а также величине красного смещения спектров в зависимости от числа атомов криптона в кластере в работе [228] исследовалась структура кластеров и фазовые переходы в них. На рисунке 10 видно, что в области  $N = 10-16$  спектр поглощения бесструктурный и довольно широкий (примерно от 25 до 70  $cm^{-1}$ ), и ширина спектра растёт с увеличением  $N$ . Резкое возникновение структуры в спектре и уменьшение её ширины имеют место при  $N = 17$ . Это связано с изменением структуры кластера, а именно, с переходом кластера из жидкого состояния в твёрдое [228]. Таким образом, результаты работ [220, 228] являются наглядной спектроскопической демонстрацией фазовых переходов в гетерокластерах. Отметим, что указанные пере-



**Рис. 10.** Оптические спектры поглощения селективированных по массе кластеров  $DCA/Kr_N$  ( $N = 10-20$ ) в импульсной сверхзвуковой струе (30 %  $He$  и 70 %  $Ne$ ), полученные методом резонансной двухфотонной двухчастотной ионизации с использованием времяпролётного масс-спектрометра [228].

ходы наблюдались при изменении размера кластеров при практически постоянной температуре, в то время как температура фазового перехода твёрдое тело — жидкость в кластерах растёт с увеличением  $N$ .

Температурное изменение спектров поглощения, вызванное изменением структуры кластеров, позволяет определить температуру структурных переходов. Так, в работе [222] на основе сопоставления экспериментальных и вычисленных *ab initio* спектров колебательной преддиссоциации протонированных кластеров метанола  $H^+(CH_3OH)_4$  и  $H^+(CH_3OH)_5$  была определена температура перехода кластеров ( $T_{cl} = 190$  К) из одной изомерной конфигурации в другую. Аналогичные структурные изменения наблюдались по спектрам колебательной преддиссоциации также в протонированных кластерах воды  $H^+(H_2O)_{5-8}$  [224].

#### 4.4. Калориметрическое измерение температуры и теплоты плавления кластеров в молекулярном пучке

В данном разделе мы рассмотрим разработанный в [186] калориметрический метод измерения температуры и теплоты плавления кластеров в молекулярном пучке. Эксперименты проводились с кластерами олова, характеризующимися сформированным в пучке распределением кластеров по размерам со средним размером  $\bar{N} \sim 500$ . В отличие от рассмотренной в разделе 4.2 работы [178], в которой калориметрическим методом измерялась температура плавления кластеров олова большого размера, находящихся на подложке, в работе [186] эксперименты проводились со свободными кластерами в молекулярном пучке. Поэтому влияние подложки на температуру плавления кластеров полностью исключалось. Кроме того, эксперименты с молекулярным пучком позволили авторам исследовать также температурное поведение небольших кластеров.

Схема экспериментальной установки с калориметром показана на рис. 11 [229]. Кластерный пучок падал на тонкий образец (толщина 1 мкм, диаметр 10 мм) монокристалла  $Mo(100)$  или  $W(100)$ , заключённого между двумя пластинками из тантала ( $Ta$ ) толщиной 0,25 мм, имеющими в центре отверстия диаметром 7 мм. С помощью манипулятора монокристалл с держателем мог устанавливаться в гнездо массивного терморегуля-

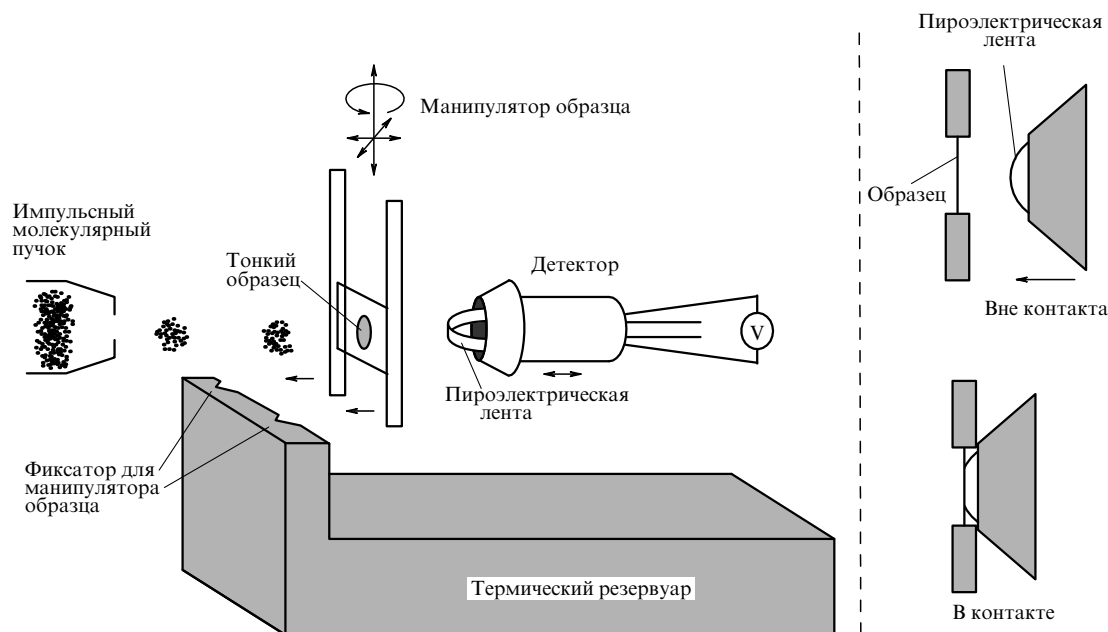


Рис. 11. Схема высоковакуумного калориметра с подвижным детектором на основе тонкой пьезоэлектрической плёнки. В правой части рисунка крупным планом показан детектор вне контакта и в контакте с образцом [229].

тора. В калориметре использовался пьезоэлектрический детектор с чувствительным элементом на основе пироактивной фольги площадью  $4 \times 20$  мм и толщиной 9 мкм, представляющей собой плотную вязкую ленту из  $\beta$ -поливинилидена ( $\beta$ -polyvinylidene, PVDF). Лента с двух сторон была покрыта контактными электродами из золота или NiAl толщиной 20–60 нм. Такая плёнка обычно используется в детекторах инфракрасного излучения. Полоска детектора была согнута и имела форму дуги, что позволяло обеспечить плотный контакт плёнки с монокристаллом за счёт смещения детектора (см. рис. 11). При контакте площадь соприкосновения пьезоэлектрической ленты с монокристаллом составляла примерно  $16 \text{ мм}^2$ . Измерения основаны на том, что тепло, привносимое кластерами на поверхность монокристалла, передаётся пьезоэлементу (за время  $\sim 1$  с), в результате чего на детекторе индуцируется электрический сигнал. На выходе из детектора сигнал усиливался в 100 раз. Чувствительность детектора составляла около  $10 \text{ В Дж}^{-1}$ , а в отдельных случаях достигала  $100 \text{ В Дж}^{-1}$ . Это позволяло надёжно детектировать индуцированное кластерным пучком тепло на монокристалле.

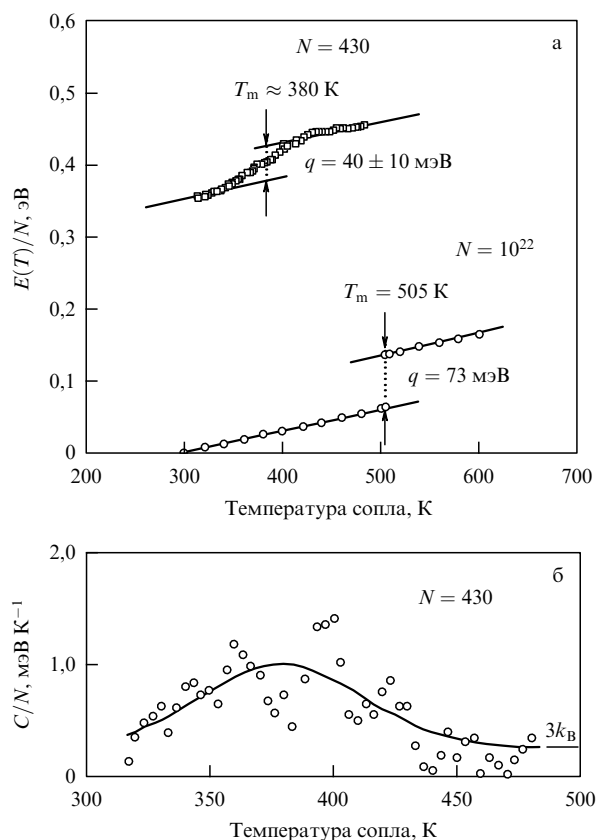
В работе [186] измерялась энергия формирования кластеров в молекулярном пучке в зависимости от температуры газа над соплом. С этой целью с помощью описанного нанокалориметра [229] измерялось тепло, которое выделялось при конденсации кластеров олова из падающего молекулярного пучка на твёрдую поверхность олова на монокристалле. По данным измерений затем определялась энергия формирования свободных кластеров.

Внутренняя температура кластеров варьировалась за счёт изменения температуры сопла кластерного источника. Предполагалось [186], что при температуре сопла газ-носитель (гелий) и формирующиеся кластеры олова находятся в тепловом равновесии. При используемых в эксперименте довольно высоких температурах сопла

( $\geq 300 \text{ K}$ ) и низких давлениях газа над соплом, когда адиабатическим расширением газа в вакуум можно пренебречь, такое предположение вполне допустимо. Поэтому внутренняя (колебательная) температура кластеров мало (не более чем на 10–20 K) отличалась от температуры сопла. Как показывают приведённые ниже экспериментальные результаты, таким способом можно управлять внутренней температурой кластеров.

На рисунке 12а показана температурная зависимость внутренней энергии кластеров со средним размером  $\bar{N} = 430$  вместе с аналогичной зависимостью для объёмного олова [230], для которого внутренняя энергия при температуре 298 K принята равной нулю. Температурная зависимость внутренней энергии кластеров чётко показывает более сильное увеличение энергии в температурном интервале от 340 до 420 K по сравнению с двумя другими диапазонами — ниже 340 K и выше 420 K. В этих областях наблюдается линейное увеличение внутренней энергии кластеров с ростом температуры с наклоном, примерно равным  $3k_B$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана), что и должно наблюдаться согласно закону Дюлонга и Пти. Такое поведение рассматриваемой зависимости в области от 340 до 420 K можно интерпретировать как фазовый переход твёрдое тело — жидкость в изолированных кластерах олова. Установлено, что температура плавления кластеров примерно на 125 K меньше температуры плавления объёмного вещества, а скрытая теплота плавления  $q$  составляет  $40 \pm 10 \text{ мэВ}$  на атом вместо  $73 \text{ мэВ}$  на атом для объёмного вещества [230]. В другом эксперименте авторы [186] исследовали температурное поведение кластеров большего размера — распределения кластеров по размерам со средним размером  $\bar{N} = 520$ . Для температуры плавления кластеров получено аналогичное значение, а скрытая теплота плавления составила  $54 \pm 10 \text{ мэВ}$  на атом.

На рисунке 12б приведена температурная зависимость скрытой теплоты плавления кластеров олова.

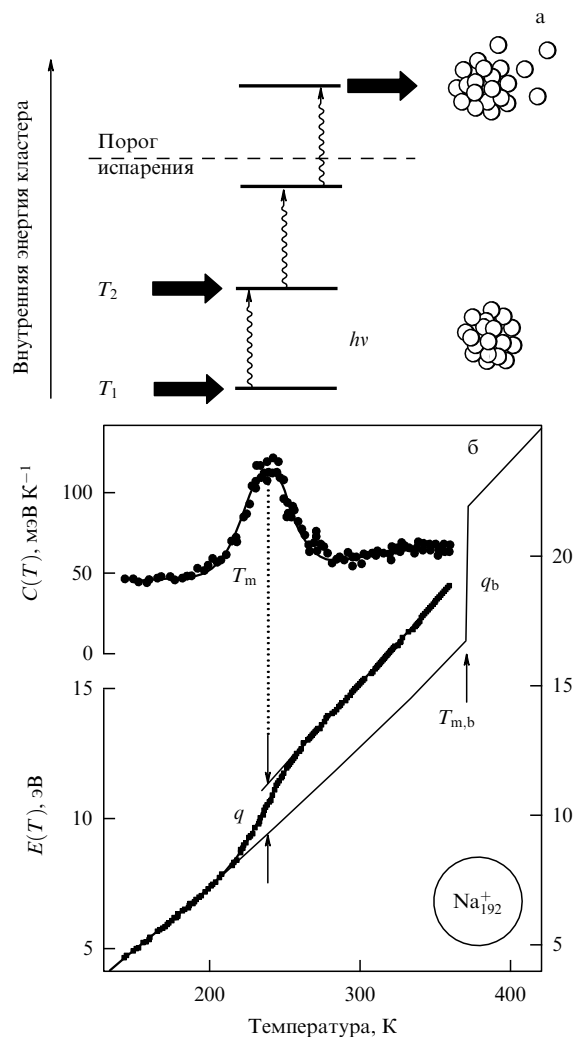


**Рис. 12.** (а) Внутренняя энергия на атом  $E(T)/N$  изолированных кластеров олова (квадраты) и объёмного олова (кружки) в зависимости от температуры. (б) Теплоёмкость  $C(T)/N$  изолированных кластеров олова со средним размером  $N = 430$ . Сплошные линии на обоих рисунках приведены с целью лучшего обзора данных [186].

Видно, что фазовый переход имеет место в температурной области шириной примерно 80 К. Весьма большой температурный диапазон фазового перехода связан не только с довольно широким распределением кластеров по размерам (в пучке содержались кластеры с размерами между  $N \approx 100$  и  $N \approx 900$ ), но также с наличием температурной области сосуществования двух фаз [69, 186].

#### 4.5. Измерение калорической кривой по фотофрагментации кластеров

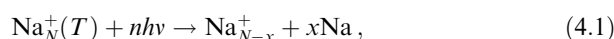
В данном и в последующем разделе 4.6 мы рассмотрим разработанные недавно методы измерения температуры и теплоты плавления кластеров, в которых сами кластеры используются в качестве измерителей энергии как сверхчувствительные калориметры. В этих методах используются кластерные пучки и применяются два масс-спектрометра: один — для селекции кластеров выбранного размера, а другой — для анализа фрагментации указанных кластеров. Наиболее прямым способом диагностики фазовых переходов в кластерах является наблюдение характерных особенностей в теплоёмкости  $C(T)$  (см. соотношение (3.1)), определяемых на основе калорической кривой. Именно калорические кривые для селектированных по массе кластеров натрия были получены в работах [68–71, 176, 182], посвящённых исследованию их термических свойств. Основная идея эксперимента по измерению зависимости  $E(T)$  состоит [68, 70, 176] в следующем (рис. 13а). Кластер, имеющий темпе-



**Рис. 13.** (а) Схематическое представление идеи эксперимента по лазерному нагреву кластера. (б) Зависимости теплоёмкости и теплоты плавления от температуры для положительно заряженных кластеров натрия, содержащих 192 атома. Тёмными кружками показаны результаты эксперимента. По максимуму зависимости  $C(T)$  можно получить точку плавления кластера  $T_m$ , а по величине скачка на калорической кривой — скрытую теплоту плавления  $q$ . Сплошной линией показана калорическая кривая для объёмного вещества (нормированная на 192 атома),  $q_b$  и  $T_{m,b}$  — соответствующие значения для объёмного вещества [69].

ратуру  $T_1$ , нагревается до температуры  $T_2$  за счёт поглощения фотона с энергией  $\delta E = h\nu$ . Значение указанной температуры кластера  $T_2$  затем устанавливается на основе измерений температуры кластерного источника: температура источника увеличивается до тех пор (до температуры  $T_2$ ), пока нагретые теплом кластеры не покажут ту же самую картину фотофрагментации (тот же самый масс-спектр), какую показывают кластеры, нагретые лазером.

Таким образом, основой процесса, который используется для измерения теплоёмкости кластера, является [68, 70, 176] измерение температурной зависимости фотофрагментации селектированного по массе кластерного иона:



где  $n$  — число лазерных фотонов, поглощённых кластерным ионом последовательно, а  $x$  — число нейтральных

атомов натрия, эмитированных от кластерного иона. Число  $x = x(T, n)$  определяется экспериментально из масс-спектров фрагментировавшего кластерного иона. Полную энергию нагретого теплом и возбужденного лазерным излучением кластерного иона можно представить как

$$E^*(T, n) = E(T) + nh\nu. \quad (4.2)$$

Существуют два способа увеличения энергии кластера  $E(T, n)$ , а значит, и числа эмитированных атомов. Во-первых, можно непосредственно увеличить энергию  $\delta E$  за счёт увеличения числа поглощаемых лазерных фотонов или их энергии. Во-вторых, можно нагреть кластер до облучения лазером и таким образом увеличить его температуру на  $\delta T$ . Если  $\delta E$  и  $\delta T$  выбраны так, что при этом число эмитированных от кластера атомов одно и то же, то мы имеем  $E(T + \delta T) = E(T) + \delta E$ . Тогда теплоёмкость кластера можно вычислить, заменив дифференциалы в соотношении (3.1) конечными разностями  $\delta E$  и  $\delta T$ .

В итоге, процесс измерения теплоёмкости кластеров можно разделить на четыре ступени.

1) Приготовление селективированных по массе кластерных ионов с температурой  $T_1$  в вакууме.

2) Облучение кластеров лазерными фотонами. Поглощённая энергия ( $h\nu = 3,1 \text{ эВ} \approx 10^{-18} \text{ Дж}$ ) релаксирует, и кластер нагревается до температуры  $T_2$ , при которой кластер ещё не эмитирует атомы во временной шкале эксперимента (примерно за 100 мкс). И только поглощение ещё нескольких фотонов из того же лазерного импульса (двух, как показано на рис. 13а) приводит к увеличению температуры кластера до величины, при которой начинается испарение атомов кластера.

3) Измерение распределения кластерных ионов по размерам после фрагментации с помощью второго масс-спектрометра. Указанное распределение очень чувствительно к внутренней энергии кластера.

4) Температура кластеров теперь увеличивается до значения  $T_2$ , при котором поглощение только двух лазерных фотонов приводит к тому же числу испаряющихся атомов кластера. Таким образом, увеличение энергии на величину  $\delta E$  приводит к увеличению температуры на величину  $\delta T = T_2 - T_1$ . Для сравнительно небольших значений  $\delta T$  отношение  $\delta E/\delta T$  равно теплоёмкости  $C(T)$ . Точкой плавления кластера считается температура, при которой функция  $C(T)$  имеет максимальное значение (рис. 13б). Указанный метод был применён в работах [68, 70, 71, 176, 182] для детального исследования теплоёмкости и температуры плавления кластерных ионов натрия. В частности, в работе [68] установлено, что для иона  $\text{Na}_{139}^+$  температура плавления  $T_m = 267 \text{ К}$ , в то время как для объёмного вещества  $T_m = 371 \text{ К}$ . Ширина фазового перехода составляет 12,6 К. Скрытая теплота плавления кластера равна 1,98 эВ. Она значительно меньше, чем для объёмного вещества (3,69 эВ).

#### 4.6. Метод ионной калориметрии

В работах [184, 185] для измерения температуры и теплоты плавления кластеров разработан метод ионной калориметрии. В основе метода лежит диссоциация кластерных ионов, индуцированная многократными столкновениями с атомами инертного газа (гелия). Суть метода (рис. 14) состоит в воспроизведении одинаковой

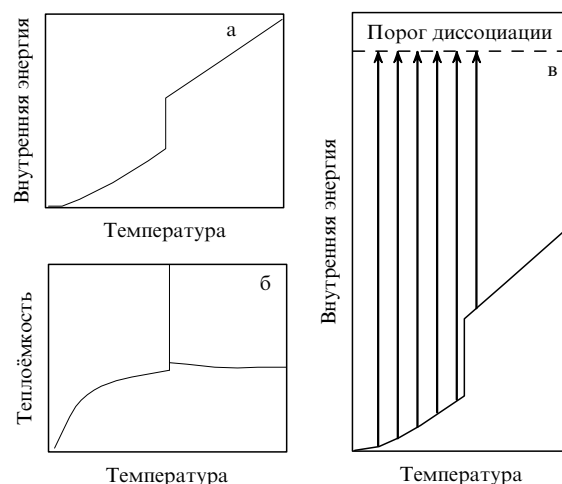


Рис. 14. Схемы, показывающие основной принцип рассматриваемых измерений. (а, б) Зависимости внутренней энергии и теплоёмкости типичного кристаллического твёрдого тела от температуры. Ступень на зависимости внутренней энергии и скачок на зависимости теплоёмкости от температуры связаны с плавлением. (в) Схема измерения энергии, необходимой для достижения порога диссоциации, в зависимости от температуры (стрелки); показано, как она может быть использована для измерения внутренней энергии и определения точки плавления [185].

степени диссоциации кластерных ионов (одинаковой внутренней энергии) посредством изменения их термической энергии (в результате нагрева в источнике) и энергии, полученной при столкновениях с атомами буферного газа. Измерения проводились для кластерных катионов алюминия с числом частиц 49–63 [184] и 63–83 [185]. Теплоёмкость кластеров исследовалась в области температур 150–1050 К.

В указанных экспериментах кластеры генерировались методом лазерного испарения жидкого металлического образца в атмосфере буферного газа (гелия). Образующиеся кластерные ионы попадали в расширительную камеру, где их температура могла варьироваться и стабилизироваться за счёт столкновений с буферным газом. Далее производилась селекция кластеров по массам с помощью квадрупольного масс-спектрометра, после чего селективированные кластерные ионы фокусировались в столкновительную ячейку, содержащую гелий при давлении 1 торр. В этой ячейке происходили многократные столкновения кластеров с атомами гелия. Каждое столкновение приводило к трансформации небольшой доли поступательной энергии кластера во внутреннюю энергию. Если поступательная энергия кластерных ионов, попадающих в ячейку, была достаточно высокой, некоторые из них нагревались до температуры, при которой происходила их диссоциация. Неразвалившиеся материнские ионы и образующиеся ионные фрагменты в результате последующих столкновений охлаждались до температуры гелия, вытягивались из ячейки слабым электрическим полем и затем направлялись во второй квадрупольный масс-спектрометр для анализа. По масс-спектрам определялась доля диссоциировавших кластерных ионов.

С увеличением температуры для диссоциации кластера требуется меньше энергии вследствие возрастания его термической энергии. При достижении значения  $T_{cl} = T_m$  наблюдается резкое уменьшение необходимой



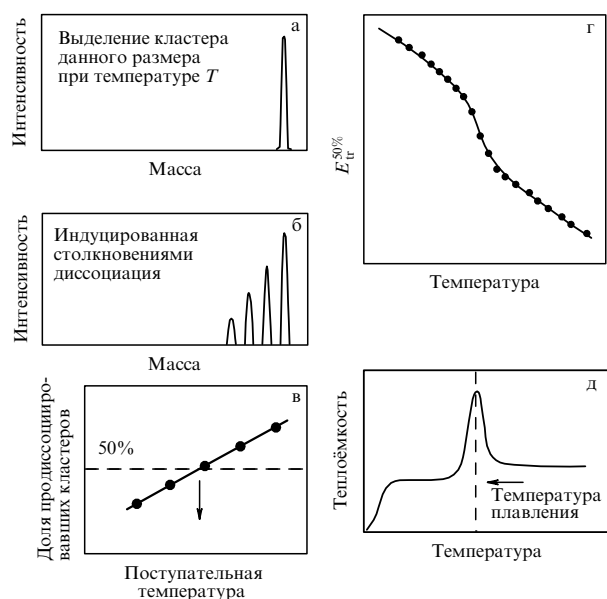


Рис. 15. Этапы процесса измерения теплоёмкости изолированных кластерных ионов [185].

для диссоциации энергии из-за наличия скрытой теплоты плавления [184, 185]. В экспериментах измерялась величина поступательной энергии  $E_{tr}^{50\%}$ , при которой происходила диссоциация 50 % ионов, в зависимости от температуры кластеров в камере расширения (рис. 15). Эта величина плавно уменьшалась с увеличением температуры кластеров, а при температуре плавления наблюдалось её резкое падение. Производная от полученной зависимости  $E_{tr}^{50\%}(T)$  по температуре с довольно хорошей точностью пропорциональна теплоёмкости кластера (см. рис. 15). Описанным методом в работе [185] установлено, что теплота плавления кластеров примерно на 40 % меньше теплоты плавления объёмного вещества. Температура плавления кластеров сильно флуктуирует в зависимости от размера, и для большинства кластеров она значительно ниже температуры плавления объёмного вещества. Так, например, для кластерного иона  $Al_{79}^{+}$  температура плавления составляет 586 К, в то время как для макроскопического вещества  $T_m = 934$  К. Ширина измеренного пика температурной зависимости теплоёмкости для кластерного иона  $Al_{79}^{+}$  составила около 150 К [185]. Следовательно, в указанном кластере жидкая и твёрдая фазы существуют одновременно в довольно широкой (150 К) окрестности точки плавления.

Отметим в заключение, что указанный метод пригоден только для кластеров, которые диссоциируют в жидкой фазе. Если кластеры диссоциируют (сублимируются) в твёрдой фазе при  $T < T_m$  (такое поведение показывают, например, кластеры олова), то этот метод непригоден для измерения их температуры плавления.

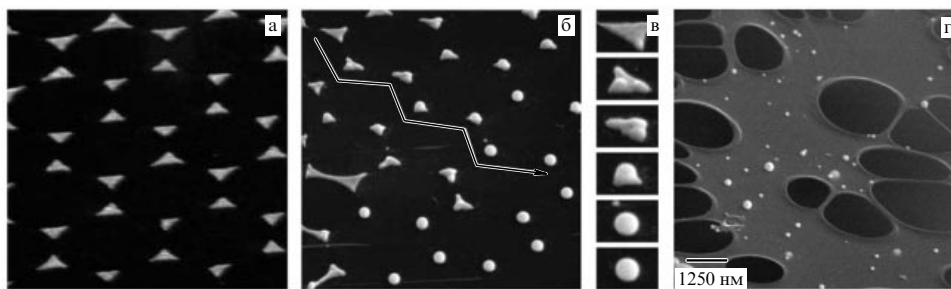
#### 4.7. Лазерные методы плавления наночастиц

В разделе 4.3 были описаны оптические, в том числе лазерные методы наблюдения фазовых переходов в кластерах, а в разделе 4.5 — метод измерения температуры и теплоты плавления кластеров  $Na_N$ , в котором для получения калорической кривой использовалось лазерное излучение. В данном разделе мы кратко рассмотрим некоторые из разработанных недавно довольно интерес-

ных, на наш взгляд, лазерных методов возбуждения наночастиц и наблюдения их плавления. Мы покажем, что лазерные методы позволяют наблюдать не только фазовые переходы в наночастицах, но и целый ряд других процессов, которые индуцируются при возбуждении наночастиц интенсивными лазерными импульсами. Эти наблюдения основаны на изменении под действием лазерного излучения оптических или термодинамических свойств наночастиц, либо проявлении нелинейных оптических эффектов при фазовых переходах в частицах. Следует отметить, что в настоящее время проводится много экспериментов с использованием импульсных лазеров для возбуждения наночастиц (в особенности наночастиц золота, а также DNA/Au) (DNA — deoxyribonucleic acid, ДНК), а также исследования различных процессов в наночастицах, включая изменение формы и размера, упорядочение, плавление и испарение [231–241] (см., например, обзоры [231, 232] и ссылки в них).

Недавно в работах [236, 237] на примере наночастиц золота и платины исследовался процесс уменьшения смачивания (dewetting), который реализуется при индуцированном лазерными импульсами плавлении наноструктур и приводит к отрыву нанокაпелек от облучаемой поверхности и их баллистическому "перескоку" (jumping) на другую поверхность. Этот процесс интересен тем, что его можно использовать для нанесения наночастиц на новую подложку. Полученные авторами результаты показывают, что таким способом можно осаждать на поверхность частицы многих металлов размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров.

Суть метода заключается в следующем [236, 237]. На первой стадии изготавливаются плоские субмикронные металлические структуры на подложке. Это делается стандартными методами — либо с помощью коллоидной литографии с использованием масок, либо с помощью электронно-лучевой литографии. Вторая стадия заключается в облучении приготовленных микроструктурных образцов наносекундными лазерными импульсами при интенсивностях, которые приводят к плавлению металлических структур. В экспериментах использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера с длиной волны излучения  $\lambda = 532$  нм и длительностью импульса на полувысоте 10 нс. Формирующиеся при плавлении образцов локальные объёмы жидкости находятся не в равновесии по отношению к углу контакта с поверхностью (который, например, для жидкого золота на поверхности  $SiO_2$  составляет  $140^\circ$  [242]). В результате имеет место уменьшение смачивания (рис. 16а–в) [237]. Как следствие, для того чтобы образовать локальную капельку, жидкий материал транспортируется по направлению к центру металлической структуры. Это приводит к вертикальному перемещению центра масс жидкости. На следующем этапе жидкая капелька покидает поверхность за счёт инерции. В основе этого явления лежит тот факт, что поверхностная энергия небольших жидких образцов трансформируется в кинетическую энергию капелек. Найдено [237], что типичная скорость капелек составляет несколько десятков метров в секунду. Если на расстоянии нескольких миллиметров от облучаемой структуры поместить подложку, то капельки, охлаждаясь во время полёта, будут собираться на новой подложке. В качестве примера на рис. 16г показаны наночастицы золота, собранные на углеродной сетке просвечи-

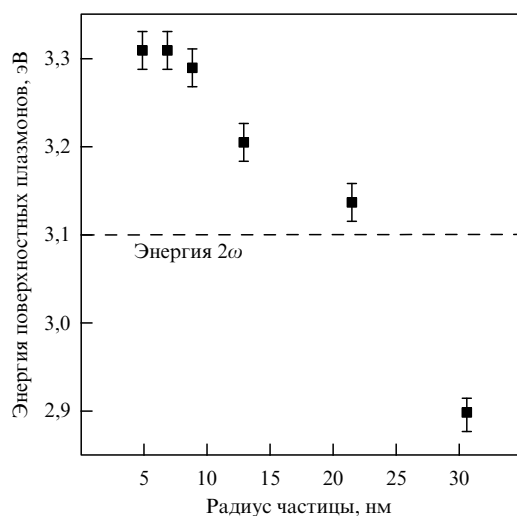


**Рис. 16.** (а) Изображения наноструктур золота треугольной формы на ориентированной поверхности пиролитического графита, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Наноструктуры формировались методом коллоидной литографии. Подложка наклонена. Размер снимка  $8 \times 16$  мкм. (б) Те же наноструктуры после отжига наносекундным лазерным импульсом и перекристаллизации. По направлению стрелки энергия лазерного импульса, а следовательно, и время нахождения частиц в расплавленном состоянии увеличивались. Поэтому образовавшиеся после облучения твёрдые наноструктуры представляют собой разные стадии процесса уменьшения смачивания (в) [237]. (г) Наночастицы золота на углеродной сетке просвечивающего электронного микроскопа [236].

вающего электронного микроскопа [236]. Осаждение наночастиц на новые поверхности указанным методом наблюдалось также с частицами Ag, Ni и Al [236].

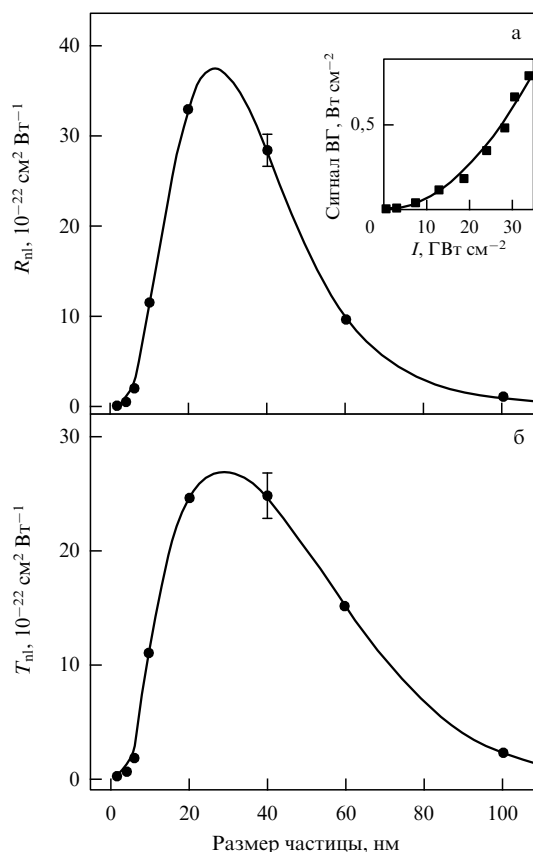
В работе [238] исследовалась генерация второй гармоники при облучении наночастиц Ga, внедрённых в матрицу  $\text{SiO}_x$ , фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 800 нм. Обнаружено значительное увеличение сигнала второй гармоники (как в прошедшем, так и в отражённом свете) при фазовом переходе в наночастицах. Температура образца варьировалась в диапазоне 77–320 К. Поглощение лазерного излучения в наночастицах Ga обусловлено резонансом второй гармоники лазерного излучения с частотой поверхностных плазмонов частиц [243] (рис. 17). В экспериментах ожидалось, что максимальная интенсивность второй гармоники будет наблюдаться при таком радиусе частиц, при котором вторая гармоника лазерного излучения находится в резонансе с частотой их поверхностных плазмонов.

Установлено [238], что сигнал второй гармоники сильно зависит от размера наночастиц. На рисунке 18а, б



**Рис. 17.** Положение плазмонного пика наночастиц Ga в матрице  $\text{SiO}_x$  в зависимости от среднего радиуса частицы. Экспериментальные точки получены из анализа кривых линейного пропускания. Частота сигнала второй гармоники (показана штриховой линией) соответствует 3,09 эВ [238].

показаны зависимости нелинейного отражения  $R_{nl} = I_R(2\omega)/[I_0(\omega)]^2$  и нелинейного пропускания  $T_{nl} = I_T(2\omega)/[I_0(\omega)]^2$  от размера частиц. Здесь  $I$  — интенсивность падающего (индекс 0), отражённого (индекс R) и прошедшего (индекс T) излучения. Сигнал второй гармоники имеет квадратичную зависимость от интенсивности падающего излучения (см. вставку на рис. 18а). Как

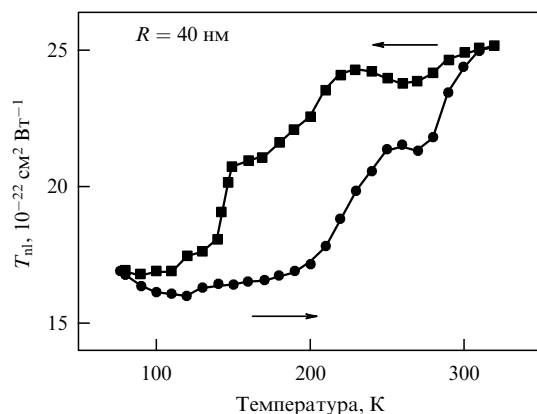


**Рис. 18.** Нелинейное отражение  $R_{nl}$  (а) и нелинейное пропускание  $T_{nl}$  (б) образцов наночастиц Ga различного размера, внедрённых в матрицу  $\text{SiO}_x$ , в зависимости от среднего радиуса частиц. Сигналы второй гармоники наблюдались под нормальным углом падения в прошедшем свете и под углом  $2^\circ$  в отражённом свете. Сплошные линии приведены для лучшего обзора. Вставка: квадратичная зависимость сигнала второй гармоники от интенсивности падающего излучения [238].

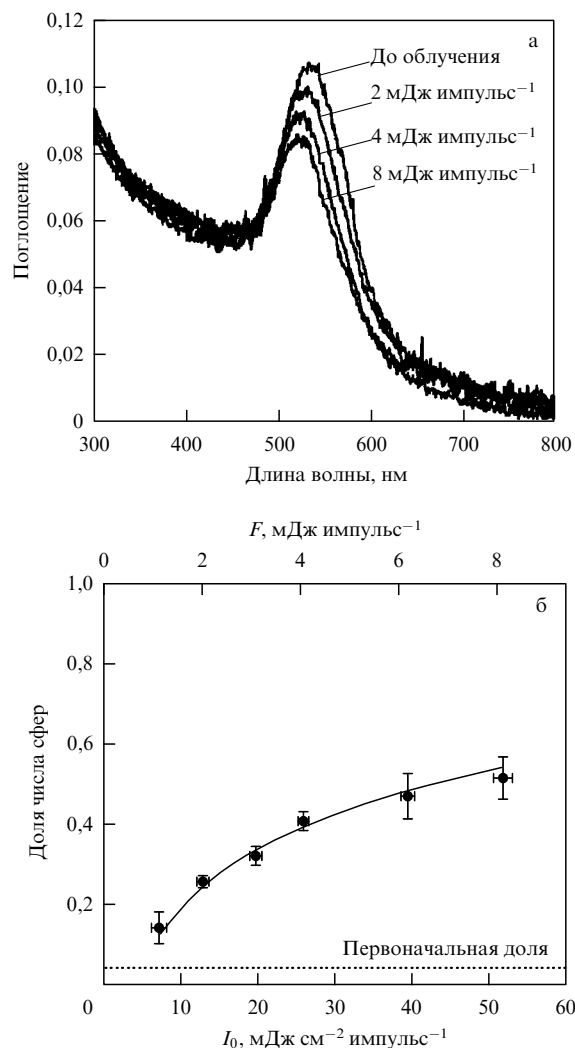
видно из рис. 18, сигнал второй гармоники очень сильно зависит от размера частиц в диапазоне от 2 до 100 нм. Величины  $R_{nl}$  и  $T_{nl}$  примерно одинаково ведут себя в зависимости от размера частиц. Обе зависимости имеют максимумы при радиусе частиц 20–40 нм, что подтверждает факт существенного увеличения сигнала второй гармоники при резонансе с частотой поверхностных плазмонов.

В работе [238] наблюдался гистерезис в зависимости нелинейного сигнала второй гармоники от температуры образца (рис. 19). Контур гистерезиса находится в области температур 150–270 К. Отметим, что при 300 К наночастицы Ga являются жидкими (рис. 16). Установлено, что плавление и отверждение следуют такому же гистерезису для частиц с радиусом вплоть до 10 нм. Для частиц меньшего радиуса наблюдалась тенденция постепенного исчезновения гистерезиса. При повышении температуры образца от 77 до 320 К величина  $T_{nl}$  увеличилась на 40–50 %, в то время как линейное пропускание увеличилось не более чем на 0,05 %. Следовательно, показанный на рис. 19 цикл гистерезиса увеличен примерно на два порядка по отношению к линейному сигналу. Таким образом, результаты работы [238], в особенности наблюдение гистерезиса, весьма интересны и важны для диагностики наночастиц.

Спектроскопические исследования изменения формы и фазового перехода твёрдое тело–жидкость в наночастицах золота, взвешенных в воде, выполнены недавно в работах [239, 240]. В работе [239] обнаружено, что наночастицы, имеющие форму эллипсоида и сравнительно большие размеры (около 38,2 нм), под действием импульсов излучения третьей гармоники Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 355$  нм, длительность импульса 30 пс) трансформируются в частицы сферической формы меньшего размера. Диагностика формы и размера частиц производилась с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Спектры поглощения частиц в растворе записывались до и после облучения единичными лазерными импульсами с помощью многоканального детектора (рис. 20а).



**Рис. 19.** Отклик второй гармоники образца наночастиц Ga со средним радиусом 40 нм при циклах охлаждения (квадраты) и нагревания (кружки). При измерениях температуры образец находился в криостате, в котором температура изменялась в диапазоне от 77 до 320 К со скоростью сканирования около 2 К мин<sup>-1</sup>. Сигнал второй гармоники наблюдался под нормальным углом падения. Длина волны возбуждающего излучения 800 нм [238].



**Рис. 20.** (а) Спектры поглощения наночастиц золота, взвешенных в воде, до и после облучения единичными лазерными импульсами с энергией в импульсах 2, 4 и 8 мДж [239]. (б) Зависимость относительного числа формирующихся сферических частиц золота от плотности энергии возбуждающего лазерного импульса [239].

Установлено, что пороговая энергия, необходимая для изменения формы, составляет около 40 фДж на частицу. Эта энергия значительно меньше энергии, необходимой для полного плавления частицы, которая составляет 67 фДж. Сделанные авторами оценки, основанные на балансе тепла и модели поверхностного плавления частиц [244], показывают, что достигаемая частицей температура после облучения единичным импульсом составляет около 940 °С, а толщина образующегося поверхностного жидкого слоя вокруг частицы — около 1,4 нм. Температура, при которой происходит изменение формы, примерно на 100 °С меньше температуры плавления объёмного золота. Число частиц сферической формы растёт с увеличением плотности энергии возбуждающего импульса (рис. 20б). На кремниевой подложке трансформация кластеров наблюдалась при температуре 950 °С. Таким образом, в указанных экспериментах установлено, что из-за поверхностного плавления изменение формы наночастиц золота, возбуждённых пикосекундными лазерными импульсами, происходит при температуре, значительно меньшей температуры

плавления объёмного вещества, что находится в хорошем согласии с модельными расчётами [239, 244].

В работе [240] изменение формы и уменьшение размера наночастиц золота в водном растворе под действием импульсов излучения лазера исследовались в динамике методом возбуждения–зондирования. Возбуждение наночастиц производилось, как и в работе [239], пикосекундными импульсами на длине волны 355 нм. Последующие изменения в спектрах поглощения наночастиц детектировались с помощью двух непрерывных лазеров на длинах волн 488 и 635 нм. По спектрам поглощения наночастиц на длинах волн зондирующих лазеров авторы наблюдали плавление и испарение частиц, которые происходили одновременно с процессом изменения формы и уменьшения размера.

Установлено, что в наносекундной шкале времени при плотностях энергии в диапазоне от 6,3 до 17 мДж см<sup>-2</sup> частицы показывают сигнал просветления (выцветания) на длине волны 488 нм, который обусловлен плавлением наночастиц. Сигнал просветления уменьшался с увеличением плотности энергии возбуждения. При плотностях энергии свыше 17 мДж см<sup>-2</sup> наблюдалось сильное поглощение на обеих длинах волн, что связано с испарением наночастиц золота. Сигнал поглощения падал быстрее, чем за 5 нс (характерное время разрешения детектирующей системы). В дальнейшем наблюдалось увеличение поглощения на  $\lambda = 635$  нм с постоянной времени около 1 мкс, в то время как на  $\lambda = 488$  нм изменений в поглощении не наблюдалось. По мнению авторов, указанное увеличение поглощения на 635 нм связано с образованием небольших наночастиц золота как в результате уменьшения размера исходных частиц, так и последующей кластеризации испарившихся атомов.

В заключение этого раздела кратко рассмотрим очень интересные, на мой взгляд, результаты, полученные в работе [241]. Наночастицы золота размером 35 нм, взвешенные в воде, возбуждались фемтосекундными лазерными импульсами длительностью 150 фс на длине волны 800 нм. Диагностика наночастиц, а также частиц окружающего их растворителя (воды) после возбуждения производилась методом рассеяния импульсного рентгеновского излучения [245]. Установлено, что сверхбыстрое фемтосекундное возбуждение наночастиц золота приводит к фазовому переходу в окружающих частицы слоях воды — происходит испарение воды и формирование пузырьков. В результате этого вблизи наночастиц генерируется микроударная волна. Зона расширения в окрестности наночастицы (пузырёк) коллапсирует за наносекунды. В это же время происходит плавление и фрагментация наночастиц золота. Небольшие фрагменты кластеризуются в микросекундной шкале времени, формируя новые частицы размером около 9 Å. Таким образом, в работе [241] показано, что в результате возбуждения фемтосекундными лазерными импульсами наночастиц золота, взвешенных в воде, в течение наносекунд создаются экстремальные термодинамические условия. Эти условия являются весьма интересными и привлекательными для изучения быстрых неравновесных процессов. Следует отметить также, что реализуемые экстремальные условия оказывают сильное воздействие на структурные изменения самих наночастиц, влияя тем самым на процессы фазового перехода и фрагментацию частиц.

Итак, рассмотренные в данном разделе результаты показывают, что с помощью лазерных методов возбуждения наночастиц можно наблюдать фазовый переход твёрдое тело – жидкость в частицах, производить диагностику частиц и изучать различные процессы в них.

## 5. Заключение

Результаты исследований показывают, что температура кластеров (наночастиц) является важной характеристикой. От неё зависят многие свойства кластеров, в том числе поляризуемость, магнитный момент, потенциал ионизации, оптический отклик, а также структура и конфигурация кластера, фазовое состояние. От температуры кластеров сильно зависят физико-химические процессы с участием кластеров и кластерных пучков, в том числе скорости фрагментации (испарения) и химических реакций, каналы фрагментации, скорости и каналы релаксации энергии.

Верхняя предельная температура больших ван-дер-ваальсовых кластеров (получаемых в сопловых источниках), стабилизированная за счёт процесса испарения, определяется энергией связи атомов (молекул) в кластерах. Температуру таких кластеров можно оценить на основе энергии сублимации или теплоты испарения объёмного вещества, из которого состоят кластеры. Вместе с тем, при использовании газа-носителя с низкой энергией связи в сопловых источниках могут быть получены также кластеры, имеющие значительно меньшую температуру, чем та, которая определяется энергией связи.

Фазовый переход твёрдое тело – жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе. Основными отличительными особенностями фазового перехода в кластерах являются сосуществование твёрдой и жидкой фаз в некоторой разграниченной области температур и возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления. Фазовый переход твёрдое тело – жидкость в кластерах, как и в макроскопическом веществе, представляет собой конфигурационное возбуждение системы, и оно рассматривается в рамках концепции пустот.

Температура и теплота плавления кластеров уменьшаются с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ( $N \leq 200$ ) может наблюдаться сильная зависимость температуры и теплоты плавления от размера, в том числе немонотонный (осциллирующий) характер зависимости. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера. Кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой ("магические" кластеры) имеют значительно более высокую температуру и теплоту плавления, чем кластеры с не полностью заполненными оболочками.

Разработанные методы измерения температуры плавления кластеров (метод дифракции электронов, оптические, калориметрические и масс-спектрометрические методы) позволяют с довольно хорошей точностью определять температуру плавления кластеров. Калориметрические методы и метод ионной масс-спектрометрии позволяют измерять как температуру, так и теплоту плавления кластеров (наночастиц). Причём в этих методах в качестве очень чувствительных калориметров используются сами кластеры.

С помощью лазерных методов возбуждения и плавления наночастиц можно проводить диагностику частиц и наблюдать фазовый переход твёрдое тело – жидкость в наночастицах. Они обеспечивают также информацию о многих процессах, происходящих в наночастицах при воздействии на них излучением различной интенсивности и длины волны. Однако лазерные методы не позволяют получить непосредственно значения температуры и теплоты плавления наночастиц. Эти величины можно получить лишь косвенным путём из оценок, основанных на знании коэффициентов поглощения и рассеяния наночастиц на длине волны возбуждающего излучения, а также размера частиц. Вместе с тем, полученные результаты дают основание полагать, что быстрый прогресс в исследовании кластеров (наночастиц) с помощью лазерных импульсов, вероятно, позволит в ближайшее время разработать также лазерные методы измерения их температуры и теплоты плавления. Наиболее перспективными в этом плане являются методы, основанные на лазерной спектроскопии композитных кластеров, аналогичные методам, которые описаны в разделе 4.3 [220, 228].

В заключение отметим, что исследование температуры плавления кластеров важно также для решения проблемы сверхтекучего водорода. В 1972 г. В.Л. Гинзбург и А.А. Собянин показали [246], что жидкий параводород мог бы прийти в сверхтекучее состояние при температуре  $T \approx 6$  К, если бы не замерзал при  $T = 13,6$  К. Этот результат стимулировал поиск метастабильного состояния жидкого параводорода с достаточно низкой температурой замерзания. В небольших кластерах температура замерзания сильно понижается, и эксперименты показали, что образованные в сверхзвуковой газовой струе кластеры водорода с числом молекул  $N \leq 50$  скорее жидкие, чем твёрдые [247]. Это установлено на основе спектроскопических наблюдений. По спектроскопии молекул-хромофоров CO, внедрённых в кластеры (пара- $H_2$ ) $_N$  с числом молекул водорода  $N = 7-17$ , обнаружено бездиссипативное проскальзывание при вращении CO внутри кластеров [248]. Это, вероятно, свидетельствует о сверхтекучей природе небольшого размера кластеров параводорода по аналогии с кластерами сверхтекучего гелия  $^4He$  [30–36, 41, 249].

Автор выражает глубокую благодарность В.Н. Лохману за помощь в работе над рисунками и Е.А. Николаевой за помощь в работе над литературой. Автор благодарен рецензенту за ценные замечания и пожелания. Работа частично поддержана РФФИ, гранты № 06-02-16634, 07-02-00165 и 09-02-00531.

## Список литературы

1. Pauly H *Atom, Molecule, and Cluster Beams Vol. 2, Cluster Beams, Fast and Slow Beams, Accessory Equipment, and Applications* (Berlin: Springer, 2000)
2. Jena P, Khanna S N, Rao B K (Eds) *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992)
3. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
4. Billups W E, Ciufolini M A (Eds) *Buckminsterfullerenes* (New York: VCH, 1993)
5. Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Heidelberg: Springer-Verlag, 1994)
6. Klabunde K J *Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles* (San Diego: Academic Press, 1994)
7. Смирнов Б М *УФН* **164** 1165 (1994) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **37** 1079 (1994)]
8. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995) [Eletsii A V, Smirnov B M *Phys. Usp.* **38** 935 (1995)]
9. Kondow T, Kaya K, Terasaki A (Eds) *Structures and Dynamics of Clusters* (Tokyo: Universal Academy Press, 1996)
10. Martin T P (Ed.) *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
11. Yoshimura S, Chang R P H *Supercarbon* (Heidelberg: Springer, 1998)
12. Hirsch A *Fullerenes and Related Structures* (Heidelberg: Springer-Verlag, 1998)
13. Smirnov B M *Clusters and Small Particles: in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 2000)
14. Alivisatos A P *J. Phys. Chem.* **100** 13226 (1996)
15. Castleman A W (Jr), Bowen K H (Jr) *J. Phys. Chem.* **100** 12911 (1996)
16. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **40** 899 (1997)]
17. Christen W, Even U *J. Phys. Chem. A* **102** 9420 (1998)
18. Herschbach D *Rev. Mod. Phys.* **71** S411 (1999)
19. Smalley R E *Rev. Mod. Phys.* **69** 723 (1997); Смолли Р Е *УФН* **168** 323 (1998)
20. Curl R F *Rev. Mod. Phys.* **69** 691 (1997); Керл Р Ф *УФН* **168** 331 (1998)
21. Kroto H *Rev. Mod. Phys.* **69** 703 (1997); Крото Г *УФН* **168** 343 (1998)
22. Раков Э Г *Усп. химии* **69** 41 (2000) [Rakov E G *Russ. Chem. Rev.* **69** 35 (2000)]
23. Perez A et al. *J. Phys. D* **30** 709 (1997)
24. Крайнов В П, Смирнов М Б *УФН* **170** 969 (2000) [Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Usp.* **43** 901 (2000)]
25. Смирнов Б М *УФН* **171** 1291 (2001) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **44** 1229 (2001)]
26. Krainov V P, Smirnov M B *Phys. Rep.* **370** 237 (2002)
27. Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)]
28. Ditmire T et al. *Phys. Rev. A* **53** 3379 (1996)
29. Zweiback J et al. *Phys. Plasmas* **9** 3108 (2002)
30. Kwon Y et al. *J. Chem. Phys.* **113** 6469 (2000)
31. Northby J A *J. Chem. Phys.* **115** 10065 (2001)
32. Callegari C et al. *J. Chem. Phys.* **115** 10090 (2001)
33. Stienkemeier F, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **115** 10119 (2001)
34. Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B *Phys. Today* **54** (2) 31 (2001)
35. Toennies J P, Vilesov A F *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2622 (2004)
36. Макаров Г Н *УФН* **174** 225 (2004) [Makarov G N *Phys. Usp.* **47** 217 (2004)]
37. Yamada I, Toyoda N *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **232** 195 (2005)
38. Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **175** 367 (2005) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **48** 345 (2005)]
39. Макаров Г Н *УФН* **176** 121 (2006) [Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 117 (2006)]
40. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)]
41. Макаров Г Н *УФН* **176** 1155 (2006) [Makarov G N *Phys. Usp.* **49** 1131 (2006)]
42. Крайнов В П, Смирнов Б М, Смирнов М Б *УФН* **177** 953 (2007) [Krainov V P, Smirnov B M, Smirnov M B *Phys. Usp.* **50** 907 (2007)]
43. Макаров Г Н *УФН* **178** 337 (2008) [Makarov G N *Phys. Usp.* **51** 427 (2008)]
44. Кресин В З, Овчинников Ю Н *УФН* **178** 449 (2008) [Kresin V Z, Ovchinnikov Yu N *Phys. Usp.* **51** 427 (2008)]
45. Берри Р С, Смирнов Б М *УФН* **179** 147 (2009) [Berry R S, Smirnov B M *Phys. Usp.* **52** 137 (2009)]
46. Макаров Г Н *УФН* **179** 487 (2009) [Makarov G N *Phys. Usp.* **52** 461 (2009)]
47. Гинзбург В Л *УФН* **169** 419 (1999) [Ginzburg V L *Phys. Usp.* **42** 353 (1999)]
48. Гинзбург В Л *УФН* **177** 346 (2007) [Ginzburg V L *Phys. Usp.* **50** 332 (2007)]
49. Rubahn H-G *Nanophysik und Nanotechnologie* (Stuttgart: Teubner Verlag, 2002)
50. Edelstein A S, Cammarata R C (Eds) *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (Bristol: Institute of Physics Publ., 1996)
51. Moro R et al. *Science* **300** 1265 (2003)

52. Moro R et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 086803 (2004)
53. Andersen K E et al. *Phys. Rev. B* **73** 125418 (2006)
54. Xu X et al. *Phys. Rev. B* **75** 085429 (2007)
55. Siegel R W, Hu E, Roco M C (Eds) *Nanostructure Science and Technology* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999)
56. Schmid G (Ed.) *Nanoparticles: From Theory to Application* (Weinheim: Wiley-VCH, 2004)
57. Renn O, Roco M C *J. Nanopart. Res.* **8** 153 (2006)
58. Barnett R N, Landman U *Nature* **387** 788 (1997)
59. Берри Р С, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **117** 562 (2000) [Berry R S, Smirnov B M *JETP* **90** 491 (2000)]
60. Berry R S, Smirnov B M *ЖЭТФ* **125** 414 (2004) [**98** 366 (2004)]
61. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Pt. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
62. Bixon M, Jortner J *J. Chem. Phys.* **91** 1631 (1989)
63. Labastie P, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **65** 1567 (1990)
64. Wales D J *Mol. Phys.* **78** 151 (1993)
65. Wales D J, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **73** 2875 (1994)
66. Umirzakov I H *Phys. Rev. E* **60** 7550 (1999)
67. Mülken O, Stamerjohanns H, Borrmann P *Phys. Rev. E* **64** 047105 (2001)
68. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 99 (1997)
69. Schmidt M et al. *Nature* **393** 238 (1998)
70. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1191 (2001)
71. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 203402 (2001)
72. Gobet F et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 183403 (2002)
73. Reyes-Nava J A, Garzón I L, Michaelian K *Phys. Rev. B* **67** 165401 (2003)
74. Harms J et al. *J. Mol. Spectrosc.* **185** 204 (1996)
75. Brink D M, Stringari S *Z. Phys. D* **15** 257 (1990)
76. Востриков А А, Дубов Д Ю, Агарков А А *Письма в ЖЭТФ* **63** 915 (1996) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Agarkov A A *JETP Lett.* **63** 963 (1996)]
77. Agarkov A A et al. *Eur. Phys. J. D* **9** 331 (1999)
78. Востриков А А, Агарков А А, Дубов Д Ю *ЖТФ* **70** (7) 102 (2000) [Vostrikov A A, Agarkov A A, Dubov D Yu *Tech. Phys.* **45** 915 (2000)]
79. Востриков А А, Дубов Д Ю, Агарков А А *Теплофиз. выс. темп.* **39** 26 (2001) [Vostrikov A A, Dubov D Yu, Agarkov A A *High Temp.* **39** 22 (2001)]
80. Foltin M et al. *J. Chem. Phys.* **98** 9624 (1993)
81. Wan Z et al. *J. Chem. Phys.* **99** 5858 (1993)
82. Wan Z, Christian J F, Anderson S L *J. Chem. Phys.* **96** 3344 (1992)
83. Rohlfing E A *J. Chem. Phys.* **89** 6103 (1988)
84. Mitzner R, Campbell E E B *J. Chem. Phys.* **103** 2445 (1995)
85. Hesler P, Carlsson J O, Demirev P *J. Chem. Phys.* **107** 10440 (1997)
86. Frenzel U et al. *Z. Phys. D* **40** 108 (1997)
87. Frenzel U et al. *Surf. Rev. Lett.* **3** 505 (1996)
88. Hesler P, Carlsson J O, Demirev P *Phys. Rev. B* **53** 12541 (1996)
89. Mitzner R, Campbell E E B *Surf. Rev. Lett.* **3** 759 (1996)
90. Campbell E E B et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 263 (1993)
91. Schulte J et al. *Phys. Lett. A* **198** 51 (1995)
92. Schmidt R, Seifert G, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 231 (1991)
93. Seifert G, Schmidt R, Lutz H O *Phys. Lett. A* **158** 237 (1991)
94. Farizon B, Farizon M, Gaillard M J *Int. J. Mass Spectrom.* **192** 259 (1999)
95. Campbell E E B et al. *C.R. Physique* **3** 341 (2002)
96. Smirnov B M *Письма в ЖЭТФ* **81** 8 (2005) [*JETP Lett.* **81** 6 (2005)]
97. Bulgac A *Czech. J. Phys.* **48** 697 (1998)
98. Li Y, Blaisten-Barojas E, Papaconstantopoulos D A *Phys. Rev. B* **57** 15519 (1998)
99. Bréchnignac C et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 183402 (2002)
100. Bréchnignac C et al. *Phys. Rev. A* **68** 063202 (2003)
101. Ho J et al. *J. Chem. Phys.* **99** 140 (1993)
102. Boyukata M et al. *Int. J. Mod. Phys. C* **16** 295 (2005)
103. Geé C et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13421 (1996)
104. Geé C et al. *J. Chem. Phys.* **107** 4194 (1997)
105. Lugovoj E, Toennies J P, Vilesov A J *J. Chem. Phys.* **112** 8217 (2000)
106. Lallement A et al. *Chem. Phys. Lett.* **189** 182 (1992)
107. Yamaguchi N et al. *Thin Solid Films* **345** 34 (1999)
108. Yamaguchi N, Terashima K, Yoshida T *J. Mater. Sci Lett.* **17** 2067 (1998)
109. Farges J et al. *Surf. Sci.* **106** 95 (1981)
110. Gspann J *Z. Phys. D* **3** 143 (1986)
111. Gspann J, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Ed. S Datz) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 79
112. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1945) [Frenkel J *Kinetiā Theory of Liquids* Ch. 1 (Oxford: The Univ. Press, 1946)]
113. Klein M L, Venables J A (Eds) *Rare Gas Solids* Vol. II (London: Academic Press, 1977)
114. Farges J *J. Cryst. Growth* **31** 79 (1975)
115. Farges J et al. *J. Physique* **38** (C2-7) 47 (1977)
116. Torchet G, Docteurs-Sciences Thesis (Paris: Paris Univ., 1978)
117. Robinson P J, Holbrook K A *Unimolecular Reactions* (London: Wiley, 1972) [Робинсон П, Холбрук К *Мономолекулярные реакции* (М.: Мир, 1975)]
118. Eyring H, Lin S H, Lin S M *Basic Chemical Kinetics* (New York: Wiley, 1980)
119. Klotz C E *Z. Phys. D* **5** 83 (1987)
120. Klotz C E *Nature* **327** 222 (1987)
121. Klotz C E *J. Phys. Chem.* **92** 5864 (1988)
122. Hansen K, Campbell E E B *Int. J. Mass Spectrom.* **233** 215 (2004)
123. Lide D R (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 74th ed. (Boca Raton: CRC Press, 1993 – 1994)
124. Torchet G et al. *J. Chem. Phys.* **79** 6196 (1983)
125. Valente E J, Bartell L S *J. Chem. Phys.* **79** 2683 (1983)
126. Valente E J, Bartell L S *J. Chem. Phys.* **80** 1451 (1984)
127. Natanson G, Amar F, Berry R S *J. Chem. Phys.* **78** 399 (1983)
128. Jellinek J, Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **84** 2783 (1986)
129. Beck T L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **87** 545 (1987)
130. Davis H L, Jellinek J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **86** 6456 (1987)
131. Berry R S, Jellinek J, Natanson G *Phys. Rev. A* **30** 919 (1984)
132. Beck T L, Berry R S *J. Chem. Phys.* **88** 3910 (1988)
133. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4283 (1990)
134. Berry R S *Chem. Rev.* **93** 2379 (1993)
135. Berry R S *Nature* **393** 212 (1998)
136. Berry R S, in *Theory of Atomic and Molecular Clusters* (Ed. J Jellinek) (Berlin: Springer, 1999) p. 1
137. Cheng H-P, Berry R S *Phys. Rev. A* **45** 7969 (1992)
138. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **71** 3987 (1993)
139. Kunz R E, Berry R S *Phys. Rev. E* **49** 1895 (1994)
140. Wales D J *Chem. Phys. Lett.* **166** 419 (1990)
141. Wales D J *Mol. Phys.* **78** 151 (1993)
142. Wales D J, Ohmine I *J. Chem. Phys.* **98** 7245 (1993)
143. Wales D J *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
144. Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
145. Berry R S, Wales D J *Phys. Rev. Lett.* **63** 1156 (1989)
146. Wales D J, Berry R S *J. Chem. Phys.* **92** 4473 (1990)
147. Берри Р С, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **122** 298 (2002) [Berry R S, Smirnov B M *JETP* **95** 255 (2002)]
148. Берри Р С, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **127** 1282 (2005) [Berry R S, Smirnov B M **100** 1129 (2005)]
149. Berry R S et al. *Adv. Chem. Phys.* **90** 75 (1988)
150. Briant C L, Burton J J *J. Chem. Phys.* **63** 2045 (1975)
151. Damgaard Kristensen W, Jensen E J, Cotterill M R J *J. Chem. Phys.* **60** 4161 (1974)
152. Etters R D, Kaelberer J B *Phys. Rev. A* **11** 1068 (1975)
153. Kaelberer J B, Etters R D *J. Chem. Phys.* **66** 3233 (1977)
154. Etters R D, Kaelberer J J *J. Chem. Phys.* **66** 5112 (1977)
155. Hoare M R, Pal P *Adv. Phys.* **20** 161 (1971); **24** 645 (1975)
156. Hoare M R *Adv. Phys.* **40** 49 (1979)
157. Ball K D, Berry R S *J. Chem. Phys.* **111** 2060 (1999)
158. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **25** 978 (1982)
159. Corti D S et al. *Phys. Rev. E* **55** 5522 (1997)
160. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. A* **28** 2408 (1983)
161. Becker O M, Karplus M J *J. Chem. Phys.* **106** 1495 (1997)
162. Komatsuzaki T, Bery R S *J. Chem. Phys.* **110** 9160 (1999)
163. Vekhter B et al. *J. Chem. Phys.* **106** 4644 (1997)
164. Kubo R *Statistical Mechanics* (Amsterdam: North-Holland, 1965) [Кубо Р *Статистическая механика* (М.: Мир, 1967)]
165. Bragg W, Williams H J *Proc. R. Soc. London Ser. A* **145** 699 (1934)
166. Ziman J M *Models of Disorder* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979) [Займан Дж М *Модели беспорядка* (М.: Мир, 1982)]
167. Smirnov B M *Statistical Physics and Kinetic Theory of Atomic Systems* (M.: IVT RAN, 2001)
168. Reiss H, Frisch H L, Lebowitz J L *J. Chem. Phys.* **31** 369 (1959)
169. Lindemann F A *Z. Phys.* **11** 609 (1910)

170. Hansen J-P, Verlet L *Phys. Rev.* **184** 151 (1969)
171. Zhou Y et al. *J. Chem. Phys.* **116** 2323 (2002)
172. Pawlow P Z. *Phys. Chem.* **65** 1,545 (1909)
173. Takagi M J. *Phys. Soc. Jpn.* **9** 359 (1954)
174. Berry R S *Sci. Am.* **263** (2) 50 (1990)
175. Martin T P et al. *J. Chem. Phys.* **100** 2322 (1994)
176. Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 035701 (2005)
177. Garrigos R, Cheyssac P, Kofman R Z. *Phys. D* **12** 497 (1989)
178. Lai S L et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 99 (1996)
179. Martin T P *Phys. Rep.* **273** 199 (1996)
180. Jortner J et al., in *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters: Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi". Course LI* (New York: Academic Press, 1971) p. 73
181. Berry R, in *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Berlin: Springer-Verlag, 1994) Ch. 2.8
182. Schmidt M et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 103401 (2003)
183. Krishnamurthy S et al. *Phys. Rev. B* **73** 045406 (2006)
184. Breaux G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 173401 (2005)
185. Neal C M, Starace A K, Jarrold M F *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18** 74 (2007)
186. Bachels T, Güntherodt H-J, Schäfer R *Phys. Rev. Lett.* **85** 1250 (2000)
187. Смирнов Б М *УФН* **177** 369 (2007) [Smirnov B M *Phys. Usp.* **50** 354 (2007)]
188. Ercolessi F, Andreoni W, Tosatti E *Phys. Rev. Lett.* **66** 911 (1991)
189. Ju N, Bulgac A *Phys. Rev. B* **48** 2721 (1993)
190. Smirnov B M *Phys. Scripta* **50** 427 (1994)
191. Hervieux P A, Gross D H E Z. *Phys. D* **33** 295 (1995)
192. Calvo F, Spiegelmann F J. *Chem. Phys.* **112** 2888 (2000)
193. Aguado A et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 2386 (2001)
194. Berry R S, Smirnov B M *J. Chem. Phys.* **118** 5979 (2003)
195. Ding F, Rosén A, Bolton K *Phys. Rev. B* **70** 075416 (2004)
196. Teng Y et al. *J. Phys. Chem. B* **111** 2309 (2007)
197. Duan H et al. *Chem. Phys.* **333** 57 (2007)
198. Zhukov A V, Kraynyukova A, Cao J *Phys. Lett. A* **364** 329 (2007)
199. Shvartsburg A A, Jarrold M F *Phys. Rev. Lett.* **85** 2530 (2000)
200. Joshi K, Kanhere D G, Blundell S A *Phys. Rev. B* **66** 155329 (2002)
201. Joshi K, Kanhere D G, Blundell S A *Phys. Rev. B* **67** 235413 (2003)
202. Breaux G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 215508 (2003)
203. Hu W et al. *Eur. Phys. J. B* **45** 547 (2005)
204. Wang L et al. *Acta Phys. Chim. Sinica* **17** (12) 1097 (2001)
205. Lozovik Y E, Popov A M *Mol. Mater.* **13** 213 (1997)
206. Lozovik Yu E, Popov A M *Chem. Phys. Lett.* **328** 355 (2000)
207. Cheng D J, Huang S, Wang W *Phys. Rev. B* **74** 064117 (2006)
208. Aguado A, López J M, Núñez S *Comput. Mat. Sci.* **35** 174 (2006)
209. Joshi K, Kanhere D G *J. Chem. Phys.* **119** 12301 (2003)
210. Mottet C et al. *Ann. Chem. Sci. Mater.* **30** (3) 303 (2005)
211. Antonelli A, Khanna S N, Jena P *Phys. Rev. B* **48** 8263 (1993)
212. Kuo C-L, Clancy P J. *Phys. Chem. B* **109** 13743 (2005)
213. Lu H M, Han F Q, Mong X K J. *Phys. Chem. B* **112** 9444 (2008)
214. Moitra A et al. *J. Phys. D* **41** 185406 (2008)
215. Manninen K, Rytönen A, Manninen M *Eur. Phys. J. D* **29** 39 (2004)
216. Sun J, Simon S L *Thermochim. Acta* **463** 32 (2007)
217. Pacheco J M, Schöne W-D *Phys. Rev. Lett.* **79** 4986 (1997)
218. Ellert C et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 1731 (1995)
219. Reiners Th et al. *Chem. Phys. Lett.* **215** 357 (1993)
220. Hahn M Y, Whetten R L *Phys. Rev. Lett.* **61** 1190 (1988)
221. Zabel T, Garcia M E, Bennemann K H *Eur. Phys. J. D* **7** 219 (1999)
222. Cheng H-C et al. *Israel J. Chem.* **39** 231 (1999)
223. Wang Y-S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **120** 8777 (1998)
224. Jiang J-C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122** 1398 (2000)
225. Thompson J M, Bulgac A Z. *Phys. D* **40** 462 (1997)
226. Selby K et al. *Phys. Rev. B* **43** 4565 (1991)
227. Schmidt M et al. *Phys. Rev. B* **59** 10970 (1999)
228. Even U, Ben-Horin N, Jortner J *Phys. Rev. Lett.* **62** 140 (1989)
229. Stuckless J T, Frei N A, Campbell C T *Rev. Sci. Instrum.* **69** 2427 (1998)
230. Binnewies M, Milke E *Thermochemical Data of Elements and Compounds* (Weinheim: Wiley-VCH, 1999) p. 871
231. Link S, El-Sayed M A *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** 409 (2000)
232. Sun Y, Harris N C, Kiang C-H *Plasmonics* **2** 193 (2007)
233. Pedraza A J et al. *J. Mat. Res.* **17** 2815 (2002)
234. Park S Y et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 12673 (2006)
235. Sugiyama M, Okazaki H, Koda S *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 4666 (2002)
236. Boneberg J et al. *Appl. Phys. A* **93** 415 (2008)
237. Habenicht A et al. *Science* **309** 2043 (2005)
238. Malvezzi A M et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 087401 (2002)
239. Inasawa S, Sugiyama M, Yamaguchi Y *J. Phys. Chem. B* **109** 3104 (2005)
240. Inasawa S et al. *J. Phys. Chem.* **110** 3114 (2006)
241. Plech A et al. *Chem. Phys. Lett.* **401** 565 (2005)
242. Naidich J V, in *Progress in Surface and Membrane Science* Vol. 14 (Eds D A Cadenhead, J F Danielli) (New York: Academic Press, 1981) p. 353
243. Tognini P et al. *J. Non-Cryst. Solids* **249** 117 (1999)
244. Kofman R et al. *Surf. Sci.* **303** 231 (1994)
245. Plech A et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 125505 (2004)
246. Гинзбург В Л, Собянин А А *Письма в ЖЭТФ* **15** 343 (1972) [Ginzburg V L, Sobyannin A A *Sov. JETP Lett.* **15** 242 (1972)]
247. Tejeda G et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 223401 (2004)
248. Moroni S et al. *J. Chem. Phys.* **122** 094314 (2005)
249. Думеш Б С, Сурин Л А *УФН* **176** 1137 (2006) [Dumesh B S, Surin L A *Phys. Usp.* **49** 1113 (2006)]

## Experimental methods for determining the melting temperature and the heat of melting of clusters and nanoparticles

G.N. Makarov

*Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences,  
ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow region, Russian Federation  
Tel. (7-496) 751-02 32  
Fax (7-496) 751-08 86  
E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru*

Unlike macroscopic objects, clusters and nanoparticles lack a definite melting temperature at a given pressure but rather have their solid and liquid phases coexistent in a certain temperature range and their melting temperature dependent on the particle size. As the particle size decreases, the melting temperature becomes fundamentally difficult to define. This review examines methods for measuring the melting temperature and the heat of melting of clusters and nanoparticles. The temperature (internal energy) of the particles is defined and how it affects the properties of and processes involving the particles is discussed. The melting features of clusters and nanoparticles versus bulk materials are examined. Early methods of determining the melting temperature of large clusters are described. New precision methods of measuring the melting temperature and the heat of melting of clusters are discussed, which use clusters themselves as "high-sensitivity calorimeters" to measure energy. Laser-based nanoparticle melting techniques are outlined.

PACS numbers: 07.77.Gx, **32.80.-t**, **36.40.-c**, 36.40.Ei, 42.62.Fi, **81.07.-b**

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201002d.0185

Bibliography — 249 references

Received 3 March 2009, revised 17 March 2009

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **180** (2) 185–207 (2010)

*Physics – Uspekhi* **53** (2) (2010)