

# Концентрационный состав и эффект обогащения тяжелым компонентом свободных кластеров Ar–Kr и Kr–Xe

А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, А.П. Конотоп, В.Н. Самоваров

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

Статья поступила в редакцию 12 октября 2010 г.

Впервые проведены детальные электронографические исследования концентрационного состава свободных кластеров Ar–Kr и Kr–Xe, сформированных при конденсации сверхзвуковых струй газовых смесей с различным содержанием криптона и ксенона. Получены аналитические выражения, связывающие концентрацию тяжелого компонента в кластере с его содержанием в газе и давлением газовой смеси на входе в сверхзвуковое сопло (размером кластеров). Исследован эффект обогащения кластеров криптоном и ксеноном, заключающийся в существенном превышении содержания тяжелого компонента в кластере по сравнению с его концентрацией в газе. Выделены три существенно отличающиеся между собой атомарно-молекулярных режима обогащения кластеров на стадии их зарождения и роста.

Вперше проведено детальні електронографічні дослідження концентраційного складу вільних кластерів Ar–Kr і Kr–Xe, які сформовані при конденсації надзвукових струменів газових сумішей з різним змістом криптону та ксенону. Отримано аналітичні вирази, що зв'язують концентрацію важкого компонента в кластері з його змістом в газі і тиском газової суміші на вході в надзвукове сопло (розміром кластерів). Досліджено ефект збагачення кластерів криптоном та ксеноном, який полягає в істотному перевищенні змісту важкого компонента в кластері в порівнянні з його концентрацією в газі. Виділено три атомарно-молекулярних режимів збагачення кластерів на стадії їх зародження та росту, які істотно відрізняються між собою.

PACS: 36.40.Vz Оптические свойства кластеров;  
61.05.J– Дифракция и рассеяние электронов;  
61.46.Bc Структура кластеров.

Ключевые слова: свободные кластеры, конденсация сверхзвуковых струй, криптон, ксенон.

Обычно свободные кластеры отвердевших газов получают методом объемной конденсации газа в сверхзвуковой струе, истекающей в вакуум. Зарождение и рост кластеров в этом случае, как гомогенных, так и гетерогенных, не детерминируется подложкой, что дает возможность изучать разнообразные кластерные эффекты в наиболее «чистом» виде. Повышая давление и уменьшая температуру газа на входе в сопло, можно постепенно увеличивать число атомов (молекул) в кластерах от нескольких частиц до  $10^5$  атомов/кластер, управляя таким образом физическими и химическими свойствами этих объектов. Дополнительные степени свободы для изменения свойств имеют смешанные (гетерогенные) кластеры, содержащие

более одного компонента. В отличие от гомогенных агрегаций, в этом случае можно варьировать не только размер, но также концентрационный состав и распределение компонентов в кластере.

Однако если процессы формирования и свойства гомогенных кластеров достаточно хорошо изучены, то в случае гетерогенных — механизмы зарождения и роста кластеров, процентное содержание компонентов, распределение их по объему, а также структура агрегаций, мало исследованы. Например, актуальным является установление зависимости концентрации компонентов в кластере от их содержания в исходной газовой фазе, а также от параметров сверхзвуковой струи, прежде всего, от суммарного давления  $P_0$  и

температуры  $T_0$  газа на входе в сопло, задающих размер кластеров.

В последние годы для бинарных кластеров инертных газов был обнаружен весьма интересный «эффект обогащения» [1,2], суть которого заключается в том, что содержание одного из компонентов в кластере может заметно превышать его концентрацию в исходной газовой смеси. Так, например, в случае смеси  $N_2$ –Ar коэффициент обогащения кластеров аргоном  $\eta = C_{cl}^{Ar}/C_g^{Ar}$ , где  $C_{cl}^{Ar}$  и  $C_g^{Ar}$  — концентрации Ar в кластере и газовой смеси соответственно, может иметь значение, равное 5, а в случае смеси Ar–Kr коэффициент обогащения криптоном достигает 10. Эффект обогащения может оказывать существенное влияние на структурные, термодинамические и оптические свойства бинарных кластеров. Его несомненно следует учитывать в бинарных кластерах при изучении процессов, представляющих в настоящее время большой интерес, таких как: фазовое расслоение компонентов [3–5], формирование экситон-примесных комплексов [6] и интерфейсных экситонных уровней [7], интенсификация роста кластеров на примеси [2], стимуляция примесью структурных переходов [1], в том числе, стекольного состояния [8,9].

В настоящей работе проведено детальное электронографическое исследование концентрационного состава, а также эффекта обогащения смешанных кластеров Ar–Kr и Kr–Xe, сформировавшихся в сверхзвуковых струях соответствующих газовых смесей, истекающих в вакуум. Впервые найдены количественные соотношения, связывающие коэффициент обогащения кластеров криптоном и ксеноном с давлением  $P_0$  (размером кластера) и концентрацией компонентов в газовой фазе. Анализ результатов позволил выделить три режима формирования концентрационного состава кластеров с точки зрения атомно-молекулярных процессов взаимодействия кластеров с окружающим газом. Полученные результаты позволяют существенно продвинуться в понимании не только самого эффекта обогащения, но и в построении пока еще неразработанной последовательной термодинамической теории зарождения и роста смешанных кластеров в сверхзвуковых струях.

### Методика эксперимента

Объектом исследования являлись смешанные кластеры, сформировавшиеся в изоэнтропийно расширяющихся сверхзвуковых струях газовых смесей Ar–Kr и Kr–Xe. Наблюдения осуществлялись электронографическим методом на установке, основными элементами которой являлись электронограф, генератор сверхзвукового кластерного пучка и охлаждаемый жидким водородом криогенный конденсационный насос для откачки газовой струи. Сверхзвуковая струя газовых

смесей создавалась при помощи конического сопла, имеющего конфузурную и диффузурную части, с диаметром критического сечения 0,34 мм, углом раствора конуса  $8,6^\circ$  и отношением площадей входного сечения к критическому, равным 36,7. Подробное описание установки дано в [10,11]. Суммарное давление газовой смеси на входе в сопло  $P_0$  изменялось вплоть до 5 атм включительно, тогда как температура  $T_0$  оставалась постоянной. Значение  $T_0$  выбиралось таким образом, чтобы отношение  $T_0/T_c$  было одинаковым для обеих систем, где  $T_c$  — критическая точка тяжелого компонента бинарной смеси с более высокой температурой плавления ( $T_c^{Kr} \approx 116$  К и  $T_c^{Xe} \approx 160$  К). Этим обеспечивались одинаковые условия конденсации смесей. Работа проводилась при значении  $T_0/T_c \approx 1,2$ , что соответствовало  $T_0 = 140$  К в случае смеси Ar–Kr и  $T_0 = 193$  К для Kr–Xe.

Средний линейный характеристический размер кристаллических кластеров  $\delta$  (Å) определяли с помощью известного соотношения Селякова–Шеррера по размытию дифракционных максимумов с учетом их дополнительного уширения, обусловленного дефектами упаковки. Относительная погрешность определения  $\delta$  не превышала 10%.

В исследуемом интервале значений  $P_0$  (1–5 атм) величина  $\delta$  изменялась от 50 до 150 Å ( $\bar{N} \approx 2 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^4$  атомов/кластер). При фиксированном значении  $P_0$  линейный характеристический размер бинарных кластеров с увеличением концентрации тяжелого компонента возрастал. Так, в случае газовой смеси Ar–Kr увеличение содержания криптона от минимального значения (2,5 ат.%) до практически максимального (13,3 ат.%) вызывало рост  $\delta$  примерно на 30%.

Для установления долевого соотношения компонентов в кластерах было использовано то обстоятельство, что для исследованных систем имеет место неограниченная растворимость компонентов с образованием твердых растворов замещения. При этом для обеих систем достаточно хорошо выполняется известное правило Вегарда, связывающее кратчайшее расстояние между атомами с концентрационным составом твердого раствора (такой подход для определения концентрационного состава кластеров был использован в [1] при исследовании эффекта обогащения в системе  $N_2$ –Ar). Определение концентрации тяжелых компонентов в кластерах  $C_{cl}^{Kr, Xe}$  сводилось, таким образом, к измерению среднего расстояния  $z$  между ближайшими атомами. Поскольку в кластерах реализовывались структуры как с гранецентрированной кубической (ГЦК), так и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетками (последняя наблюдалась при увеличении размера кластеров),  $z$  определяли для каждой из них. В случае кубической структуры  $z = a_0 \cdot 2^{-0,5}$ , тогда как для ГПУ значение  $z = a$ , где  $a_0$  и  $a$  — решеточные параметры

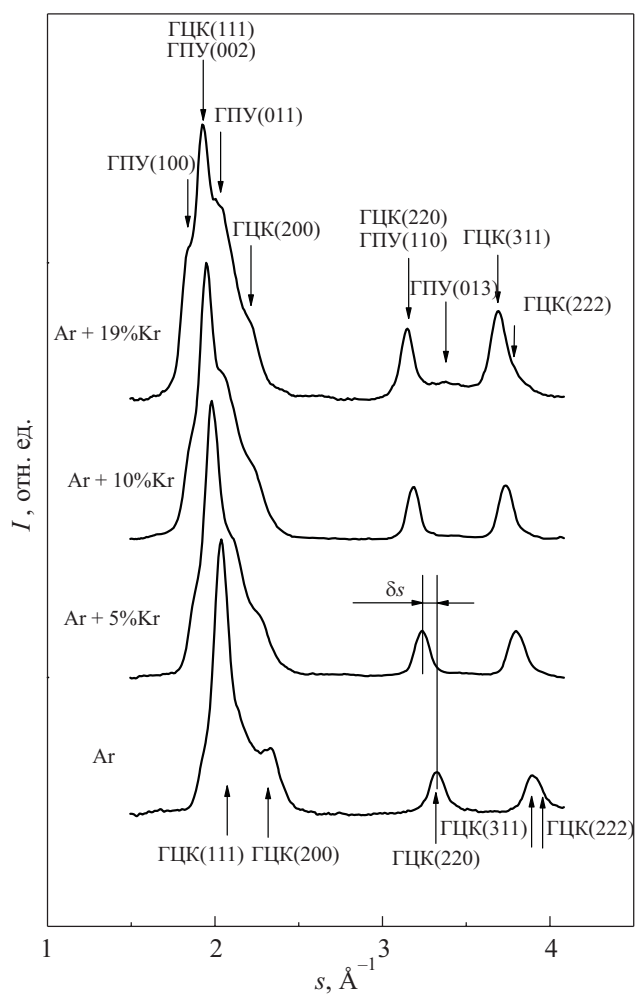


Рис. 1. Денситограммы от кластеров чистого аргона и смешанных кластеров Ar–Kr с концентрацией криптона в исходной газовой смеси 5, 10 и 19% при давлении и температуре газа на входе в сверхзвуковое сопло  $P_0 = 4$  атм,  $T_0 = 140$  К.

ГЦК и ГПУ структур соответственно, которые находятся из следующих равенств:  $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a_0^2$  (ГЦК структура) и  $1/d_{hkl}^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$  (ГПУ структура). Здесь  $h, k, l$  — индексы отражающих плоскостей,  $d_{hkl}$  — измеренное для кластеров соответствующее межплоскостное расстояние,  $c$  — второй параметр ГПУ решетки.

Дифракционные картины формировались электронами с энергией 50 кэВ (длина волны  $\lambda = 0,0536$  Å) от кластерного пучка, находившегося на расстоянии 100 мм от торца сопла, т.е. в области, где кластеры являются уже сформировавшимися агрегациями. Зарождение и рост кластеров из жидких нанок капель, их затвердевание за счет взаимодействия с остаточным газом в основном происходят внутри сопла ( $l = 10$  мм).

Наблюдения дифракционных картин осуществлялись в области вектора дифракции  $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$  вплоть до значения  $s = 6$  Å<sup>-1</sup>. В работе проводили фотографическую регистрацию дифракционных кар-

тин с их последующей компьютерной обработкой. Приготовление газовых смесей проводили на автономной установке. Концентрацию смесей в атомных процентах определяли по парциальному давлению компонентов. Надежность этой методики проверяли химическим анализом состава ряда произвольно выбранных смесей.

На рис. 1 в качестве примера представлены участки дифракционных картин от кластеров чистого Ar ( $\delta = 95$  Å,  $\bar{N} = 10^4$  атомов/кластер) и смешанных кластеров Ar–Kr, сформировавшихся в газовых смесях с концентрацией Kr 5, 10 и 19% ( $\delta = 120$  Å,  $\bar{N} = 2 \cdot 10^4$  атомов/кластер). Смещение дифракционных максимумов  $\Delta s$  при увеличении содержания Kr в газе свидетельствует о растворимости компонентов и образовании в кластерах твердых растворов замещения. Аналогичная ситуация имела место и для системы Kr–Xe. Параметры решетки находили по положению совпадающих пиков ГЦК (220) и ГПУ(110), а также по пику ГЦК (311). Относительная погрешность определения решеточных параметров составляла  $\pm 0,1\%$ .

### Результаты эксперимента

Анализ полученных данных позволил установить ряд существенных особенностей, характерных для кластеров Ar–Kr и Kr–Xe. Оказалось, что, как и в случае ранее исследовавшихся кластеров N<sub>2</sub>–Ar [1], содержание в гетерогенных агрегациях компонента с более высокой тройной точкой,  $C_{cl}^{Kr, Xe}$ , заметно превышает его долю в газовой смеси  $C_g^{Kr, Xe}$ , см. рис. 2. При этом, как видно, величина  $C_g^{Kr, Xe}$  зависит от давления  $P_0$ , задающего размер кластеров. Однако характер зависимостей  $C_{cl}^{Kr, Xe}$  от  $P_0$  в бинарных кластерах инертных газов иной, чем это наблюдалось нами в поведении  $C_{cl}^{Ar}$  для кластеров N<sub>2</sub>–Ar. Так, для систем Ar–Kr и Kr–Xe доля тяжелого компонента в кластерах существенно больше, чем для N<sub>2</sub>–Ar. Кроме того, как видно

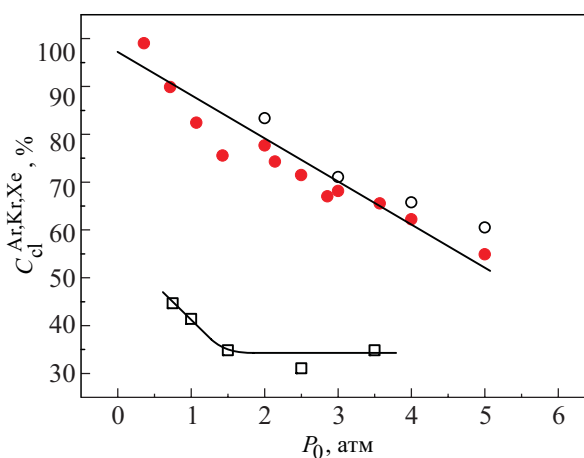


Рис. 2. Зависимости от давления  $P_0$  концентрации примесного аргона  $C_{cl}^{Ar}$  в кластерах N<sub>2</sub>–Ar (□), криптона  $C_{cl}^{Kr}$  в кластерах Ar–Kr (●) и ксенона  $C_{cl}^{Xe}$  в кластерах Kr–Xe (○).

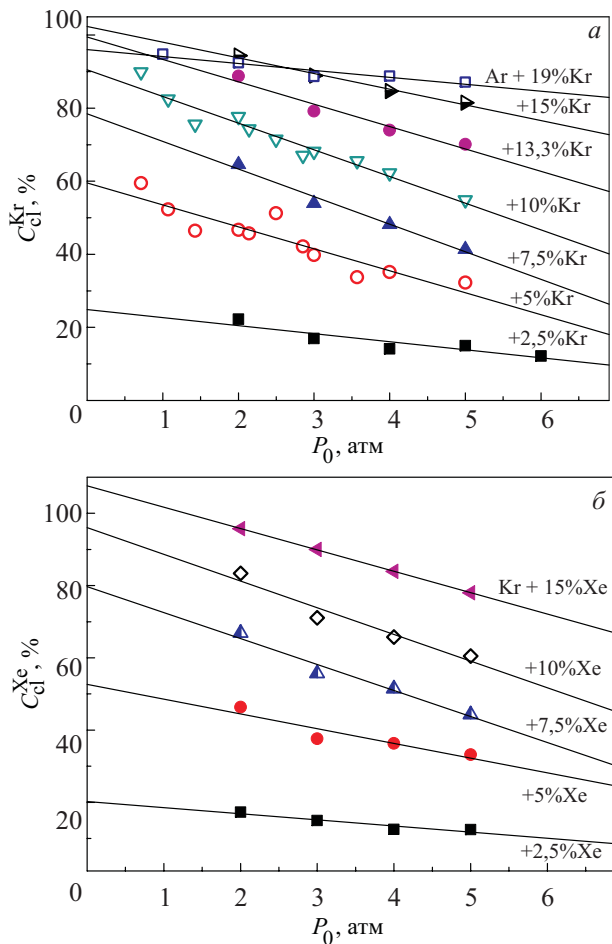


Рис. 3. Зависимости от давления  $P_0$  концентрации криптона  $C_{cl}^{Kr}$  в кластерах Ar–Kr (а) и ксенона  $C_{cl}^{Xe}$  в кластерах Kr–Xe (б) при разных концентрациях тяжелой компоненты в газовых смесях.

на рис. 2, во всем рабочем интервале давлений величина  $C_{cl}^{Kr, Xe}$  уменьшается по линейному закону с ростом  $P_0$  (с ростом размера кластеров,  $\delta \propto P_0^{0,6}$ ) и не выходит на постоянное значение, как это имело место в кластерах  $N_2$ –Ar. Это означает, что концентрация тяжелого компонента  $C_{cl}^{Kr, Xe}$  в кластере непрерывно уменьшается с увеличением размера кластера.

На рис. 3,а (система Ar–Kr) и 3,б (система Kr–Xe) в широкой области давлений представлены результаты измерений  $C_{cl}^{Kr, Xe}(P_0)$  для различных концентраций тяжелого компонента в газовой смеси  $C_g^{Kr, Xe}$ . Экспериментальные точки хорошо укладываются на линейные зависимости от давления:  $C_{cl}^{Kr, Xe} = A + \alpha P_0$ . При этом параметры  $A(\%)$  и  $\alpha(\% \cdot \text{атм}^{-1})$ , как видно на указанных рисунках, являются функциями величины  $C_g^{Kr, Xe}$ .

На рис. 4,а и 4,б даны экспериментально установленные зависимости соответственно  $A$  и  $\alpha$  от состава газовых смесей. Оказалось, что для обеих систем в диапазоне  $C_g^{Kr, Xe} \leq 19\%$  (при значениях  $C_g^{Kr, Xe} > 19\%$  величина  $C_{cl}^{Kr, Xe} \approx 100\%$ ) зависимости  $A = f(C_g^{Kr, Xe})$

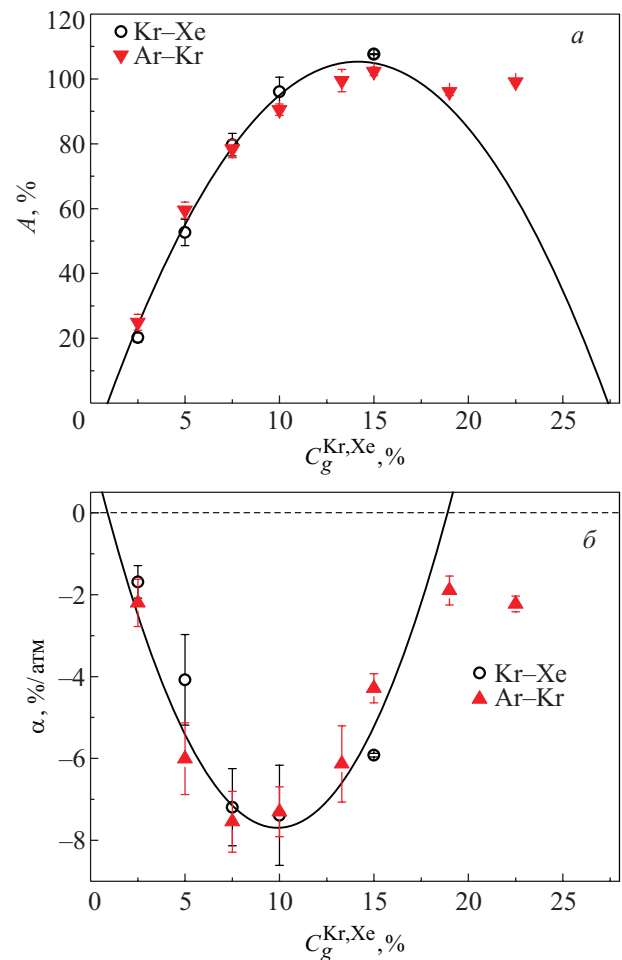


Рис. 4. Зависимость свободного члена  $A$  (а) и тангенса угла наклона  $\alpha$  (б) линейной функции  $C_{cl}^{Kr, Xe} = A + \alpha P_0$  от концентрации тяжелой компоненты в газовой смеси  $C_g^{Kr, Xe}$  для кластеров Ar–Kr и Kr–Xe. Сплошные кривые проведены в соответствии с соотношениями (1), (2). Экспериментальные данные обозначены точками.

и  $\alpha = \varphi(C_g^{Kr, Xe})$  с достаточной степенью точности хорошо описываются едиными параболическими функциями, показанными на рисунках сплошными кривыми:

$$A = a_1 (C_g^{Kr, Xe} - 0,9\%) \left[ a_2 - (C_g^{Kr, Xe} - 0,9\%) \right], \quad (1)$$

$$\alpha = -a_3 (C_g^{Kr, Xe} - 0,9\%) \left[ a_4 - (C_g^{Kr, Xe} - 0,9\%) \right]. \quad (2)$$

Если  $C_{cl}^{Kr, Xe}$  и  $C_g^{Kr, Xe}$  выражены в процентах, а  $P_0$  — в атмосферах, то коэффициенты в зависимостях (1) и (2) равны:  $a_1 = 0,6(\%)^{-1}$ ,  $a_2 = 26,5\%$ ;  $a_3 = 0,095 \text{ атм}^{-1} \cdot (\%)^{-1}$ ,  $a_4 = 18,0\%$ ,

Таким образом, для бинарных кластеров инертных газов Ar–Kr и Kr–Xe нами получено единое эмпирическое соотношение, связывающее концентрацию в кластерах компонента с более высокой температурой плавления  $C_{cl}^{Kr, Xe}$  с его концентрацией в газовой смеси

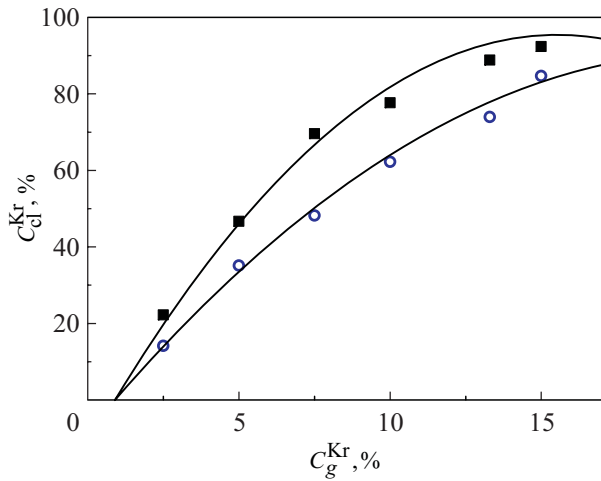


Рис. 5. Зависимости концентрации криптона  $C_{cl}^{Kr}$  в кластерах Ag–Kr от его содержания в газовой смеси  $C_g^{Kr}$  при двух значениях  $P_0$ , атм: 2 (■), 4 (○). Сплошные кривые проведены согласно соотношению (3).

$C_g^{Kr, Xe}$  и суммарным давлением смеси  $P_0$  на входе в сопло:

$$C_{cl}^{Kr, Xe} = \left( C_g^{Kr, Xe} - 0,9\% \right) \times \left\{ a_1 a_2 - a_1 \left( C_g^{Kr, Xe} - 0,9\% \right) - a_3 a_4 P_0 + a_3 P_0 \left( C_g^{Kr, Xe} - 0,9\% \right) \right\}. \quad (3)$$

На рис. 5 представлены зависимости концентрационного состава кластеров Ag–Kr от содержания компонентов в исходной газовой смеси для двух значений  $P_0$ . Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на сплошные кривые, построенные согласно (3). Как следует из (3), при концентрациях  $C_g^{Kr, Xe} = a_4$  образуются практически чистые кластеры криптона (ксенона) независимо от давления  $P_0$ . Ниже мы проанализируем это соотношение с точки зрения атомно-молекулярных процессов, формирующих бинарные кластеры.

Как уже отмечалось ранее, важной характеристикой смешанных кластеров является коэффициент обогащения  $\eta$ , показывающий во сколько раз содержание тяжелого компонента в кластерах превышает его концентрацию в газовой смеси. Для нахождения коэффициента  $\eta$  достаточно обе части (3) разделить на значение  $C_g^{Kr, Xe}$ . В результате аналитическое выражение для коэффициента обогащения принимает вид

$$\eta^{Kr, Xe} = \frac{1}{C_g^{Kr, Xe}} \left( C_g^{Kr, Xe} - 0,9\% \right) \times \left\{ a_1 a_2 - a_1 \left( C_g^{Kr, Xe} - 0,9\% \right) - a_3 a_4 P_0 + a_3 P_0 \left( C_g^{Kr, Xe} - 0,9\% \right) \right\}. \quad (4)$$

Выражение (4), так же, как и (3), является универсальным для бинарных кластеров исследовавшихся

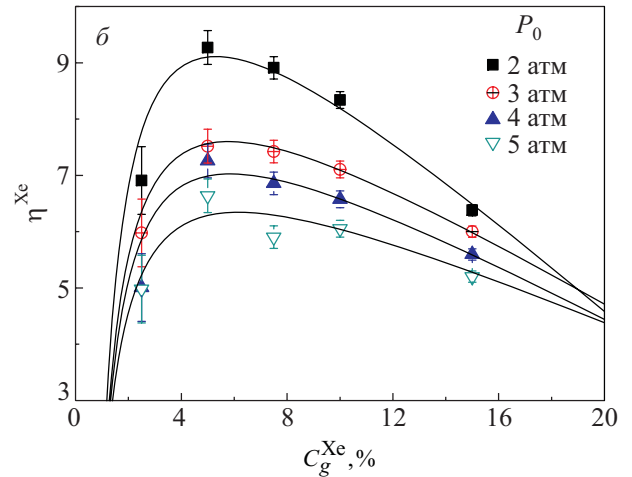
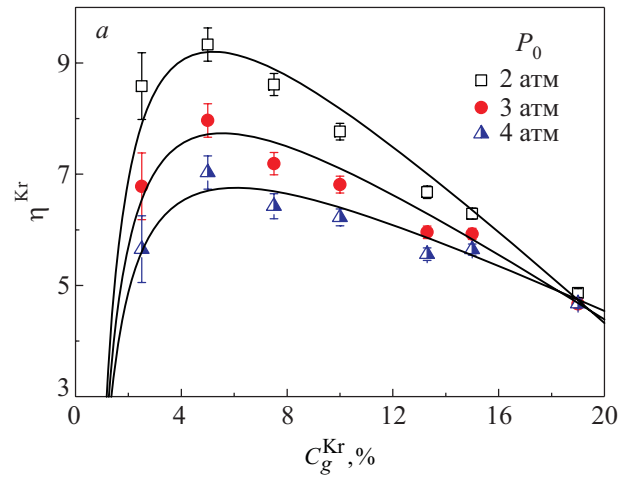


Рис. 6. Зависимости коэффициента обогащения  $\eta^{Kr, Xe}$  от концентрации тяжелой компоненты в газовой смеси  $C_g^{Kr, Xe}$  для кластеров Ag–Kr (а) и Kr–Xe (б). Сплошные кривые соответствуют выражению (4).

систем. Зависимости  $\eta^{Kr, Xe}$  от  $C_g^{Kr, Xe}$  для разных значений  $P_0$  представлены на рис. 6,а (система Ag–Kr) и 6,б (система Kr–Xe). Точки и сплошные кривые на рисунках соответствуют экспериментальным и рассчитанным по (4) значениям  $\eta^{Kr, Xe}$  соответственно. Как видно, экспериментальные значения в пределах погрешности измерений достаточно хорошо укладываются на расчетные кривые. Отметим, что для исследуемых систем коэффициент  $a_1$  лежит в интервале  $0,58-0,65 (\%)^{-1}$  (среднее значение по семи кривым на рис. 6 равно  $0,61 (\%)^{-1}$ ), коэффициент  $a_2$  —  $26,2-27,0\%$  (среднее значение  $26,7\%$ ), коэффициент  $a_3$  —  $0,088-0,095 (\text{атм}\cdot\%)^{-1}$  (среднее значение  $0,093 (\text{атм}\cdot\%)^{-1}$ ), коэффициент  $a_4$  —  $17,9-19,4\%$  (среднее значение  $19\%$ ). Зависимость коэффициента  $\eta^{Kr, Xe}$  от концентрации обогащающего компонента в газовой смеси обладает, как это видно на рис. 6, четко выраженным максимумом, в котором величина  $\eta^{Kr, Xe}$  может достигать 9. Несложно показать, что существование максимума обусловлено появлением конечного

члена 0,9% в выражении (4). С уменьшением  $P_0$ , а следовательно, и размера кластеров, высота максимума возрастает и вся кривая смещается в область больших значений  $\eta^{Kr, Xe}$ .

### Обсуждение результатов

В соответствии с выражением (3), из-за наличия в нем множителя  $(C_g^{Kr, Xe} - 0,9\%)$  обогащающий компонент практически отсутствует в кластере, если его концентрация в газовой смеси не превышает одного процента. Обусловлено это, по-видимому, следующим обстоятельством. При малых значениях  $C_g^{Kr, Xe}$  вероятность взаимных столкновений тяжелых атомов Kr (Xe) в газовой смеси весьма незначительна. В результате практически исключается возможность образования наночастиц тяжелого компонента, которые могли бы служить центрами гетерогенной кластеризации более легкой составляющей Ag (Kr). В результате в случае системы Ag–Kr конденсируются практически чистые кластеры Ag, а в системе Kr–Xe — кластеры Kr. Центры гетерогенной кластеризации образуются, если  $C_g^{Kr, Xe} > 0,9\%$ . В результате возникают смешанные кластеры, причем при достижении  $C_g^{Kr, Xe} \approx 19\%$  образуются практически чистые кластеры тяжелого компонента, что естественным образом задает концентрационный интервал применения (3),  $0,9\% < C_g^{Kr, Xe} \leq 19\%$ .

Несомненно, соотношение (3) отражает атомно-молекулярные процессы взаимодействия газа с кластерами на этапе их зарождения и роста в сопле. Для того чтобы яснее понять физическую картину образования смешанных кластеров, перепишем (3) в несколько ином виде, обозначив  $(C_g^{Kr, Xe} - 0,9\%) = X_g$ :

$$C_{cl}^{Kr, Xe} = X_g a_3 a_4 \left( \frac{a_1 a_2}{a_3 a_4} - P_0 \right) - X_g^2 a_3 \left( \frac{a_1}{a_3} - P_0 \right), \quad (5)$$

что дает, с учетом средних значений коэффициентов:

$$C_{cl}^{Kr, Xe} = X_g a_3 a_4 (9,2(\text{атм}) - P_0) - X_g^2 a_3 (6,6(\text{атм}) - P_0). \quad (6)$$

Первое слагаемое в (6), пропорциональное  $X_g$ , отражает взаимодействие кластеров с атомами, а второе слагаемое, пропорциональное  $X_g^2$ , — с молекулами (димерами). Зафиксируем постоянным число атомов в кластере, выбрав значение  $P_0 < 6,6$  атм. Концентрацию тяжелого компонента в газе будем повышать, начиная с малых значений. Тогда первое слагаемое, являющееся положительным, означает, что один атом тяжелого компонента Kr (Xe) захватывается кластером Ag–Kr (Kr–Xe), но при этом один атом легкого компонента (Ag, Kr) должен покинуть кластер, поскольку число атомов в кластере неизменно. В результате концентрация тяжелых атомов в кластере,  $C_{cl}^{Kr, Xe}$ , увеличивается, большинство из которых может рекомбини-

ровать в молекулы. Второе слагаемое отвечает захвату кластером димеров  $Kr_2$  ( $Xe_2$ ). Если бы оно было положительным, то отвечало бы выбросу из кластеров молекул  $Ar_2$  ( $Kr_2$ ). Однако из-за отрицательного знака этот канал увеличения  $C_{cl}^{Kr, Xe}$  не работает. В таком случае следует полагать, что второе слагаемое просто дает долю атомов газа, которые, образуя димеры, не участвуют в процессе формирования концентрационного состава кластеров. В результате эффективная концентрация в газе атомов Kr (Xe), участвующих в формировании кластеров, уменьшается и определяется величиной:

$$C_{ef} = X_g \left[ 1 - \frac{X_g (6,6(\text{атм}) - P_0)}{a_4 (9,2(\text{атм}) - P_0)} \right]. \quad (7)$$

Например, для  $P_0 = 5$  атм доля молекул Kr (Xe), определяемая вторым слагаемым в квадратных скобках, составляет 0,18 при  $C_g^{Kr, Xe} = 10\%$  и 0,36 при  $C_g^{Kr, Xe} = 19\%$ .

При  $9,2 > P_0 > 6,6$  атм, как следует из (6), не только атомы, но и димеры захватываются кластерами, повышая концентрацию в агрегациях тяжелых компонентов. Захват  $Kr_2$  сопровождается освобождением  $Ar_2$ , а при захвате  $Xe_2$  в газовую фазу уходят  $Kr_2$ . При  $P_0 > 9,2$  атм наступает еще один режим обогащения кластеров, когда первое слагаемое в (6) становится отрицательным, а второе — положительным и, следовательно, в этом случае атомы уже не участвуют в формировании концентрационного состава кластеров, и данный процесс происходит только за счет димеров.

Обратим внимание на то, что в первом режиме обогащения в области  $P_0 < 6,6$  атм (атомный канал) кластер содержит большую долю тяжелого компонента особенно при малых давлениях, когда, например,  $C_{cl}^{Kr, Xe} \approx 50\%$  при значении газовой концентрации  $C_{cl}^{Kr, Xe} \approx 5\%$ , см. рис. 3. Следовательно, основным сортом тяжелого компонента в смешанных кластерах в этом случае являются молекулы,  $C_M \gg C_A$ , тогда как доля изолированных атомов  $C_A$  ничтожно мала. Существенно, однако, что обогащающий поток из газа при этом является атомным. Отметим, что поступлению атомов в кластер способствует градиент концентрации атомов в общей системе кластер–газ, направленный в объем кластера. В третьем режиме обогащения при  $P_0 > 9,2$  атм (молекулярный канал) доля тяжелого компонента в кластере существенно уменьшается (это видно из экстраполяции зависимостей  $C_g^{Kr, Xe}(P_0)$ , см. рис. 3). Можно полагать, что в этом режиме основным сортом растворенных частиц тяжелого компонента являются атомы,  $C_A \gg C_M$ . В то же время поток обогащения из газа, о чем говорилось выше, будет определяться молекулами. В этом случае уже градиент концентрации молекул в системе кластер–газ направлен в объем кластера.

Рассмотрим эти два предельных случая при фиксированном значении  $\bar{N}$  с точки зрения поведения химпотенциала растворяемого компонента  $\mu / (kT) \propto \ln C_A + \ln C_M$ , где  $C_A$  и  $C_M$  концентрации тяжелых атомов и молекул соответственно. Следовательно, производная химпотенциала по концентрациям равна

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \mu}{\partial C_A} + \frac{\partial \mu}{\partial C_M} \right) \propto \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_M}.$$

В первом режиме обогащения, когда  $C_M \gg C_A$ , максимум производной определяется атомарной компонентой, а в третьем режиме — молекулярной компонентой.

Включению обоих механизмов обогащения способствует то обстоятельство, что время формирования кластера от момента зарождения до затвердевания является весьма малым ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  с), и поэтому система стремится реализовать максимальную скорость увеличения химпотенциала своей более тяжелой подсистемы. Как известно [12], производная  $(\partial \mu / \partial C)_{P,T}$  равна произведению двух якобианов

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{P,T} = \frac{\partial(P, T, \mu)}{\partial(V, S, C)} \cdot \left( \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \right)_C,$$

что открывает дополнительные возможности для термодинамического анализа процесса образования смешанных кластеров в сверхзвуковых струях.

### Выводы

Проведены детальные электронографические исследования концентрационного состава свободных кластеров Ar–Kr и Kr–Xe, сформированных в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar–Kr и Kr–Xe, в которых содержание тяжелого компонента изменялось от 2,5 до 19%. Суммарное давление газовых смесей на входе в сопло варьировалось от 1 до 5 атм, что задавало интервал характеристического размера кластеров от нескольких десятков Å до 100–150 Å.

В результате проведенных исследований выявлен значительный эффект обогащения кластеров тяжелым компонентом, когда его концентрация в кластере может существенно превышать концентрацию в исходной газовой смеси.

Впервые для обеих систем получены аналитические соотношения, связывающие концентрацию тяжелого компонента в кластере с его концентрацией в газе и с давлением газовой смеси на входе в сопло (размером кластера). Впервые выделены три существенно отличающиеся между собой атомарно-молекулярных режима обогащения кластеров на стадии их зарождения и роста в адиабатически расширяющейся газовой смеси.

1. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **33**, 1371 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1043 (2007)].
2. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 1551 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1182 (2006)].
3. M. Lundwall, M. Tchapygin, G. Ohrwall, R. Feifel, A. Lindblad, A. Lindgren, S. Sörensen, S. Svensson, and O. Björnehlm, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 433 (2004).
4. А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 385 (2006).
5. A.S. Clarke, R. Kapral, and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.* **101**, 2432 (1994).
6. В.Л. Вакула, А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, М.Ю. Либин, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **35**, 1215 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 944 (2009)].
7. R. von Pietrowski, K. von Haefen, T. Laarmann, T. Möller, L. Museur, and A. Kanaev, *Eur. Phys. J.* **D38**, 323 (2006).
8. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **34**, 1308 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 1030 (2008)].
9. M. Iwamatsu, *Materials Science and Engineering A* **449–451**, 975 (2007).
10. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 758 (1994)].
11. Е.А. Катрунова, А.П. Войтенко, Т.В. Добровольская, В.И. Яременко, Э.Т. Верховцева, *ИТЭ*, №3, 208 (1977).
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ГИИТЛ, Москва–Ленинград (1951).

### Concentration composition and effect of heavy component enrichment of free Ar–Kr and Kr–Xe clusters

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

The first electron-diffraction study of concentration composition was carried out in detail for free clusters of Ar–Kr and Kr–Xe formed during condensation of supersonic jets of gaseous mixtures with different contents of krypton and xenon. Analytical expressions are derived which relate heavy component concentration in a cluster with its content in a gas and gas mixture pressure of a supersonic nozzle in jet (clusters size). The effect of Kr and Xe enrichment of the clusters is investigated. It consists in substantial increase of heavy component content in a cluster as compared to its concentration in a gas. Three substantially different atomic-molecular modes of cluster enrichment at the stages of their nucleation and growth are recognized.

PACS: 36.40.Vz Optical properties of clusters;  
61.05.J– Electron diffraction and scattering;  
61.46.Bc Structure of clusters.

Keywords: free clusters, condensation of supersonic jets, krypton and xenon.