

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОНОТОП Олексій Павлович

УДК 538.911

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА СКЛАДУ ВІЛЬНИХ
ДВОКОМПОНЕНТНИХ КЛАСТЕРІВ НА ОСНОВІ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ»**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ О.П. Конотоп.
(підпис здобувача)

**Науковий керівник: Камарчук Геннадій Васильович,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник**

Харків – 2019

АНОТАЦІЯ

Конотоп О.П. Особливості структури та складу вільних двокомпонентних кластерів на основі інертних газів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної Академії Наук України, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена експериментальним дослідженням особливостей формування вільних від підкладки гетерогенних кластерів у газових струменях бінарних сумішей інертних газів та азоту, що адіабатично розширюються через надзвукове сопло у вакуум. Методами прецизійної електроннографії встановлено розміри, вміст компонентів, структуру і субструктуру бінарних кластерів Ar-Kr, Kr-Xe та Ar-N₂. Вивчено вплив термодинамічних властивостей газових сумішей на вході сопла і їх компонентного складу на гетерогенну нуклеацію у струмені, ефект збагачення важким компонентом і розміри кластерів, що формуються. У кластерах Ar-Kr досліджено перетворення від ГЦК до змішаної ГЦК-ГЦП структури при збільшенні розміру кластерів, запропоновано і обґрунтовано механізм ГЦК-ГЦП перетворення у вільних гомо- та гетерогенних кластерах інертних газів.

У **вступі** обґрунтовується актуальність проблеми, яка обрана темою дисертації, зв'язок теми із науковими програмами, сформульовано мету та завдання досліджень, вказані об'єкти, предмети і обрані методи досліджень. Сформульовано наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів дисертації, її обсяг і структуру.

У **першому розділі** «Структура і властивості вільних від підкладки однокомпонентних і бінарних ван-дер-ваальсових кластерів» наведено

стислий огляд літератури із зазначенням проблем, вирішенню яких присвячена дисертація. У розділі дана характеристика сучасного стану теоретичних і експериментальних досліджень структури та властивостей двокомпонентних кластерів інертних і простих молекулярних газів, проведено порівняння з масивними зразками і плівками. Розглянуто механізм формування кластерів у газодинамічних струменях: описано принцип дії надзвукового конічного сопла та кінетику формування кластерів в газовому струмені, що адіабатично розширюється; висвітлено проблему залежності розміру кластерів від параметрів надзвукового струменя; показано складність процесу кластероутворення у бінарних газових струменях. В розділі також наведена інформація літературних джерел про структурні стани і структурні перетворення у кластерах інертних газів при зміні їх розміру; особлива увага приділена використанню вільних кластерів для вирішення проблеми конкуренції ГЦК та ГЦП структур в криоцисталах інертних газів.

У другому розділі «Методика експерименту» обґрунтовано вибір способу приготування вільних від підкладки двокомпонентних кластерів криоцисталів у надзвукових струменях газових сумішей, та вибір методу прецизійної електронографії для дослідження структури та субструктури кластерів. Приведені основні конструкційні характеристики обладнання для проведення експериментів: генератора газокластерного струменя, камери об'єктів, конденсаційного насосу для підтримки в камері робочого вакууму, модулю приготування газових сумішей. Описані система реєстрації дифракційної картини від вільних кластерів та методика обробки експериментальних даних. Використання в експериментальних дослідженнях електронографії дозволяло визначити параметри кристалічної ґратки, температуру і розміри кластерів, розрахувати густину дефектів пакування, об'єми ГЦК і ГЦП фаз, встановити концентрацію компонентів в гетерогенних кластерах.

У третьому розділі «Діагностика бінарних кластерних пучків: склад і розмір кластерів, що формуються в надзвукових струменях газових сумішей

Ar-Kr, Kr-Xe та N₂-Ar» представлені результати проведених у роботі досліджень розміру і складу бінарних кластерів на основі інертних газів. Завданням досліджень було встановлення зв'язку між діагностичними характеристиками бінарних кластерних пучків і фундаментальними закономірностями формування компонентного складу бінарних кластерів.

На першому етапі досліджень була простежена еволюція концентраційного складу кластерів Ar-Kr і Kr-Xe, середній характеристичний розмір яких варіювався від 40 до 120 Å, при зміні тиску на вході в сопло P_0 і складу газової суміші. Показано, що процеси кластеризації газових сумішей Ar-Kr і Kr-Xe мають однаковий характер. При цьому встановлено, що в усій області концентрацій в кластерах реалізується твердий розчин заміщення. Виявлено, що вміст в кластерах більш важкого компонента значно перевищує його вміст в газових сумішах, тобто спостерігається ефект збагачення. Крім того, спостерігається зміна концентрації компонентів в кластерах зі зміною тиску P_0 на вході у сопло при заданому складі газової суміші: збільшення P_0 монотонно знижує концентрацію важкого компонента. Дослідження залежності компонентного складу кластерів Ar-Kr від температури суміші T_0 на вході в сопло показало, що концентрація криптона збільшується при підвищенні T_0 . Варіювання вмісту компонентів в газовій суміші дозволило встановити значення критичної газової концентрації важкого компонента C_{CR} , при якій і вище за якої, незалежно від значень тиску P_0 і температури T_0 , конденсуються лише однокомпонентні кластери криптона (у випадку суміші Ar-Kr) або ксенону (Kr-Xe). Для вищезгаданих бінарних систем, а також для системи N₂-Ar коефіцієнт збагачення має максимум при однаковому вмісті важкого компонента в суміші, близько 0,05 часток одиниці.

Надалі на прикладі суміші Ar-Kr було вивчено вплив температури, тиску і складу газової суміші на вході в сопло на середній розмір гетерогенних агрегацій у кластерному пучку. На основі експериментальних даних вперше отримано розширене співвідношення Хагени, яке, на відміну

від оригінального виразу Хагени для однокомпонентних кластерних струменів, дозволяє розрахунковим методом визначати розміри бінарних кластерів. Воно описує залежність розміру кластерів не лише від T_0 і P_0 , але і від компонентного складу газової суміші на вході в надзвукове сопло, і може бути застосоване до бінарних кластерів як одноатомних, так і молекулярних газів.

Для кількісного опису ефекту збагачення бінарних кластерів важким компонентом було встановлено взаємозв'язок компонентного складу бінарних кластерів Ar-Kr і їх розмірів. Виявлено, що для газової суміші заданого складу компонентний склад бінарних кластерів і їх середній розмір взаємопов'язані, і цей зв'язок не залежить від тиску та температури суміші на вході сопла. Виявлений розмірний поріг переходу від гомогенних кластерів до гетерогенних, нижче за який малі кластери являють собою криптонові агрегації, а вище – в струмені формуються гетерогенні кластери Ar-Kr. Досліджена залежність цього критичного розміру кластерів від компонентного складу початкової газової суміші. Отримано та проаналізовано напівемпіричне співвідношення, що пов'язує вміст компонентів в кластерах з їх концентрацією у початковій газовій суміші та розміром кластерів і дозволяє одночасно керувати складом та розмірами вільних кластерів, що формуються у надзвукових бінарних газових струменях. Представлений вираз враховує наявність критичного розміру кластерів і граничної газової концентрації компонентів C_{CR} , а також містить константу, що характеризує дану бінарну систему і визначає міру збагачення кластерів важким компонентом.

На основі знайдених граничних умов і аналітично встановлених співвідношень представлено фазову діаграму, що відображає умови формування гомогенних або гетерогенних кластерів в координатах розміру кластерів від вмісту компонентів у вихідній газовій суміші. Зроблено припущення, що такий вигляд діаграми є загальним для бінарних ван-дер-ваальсових кластерів з необмеженою розчинністю компонентів.

Четвертий розділ «Структурний ГЦК-ГЦП перехід в гетерогенних кластерах Ar-Kr» містить результати порівняльного дослідження процесів зародження і зростання ГЦП фази у вільних від підкладки гомогенних і гетерогенних кластерах інертних газів. Об'єктом дослідження були однокомпонентні Ar, Kr та бінарні (еквімолярного складу) Ar-Kr кластери розміром від 50 до 200 Å (від $2 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ атомів/кластер).

Виявлено, що пороговий розмір зародження ГЦП фази в гомогенних і гетерогенних кластерах має однакову величину і складає $\delta \approx 90$ Å ($\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$ ат./кл.). По мірі зростання кластерів відносний вміст ГЦП фази в них істотно збільшується і досягає максимуму у великих ($\delta \approx 150$ – 160 Å, $\bar{N} \approx 4,3 \cdot 10^4$ ат./кл.) полікристалічних агрегаціях. Подальше збільшення розміру кластерів майже не впливає на відносну кількість ГЦП фази, і кластери навіть найбільшого з досліджуваних розмірів ($\delta \approx 200$ Å, $\bar{N} \approx 1 \cdot 10^5$ ат./кл.) мають двофазну ГЦК-ГЦП структуру. Встановлено, що для кластерів однакового розміру вміст ГЦП фази в гетерогенних кластерах значно перевищує її кількість в гомогенних. Скоріше за все, причиною даного ефекту є значні статичні деформації ґратки в гетерогенних кластерах, що сприяє зниженню енергетичного бар'єру дифузійних переміщень атомів.

Отримані дані про густину дефектів пакування (ДП) деформаційного типу в гомогенних Ar і гетерогенних Ar-Kr кластерах при ГЦК-ГЦП перетворенні в них і встановлена кореляція між кількістю ДП в ГЦК-матриці та вмістом ГЦП фази в кластерах. Завдяки цьому зроблено висновок, що утворення і зростання ГЦП фази в вільних кластерах інертних газів при збільшенні їх розмірів є термічно активованим дифузійним процесом, а зародками ГЦП структури виступають перетини дефектів пакування, що містяться в ГЦК ґратці.

Ключові слова: кластер, надзвуковий струмінь, інертні гази, азот, гетерогенна конденсація, середній розмір кластеру, збагачення важким компонентом, ГЦК-ГЦП перетворення, дефект пакування.

ABSTRACT

O.P. Konotop. Features of structure and composition of free two-component clusters based on rare gases. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The thesis is devoted to the experimental study of the peculiarities of formation of substrate-free heterogeneous clusters in binary gas jets of rare gases and nitrogen which expand adiabatically into a vacuum through a supersonic nozzle. The size, component composition, structure and substructure of Ar-Kr, Kr-Xe, and Ar-N₂ binary clusters were found using the electron diffraction technique. The influence of the thermodynamic properties and component composition of gas mixtures at the nozzle inlet on the heterogeneous nucleation inside the jet, cluster enrichment with the heavier component, and size of the formed clusters was studied. For the Ar-Kr clusters, the transformation from the fcc structure to a two-phase fcc-hcp one was investigated and the mechanism of the fcc-hcp transition in free homo- and heterogeneous rare-gas clusters was proposed and corroborated.

The **introduction** demonstrates the importance of the chosen topic of the dissertation and its connection to the scientific programs, describes the purpose, tasks, object, subject, and methods of the research. It presents the scientific novelty and practical value of the obtained results, the personal contribution of the applicant, the data on the approbation of the results, as well as the structure and volume of the thesis.

The **first chapter** entitled “*The structure and properties of substrate-free one-component and binary van der Waals clusters*” contains a brief review of the literature data related to the problems the dissertation deals with. It describes the current state of the theoretical and experimental studies of structure and properties of two-component clusters of rare gases and simple molecular gases and performs a comparison between bulk samples and thin films. The mechanism of cluster

formation in dynamic gas jets is given attention: the operating principle of a supersonic nozzle and the kinetics of cluster formation in adiabatically expanding gas jets are described, the problem of the dependence of cluster size on the supersonic jet parameters is discussed, and the complex nature of cluster formation in binary gas jets is demonstrated. The chapter also reports information available from the literature sources about the structure states and structure transformations in rare-gas clusters induced by a change in cluster size. A special attention is paid to using free clusters to solve the problem of competition between the fcc and hcp structures in rare-gas cryocrystals.

The **second chapter** entitled “*The experimental technique*” explains the choice of the gas mixture supersonic expansion technique to produce substrate-free two-component clusters of cryocrystals and of the electron diffraction method to study their structure and substructure. It presents the main constructional characteristics of the experimental equipment (the cluster beam generator, the sample chamber, the hydrogen cryopump to maintain the working vacuum inside the chamber, and the gas mixture preparation module). The system of registration of electron diffraction patterns from free clusters and the method for processing experimental data are described. Using electron diffraction in our research made it possible to find the lattice parameters, cluster temperature and mean size, component concentration in heterogeneous clusters, as well as to calculate the density of stacking faults and the volume of fcc and hcp phases.

The **third chapter** entitled “*Diagnostics of binary cluster beams: composition and size of clusters formed in supersonic jets of Ar-Kr, Kr-Xe, and N₂-Ar gas mixtures*” presents the results of the studies of size and composition of binary clusters containing rare gases. The aim of the research was to establish a connection between the diagnostic characteristics of binary cluster beams and the fundamental laws of the formation of component composition of binary clusters.

At the first stage of the studies, the focus was on the evolution of component concentration in Ar-Kr and Kr-Xe clusters, whose mean characteristic size ranged from 40 Å to 120 Å with varying pressure P_0 at the nozzle inlet and composition of

the gas mixture. The processes of clustering of Ar-Kr and Kr-Xe gas mixtures were shown to be of the same character. It was found that a substitutional solid solution was formed in clusters in the entire range of their component concentrations. The concentration of the heavier component turned out to be significantly higher in clusters than in the primary gas mixtures – an enrichment effect was observed. In addition, a change in the concentration of cluster components was registered upon a change in the pressure P_0 at the nozzle inlet for a given composition of the gas mixture: an increase in P_0 caused a monotonic decrease in the concentration of the heavier component. The study of the dependence of component composition of Ar-Kr clusters on the temperature T_0 of the mixture at the nozzle inlet demonstrated that the concentration of krypton increased with increasing T_0 . A variation of component concentrations in the gas mixture allowed us to determine the critical gas concentration C_{CR} of the heavier component, above which, regardless of the values of the pressure P_0 and the temperature T_0 , only one-component clusters of krypton (in the case of Ar-Kr gas mixtures) or xenon (in the case of Kr-Xe gas mixtures) were formed. For these binary systems, as well as for the N_2 -Ar system, the enrichment factor had its maximum value of about 0.05 molar fractions for one and the same concentration of the heavier component in the gas mixture.

In further studies of the Ar-Kr mixture, the effect of temperature, pressure, and composition of the gas mixture at the nozzle inlet on the average size of heterogeneous aggregations in the cluster beam was analyzed. Based on the experimental data, an extended Hagena scaling relation was obtained for the first time, which, in contrast to the original Hagena scaling relation for one-component cluster jets, allows determining numerically the size of binary clusters. It relates the cluster size not only to T_0 and P_0 , but also to the component composition of the gas mixture at the inlet of a supersonic nozzle and can be applied to binary clusters of both monatomic and molecular gases.

For a quantitative description of the enrichment of binary clusters with the heavier component, a relation between the component composition of binary Ar-Kr clusters and their size was obtained. It was found that for a gas mixture of a given

composition, the component composition of binary clusters and their average size were related, the relation being independent from the pressure and temperature of the mixture at the nozzle inlet. The size threshold between homogeneous and heterogeneous clusters was established: small aggregations below the threshold were krypton clusters, while larger aggregations formed in the jet were heterogeneous Ar-Kr clusters. The dependence of this critical cluster size on the component composition of the primary gas mixture was studied. A semi-empirical expression relating concentration of the components in clusters with that in the primary gas mixture and cluster size was obtained and analyzed, it allows controlling simultaneously the composition and size of substrate-free clusters formed in supersonic binary gas jets. The presented expression takes into account the critical cluster size and the critical concentration C_{CR} of the heavier component in the gas mixture, it also contains a constant which is characteristic of the binary system and determines the degree of cluster enrichment with the heavier component.

On the basis of the obtained boundary conditions and analytically established relations, a phase diagram in the coordinates cluster size vs. component concentration of the primary gas mixture was made to display the conditions necessary for the formation of homogeneous or heterogeneous clusters. It was assumed that this kind of diagram is common to binary van der Waals clusters with an unlimited solubility of their components.

The **fourth chapter** entitled “*The fcc-hcp structural transition in heterogeneous Ar-Kr clusters*” reports the results of a comparative study of the processes of nucleation and growth of hcp phase in substrate-free homogeneous and heterogeneous rare-gas clusters. The objects of the study were one-component Ar, Kr, and binary (of equimolar composition) Ar-Kr clusters with sizes ranging from 50 to 200 Å ($2 \cdot 10^3$ to $1 \cdot 10^5$ atoms per cluster).

It was found that the cluster size which is a threshold for the formation of fcp phase had the same value for both homogeneous and heterogeneous clusters equal to $\delta \approx 90$ Å ($\bar{N} \approx 1.1 \cdot 10^4$ at/cl). As clusters grew, the relative volume of hcp

phase increased substantially to reach its maximum in large ($\delta \approx 150\text{--}160 \text{ \AA}$, $\bar{N} \approx 4.3 \cdot 10^4$ at/cl) polycrystalline aggregations. A further increase in cluster size had almost no effect on the relative volume of hcp phase and even the largest clusters we studied ($\delta \approx 200 \text{ \AA}$, $\bar{N} \approx 1 \cdot 10^5$ at/cl) had a two-phase fcc-hcp structure. In the case of clusters having the same size, it was found that the volume of hcp phase in heterogeneous clusters significantly exceeded that in homogeneous ones. Most probably, the reason for that was the presence of significant static deformations of the crystal lattice in the heterogeneous clusters, which lower the energy barrier for diffusion of atoms.

Information on the density of deformation-type stacking faults in homogeneous Ar and heterogeneous Ar-Kr clusters undergoing an fcc-hcp transformation was obtained and a correlation between the average number per cluster of stacking faults in the fcc phase as well as the relative volume of the hcp phase in clusters was found. This allowed us to conclude that the process of formation and growth of an hcp phase upon an increase in size of free rare-gas clusters is a thermally activated one and the nuclei of the hcp structure are intersections of stacking faults contained in an fcc lattice.

Keywords: cluster, supersonic jet, rare gases, nitrogen, heterogeneous condensation, mean cluster size, enrichment with the heavier component, fcc-hcp transformation, stacking fault.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. 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. *ФНТ*. 2011. Т. 37, № 6. С. 670-676.
2. Размер гетерогенных кластеров при конденсации смесей Ar-Kr в сверхзвуковой струе / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38, № 7. С. 64-32.
3. Зарождение и рост ГПУ фазы в гомогенных (Ar) и гетерогенных (Ar-Kr) кластерах по данным электронографии / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2014. Т. 40, № 12. С. 1391-1396.
4. Composition of Ar-Kr, Kr-Xe, and N₂-Ar Clusters Produced by Supersonic Expansion of Gas Mixtures / **О. Р. Konotop**, S. I. Kovalenko, O. G. Danylchenko, V. N. Samovarov. *J. Clust. Sci.* 2015. V. 26. P. 863-875.
5. Диагностика состава и раз мера кластеров, сформированных в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar-Kr / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2015. Т. 41, № 8. С. 820-829.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Формирование смешанных кластеров в сверхзвуковых струях Ar-Kr / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // 1st International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010”, June 7-11 2010: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2010. – P. 110.
7. Determination of Hagena relation for binary rare gas clusters / **О. Р. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // 2nd International

- Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011”, June 6-10 2011: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 102.
8. State diagram of Ar-Kr clusters from electron diffraction data / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // 3rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2012”, May 14-18 2012: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 131.
9. Размерная зависимость состава свободных кластеров N₂-Ar / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка :: 2013», 22-27 квітня 2013: тези доп. – Україна, Суми, 2013. – С. 60.
10. Size dependence of composition of free Ar-Kr clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2013”, June 3-7 2013: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 137.
11. The role of stacking faults in the fcc-hcp transition in Ar and Ar-Kr clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials “NANO-2013”, August 25 - September 1 2013: book of abstr. – Ukraine, Bukovel, 2013. – P. 271.
12. FCC-HCP Transition in Mixed Ar-Kr Clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2014”, June 2-6 2014: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 170.
13. Механизм формирования ГПУ структуры в свободных гомогенных (Ar) и гетерогенных (Ar-Kr) кластерах / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // VIII міжнародна школа-семінар молодих вчених «Рост кристалів», 14-17 вересня 2014: тези доп. – Україна, Харків, 2014. – С. 12.

14. Diagnostics of the composition and size of Ar-Kr clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015”, June 2-5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 119.
15. Composition of heterogeneous clusters: comparison of electron diffraction and spectroscopic data / O.Y. Tkachenko, **O. P. Konotop**, Yu.S. Doronin // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015”, June 2-5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 132.
16. An experimental setup for investigating free clusters / Yu.S. Doronin, O.G. Danylchenko, E.V. Gnatchenko, G.V. Kamarchuk, S.I. Kovalenko, **O. P. Konotop**, A.N. Nechay, V.N. Samovarov, A.A. Tkachenko, V.L. Vakula // 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26-29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 463.
17. Specific features formation of heterogeneous clusters in a supersonic gas jet / O.Y. Tkachenko, Yu.S. Doronin, O.G. Danylchenko, **O. P. Konotop** // 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26-29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 490.
18. The FCC-HCP structural transition in mixed Van der Waals clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics – 2017", May 29 - June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 129.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ВІЛЬНИХ ВІД ПІДКЛАДКИ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ І БІНАРНИХ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВИХ КЛАСТЕРІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	27
1.1. Формування кластерів в газодинамічних струменях.....	29
1.1.1. Принцип дії надзвукового конічного сопла.....	30
1.1.2. Кінетика формування кластерів в газовому струмені, що адіабатично розширюється.....	31
1.1.3. Залежність розміру кластерів від параметрів надзвукового струменя. Співвідношення Хагени.....	33
1.1.4. Бінарні кластерні струмені. Розміри бінарних кластерів.....	37
1.2. Структура однокомпонентних ван-дер-ваальсових кластерів.....	40
1.2.1. Квазікристалічна структура малих кластерів.....	40
1.2.2. Трансформація ікосаедричних кластерів інертних газів в ГЦК агрегації.....	43
1.2.3. Структура великих кластерів інертних газів. ГЦК-ГЦП «дилема».....	44
1.3. Структура і властивості змішаних ван-дер-ваальсових кластерів.....	48
1.3.1. Фазові діаграми стану бінарних розчинів простих кріокристалів.....	49
1.3.2. Кластери Ar-Kr і Kr-Xe.....	52
1.3.3. Кластери Ar-Xe.....	55
1.3.4. Кластери N ₂ -Ar.....	56

	16
1.4. Постановка завдань.....	58
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	60
2.1. Опис експериментальної установки.....	62
2.1.1. Генератор газокластерного пучка.....	63
2.1.2. Камера об'єктів.....	64
2.1.3. Конденсаційний насос.....	67
2.1.4. Приготування газових сумішей.....	68
2.1.5. Реєстрація дифракційної картини.....	68
2.2. Методика обробки експериментальних даних.....	69
2.2.1. Знаходження постійної електроннографа.....	70
2.2.2. Встановлення інструментальної ширини первинного електронного пучка.....	72
2.2.3. Визначення параметрів кристалічної ґратки і температури кластерів.....	72
2.2.4. Розрахунок густини дефектів пакування.....	74
2.2.5. Встановлення концентрації компонентів у гетерогенних кластерах.....	76
2.2.6. Знаходження об'ємів ГЦК і ГЦП фаз в кластерах.....	77
2.2.7. Визначення середнього розміру кластерів.....	78
2.3. Висновки до розділу 2.....	80
РОЗДІЛ 3. ДІАГНОСТИКА БІНАРНИХ КЛАСТЕРНИХ ПУЧКІВ: СКЛАД І РОЗМІР КЛАСТЕРІВ, ЩО ФОРМУЮТЬСЯ В НАДЗВУКОВИХ СТРУМЕНЯХ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ Ar-Kr, Kr-Xe та N ₂ -Ar.....	82
3.1. Залежність компонентного складу бінарних кластерів від тиску (P_0), температури (T_0) і складу газової суміші на вході в сопло.....	83

	17
3.2. Залежність розміру бінарних кластерів інертних газів від параметрів газової суміші на вході в сопло.....	95
3.3. Розмірна залежність концентрації компонент в бінарних кластерах	103
3.4. Коефіцієнт збагачення бінарних кластерів важким компонентом.....	109
3.4.1. Система Ar-Kr.....	109
3.4.2. Система Kr-Xe.....	113
3.4.3. Система N ₂ -Ar.....	115
3.5. Аналітичний метод визначення компонентного складу бінарних кластерів.....	118
3.6. Висновки до розділу 3.....	121
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНИЙ ГЦК-ГЦП ПЕРЕХІД В ГЕТЕРОГЕННИХ КЛАСТЕРАХ Ar-Kr.....	123
4.1. Розмірна залежність ГЦК-ГЦП перетворення в гомо- і гетерогенних кластерах.....	125
4.2. Кількість дефектів пакування в кластерах при ГЦК-ГЦП перетворенні.....	129
4.3. Механізм формування двофазної ГЦК-ГЦП структури в вільних кластерах інертних газів.....	132
4.4. Висновки до розділу 4.....	136
ВИСНОВКИ.....	138
СПИСОК ВИКОРИТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГЦК	гранецентрована кубічна гратка
ГЦП	гексагональна щільно пакована гратка
ат./кл.	кількість атомів в кластері
\bar{N}	експериментальна середня кількість атомів (або молекул) в кластері
δ	характеристичний лінійний розмір кластеру, Å
ДП	дефект пакування
P_0	тиск газу (газової суміші) на вході надзвукового сопла, МПа
T_0	температура газу (газової суміші) на вході надзвукового сопла, К
ч.од.	частка одиниці
C_x^{cl}	молярна частка компоненту x в бінарному кластері, ч.од.
C_x^{gas}	об'ємна частка атомів (молекул) компоненту x в початковій газовій суміші, ч.од.
η	коефіцієнт збагачення складу кластера важким компонентом

ВСТУП

Актуальність теми

В останній чверті ХХ століття почалося інтенсивне дослідження малих поліатомних агрегацій, що іменуються кластерами. Термін «кластер» походить від англійського слова cluster – рій, скупчення – і надзвичайно широко вживається в науковій літературі, від астрономії до соціології. У фізиці під кластерами розуміють частинки конденсованої фази такого малого розміру, що їх властивості суттєво змінюються при зміні числа складових структурних одиниць кластера (атомів або молекул). Відмінність кластерів від макросистеми полягає у високій питомій площі їх поверхні. По мірі розширення знань про кластери стає все більш очевидною їх важлива роль в різних технологічних, атмосферних і біологічних процесах. Фізика кластерів, по суті, є областю знань, яка виступає сполучною ланкою між молекулярною фізикою і фізикою твердого тіла, оскільки саме через кластери при конденсації відбувається перехід від дискретного електронного енергетичного спектру, властивого окремим атомам і молекулам, до зонного, характерного для твердих тіл. Вивчення кластерів може відповісти на питання, яким чином йде процес формування тієї чи іншої властивості макросистеми. Особливий інтерес викликає питання про механізм трансформації специфічної структури кластерів в структуру масивної речовини.

Дослідження кластерів має також велике значення при вирішенні цілого ряду прикладних завдань у хімії і фізиці атмосфери, оптоелектроніці, промисловому каталізі та інших сферах науково-технічної діяльності. Завдяки наявності у кластерів багатьох унікальних фізико-хімічних властивостей великий інтерес викликає створення на їх основі різноманітних функціональних наноматеріалів, в тому числі магнітних і напівпровідникових. Із кластерів, як із великих будівельних блоків, можливо конструювати нові матеріали з заздалегідь заданими властивостями і

використовувати їх, як приклад, для розділення газових сумішей і зберігання газів.

Серед кластерів різних речовин специфічне місце займають кластери «кріокристалів» – речовин, для яких перехід в тверду фазу реалізується тільки при достатньо низьких температурах. Найбільший інтерес сфокусовано на простих молекулярних кластерах кріокристалів і, насамперед, на кластерах інертних газів. Вказана обставина обумовлена слабкістю і короткодією сил міжчасткової взаємодії в цих об'єктах, що добре описуються центральним потенціалом Леннард-Джонса. Це дозволяє використовувати даний клас речовин для критичної перевірки теоретичних моделей, які описують різноманітні властивості як макросистеми, так і кластерів.

Однією з важливих причин, що обумовлює великий інтерес до кластерів, є радикальна залежність фізико-хімічних властивостей вказаних агрегацій від їх розміру. Це дає можливість ефективно і в широких межах керувати такими властивостями. В останні роки особливу роль набувають гетерогенні (змішані) кластери, тобто агрегації, що складаються з двох і більше компонентів. Інтенсивне вивчення таких об'єктів почалося тільки в XXI столітті. Гетерогенні кластери, на відміну від однокомпонентних (гомогенних), надають більше можливостей для керування їх властивостями. В цьому випадку воно може здійснюватися не лише за рахунок зміни розміру, але й також шляхом варіювання компонентного складу і просторового розподілу компонентів в кластері. Гетерогенні кластери можуть також розглядатися як нановерсії твердих розчинів, сплавів і компаундів твердих тіл.

Найбільш поширеним методом створення вільних від підкладки кластерів є їх генерація у надзвукових струменях газів, що адіабатично розширюються через сопло у вакуум. Нажаль, через складність теоретичного моделювання і невелику кількість експериментальних досліджень, механізм формування і росту гетерогенних кластерів (який визначає структуру і розмір

агрегацій, відносний вміст компонентів та їх розподіл) в надзвуковому бінарному газовому струмені до теперішнього часу практично не вивчений. Таким чином, для подальшого розвитку фізики нанокластерів **актуальним** і важливим є накопичення експериментальних даних та встановлення закономірностей формування компонентного складу, структурних станів і властивостей вільних гетерогенних кластерів у широкому інтервалі їх розмірів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота підготовлена і виконана в відділі «Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів» Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної Академії Наук України. Дослідження, що складають вміст дисертації, виконані згідно з відомчими тематичними програмами Національної Академії Наук України: «Кооперативні та розмірні ефекти у наноструктурах з ван-дер-ваальсівськими та водневими зв'язками» (номер державної реєстрації 0107U000950, термін виконання 2007–2011 рр); «Елементарні збудження та фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (№ 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр); «Термодинамічні властивості нано-структурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (№ 0117U002290, термін виконання 2017–2021 рр).

Мета і завдання дослідження

Мета дисертаційної роботи полягала в отриманні нових експериментальних даних і встановленні на їх основі закономірностей формування компонентного складу і структурних станів, механізмів структурних перетворень у вільних двокомпонентних кластерах на основі інертних газів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

1. Відпрацювати методику отримання вільних від підкладки гетерогенних кластерів, розмір яких можна було б варіювати від декількох

десятків до 10^5 атомів(молекул)/кластер, а їх концентраційний склад компонентів – у всьому інтервалі формування твердих розчинів; уникнути суттєвого збільшення у кластерному струмені газової складової, яка затрудняє аналіз структурних і мікроструктурних характеристик кластерів.

2. Вдосконалити комп'ютерну обробку дифракційних картин, отриманих фотографічним методом, яка включає видалення фону від газової складової струменя і некогерентного розсіяння електронів, аналіз форми дифракційних максимумів, визначення розміру, компонентного і фазового складу, параметрів структурних станів гетерогенних кластерів.

3. Дослідити залежність розміру, структури і компонентного складу гетерогенних ван-дер-ваальсових кластерів від термодинамічних властивостей газової суміші.

4. Вивчити вплив концентраційного складу газової суміші на розмір і структуру змішаних кластерів, а також на ступінь їх збагачення одним із компонентів цієї суміші.

5. Простежити в гетерогенних кластерах Ar-Kr процес фазового перетворення від ГЦК до ГЦП структури при зміні розміру кластерів, порівняти із однокомпонентними кластерами аргону і криптону, та визначити механізм ГЦК-ГЦП переходу в кластерах інертних газів.

6. Встановити залежність структурних станів і структурних перетворень в гетеро- і гомогенних кластерах від вмісту двомірних дефектів в їх кристалічній будові.

Об'єкт дослідження – процеси гетерогенної нуклеації і росту кластерів в надзвукових струменях бінарних газових сумішей, що адиабатично розширюються у вакуум.

Предмет дослідження – структурні і мікроструктурні стани, механізми фазових перетворень і формування компонентного складу гетерогенних нанокластерів на основі Ar, Kr, Xe та N₂.

Методи дослідження – прецизійна електронографія, із застосуванням високоенергетичних електронів, швидкої фотографічної системи реєстрації

дифракційних картин, їх скануванням і комп'ютерною обробкою отриманих зображень.

Наукова новизна дисертаційного дослідження і результатів, отриманих автором, полягає в наступному:

1. Вперше виявлено, що на компонентний склад кластерів Ar-Kr та Kr-Xe суттєво впливають термодинамічні властивості газової суміші на вході в сопло: концентрація важкого компонента зменшується зі збільшенням сумарного тиску та/або зниженням температури суміші.
2. Вперше встановлено, що ступінь збагачення гетерогенних кластерів важким компонентом залежить від вихідного складу газової суміші. Для трьох досліджуваних в роботі бінарних систем коефіцієнт збагачення має максимум при однаковому вмісті важкого компонента в суміші $\approx 0,05$ часток одиниці. Виявлено існування критичної концентрації в сумішах компонента з більшою енергією зв'язку, при якій в струмені конденсуються лише гомогенні кластери такого компонента.
3. Вперше визначена залежність розміру кластерів Ar-Kr від складу та термодинамічних параметрів газових сумішей на вході сопла. Показано, що розроблена для однокомпонентних кластерів модель «співвідносних струменів» Хагени є справедливою і для бінарних струменів. Отримано розширене співвідношення Хагени, яке дозволяє розраховувати розміри вільних двокомпонентних кластерів, що являють собою тверді розчини заміщення.
4. Вперше виявлено, що взаємозв'язок між складом і середнім розміром бінарних кластерів не залежить від термодинамічних параметрів суміші на вході сопла. Отримано напівемпіричне співвідношення, що пов'язує склад кластерів з їх розміром та концентрацією компонентів у початковій газовій суміші і дозволяє ефективно керувати характеристиками бінарних кластерів при їх синтезі у надзвукових газових струменях.
5. Вперше встановлено, що пороговий розмір фазового переходу від ГЦК структури до суміші двох фаз ГЦК+ГЦП для гетерогенних кластерів Ar-Kr

та гомогенних кластерів Ar, Kr має однакову величину і складає $\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$ ат./кл. У випадку двофазних ГЦК+ГЦП кластерів зафіксовано значне перевищення вмісту ГЦП фази в гетерогенних агрегаціях порівняно з її кількістю в гомогенних кластерах такого ж розміру.

б. Для кластерів Ar та Ar-Kr вперше виявлена кореляція між вмістом ГЦП фази в них та кількістю дефектів пакування деформаційного типу в ГЦК фазі, що є експериментальним підтвердженням вирішальної ролі цих дефектів в зародженні ГЦП фази. Запропоновано і обґрунтовано дифузійний механізм ГЦК-ГЦП перетворення в вільних кластерах інертних газів.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані в роботі результати мають велике значення у фізиці твердого тіла для розвитку фундаментальних уявлень про механізми формування і трансформації структурних станів гетерогенних кластерів, що формуються в надзвукових газових струменях. Дані проведених у роботі досліджень містять важливу інформацію про залежності розміру і складу кластерів від термодинамічних умов на вході надзвукового сопла, що дає можливість ефективно керувати атомною структурою і морфологією гетерогенних кластерів і, як наслідок, їх оптичними, механічними та іншими властивостями.

Підбір оптимальних умов генерації гетерогенних кластерів є дуже важливим чинником для прикладних досліджень щодо вивчення наноплазми, яка виникає при взаємодії кластерного пучка з потужним короткочастотним лазерним випромінюванням. Кластерна наноплазма є високоефективним джерелом рентгенівського випромінювання, нейтронів, швидких електронів та багатозарядних іонів, а також є перспективним об'єктом для вивчення термоядерного синтезу.

Гетерогенні газокластерні пучки також застосовуються у ряді технологічних розробок, серед яких варто відмітити створення газоструйного джерела вакуумного ультрафіолету та ультрам'якого рентгенівського

випромінювання, що використовується у космічному матеріалознавстві для імітації сонячної радіації і дослідження її впливу на матеріали.

Особистий внесок здобувача

Публікації, в яких представлено основні результати дисертаційної роботи, були виконані здобувачем у співавторстві. Постановка завдань здійснювалася керівниками групи спектральних і структурних досліджень вільних нанокластерів інертних і молекулярних газів В. М. Самоваровим, С. І. Коваленко та науковим керівником Г. В. Камарчуком. Найбільш важливі експериментальні результати були отримані особисто дисертантом. В роботах [95, 97, 98, 99, 102] автор приймав безпосередню участь в підготовці і проведенні експериментальних досліджень, обробці, інтерпретації та обговоренні отриманих даних. В роботі [96] автор приймав участь у експериментальній частині роботи, розрахункова частина виконана співавторами. В роботі [102] автором вперше для вільних кластерів використана методика кількісного фазового аналізу, що дозволило за даними інтенсивності дифрагованих електронів визначити об'єми ГЦК та ГЦП фаз в однокомпонентних та змішаних кластерах Ag-Kr. Дисертант приймав активну участь написанні статей і їх оприлюдненні на конференціях і семінарах. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації

Основні результати досліджень, що викладені в дисертації, доповідалися і обговорювалися на наступних вітчизняних та міжнародних конференціях:

- The International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010” (ICYS–LTP–2010, Kharkiv, June 7-11, 2010);
- The II International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011” (ICYS–LTP–2011, Kharkiv, June 6-10, 2011);
- The III International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2012” (ICYS–LTP–2012, Kharkiv, May 14-18, 2012);

- Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка :: 2013» (ФЕЕ :: 2013, Суми, 22-27 квітня 2013);
- The IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2013” (ICYS–LTP–2013, Kharkiv, June 3-7, 2013);
- International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials “NANO-2013” (Bukovel, Ukraine, August 25 - September 1, 2013);
- The V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2014” (ICYS–LTP–2014, Kharkiv, June 2-6, 2014);
- VIII міжнародна школа-семінар молодих вчених «Рост кристалів» (Харків, 14 -17 вересня 2014);
- The VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015” (ICYS–LTP–2015, Kharkiv, June 2-5, 2015);
- 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015, Lviv, August 26-29, 2015);
- The VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics – 2017” (ICPYS–LTP–2017, Kharkiv, May 29 - June 2, 2017).

Публікації

Основні результати дисертації опубліковані у 18 наукових роботах, серед яких 5 статей у провідних рецензованих українських та зарубіжних спеціалізованих наукових журналах, і 13 тез доповідей у збірниках праць вітчизняних та міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Повний обсяг дисертації становить 153 сторінки, включаючи 45 рисунків, 1 таблицю та список використаних джерел із 106 найменувань на 9 сторінках

РОЗДІЛ 1
СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ВІЛЬНИХ ВІД ПІДКЛАДКИ
ОДНОКОМПОНЕНТНИХ І БІНАРНИХ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВИХ
КЛАСТЕРІВ
(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Ван-дер-ваальсови кластери, так само як і масивні ван-дер-ваальсови кристали (кріокристали), завдяки простоті і слабкості сил міжчасткової взаємодії викликають значний дослідницький інтерес як ідеальні прототипні об'єкти для критичної перевірки теоретичних моделей, що описують структурні, електронні і теплофізичні властивості як макро-, так і нанооб'єктів. Найбільш простим випадком кристалів із ван-дер-ваальсовим зв'язком є отверділі інертні гази (окрім гелію, що проявляє сильні квантові ефекти). У атомах інертних газів електрони утворюють дуже міцні стійкі угруповання з восьми електронів у стані s^2p^6 , тому присутність сусідніх атомів слабо впливає на їх рух. В результаті в основному стані інертні гази не утворюють стійких хімічних зв'язків, і взаємодія між атомами, що володіють сферичною симетрією, добре описується в рамках парного потенціалу Ленард-Джонса [1]. Складніший потенціал парної взаємодії, який включає ізотропну і анізотропну складові, необхідний для опису простих молекулярних кріокристалів типу N_2 (N_2 , CO, CO_2 , N_2O та ін.). У таких кристалах унаслідок лінійності молекул до ван-дер-ваальсової взаємодії часток додається мультипольна.

Перевага кластерів перед масивними кріокристалами полягає в тому, що кластери проявляють різноманітні розмірні ефекти, тобто їх структура і фізико-хімічні властивості радикально залежать від їх розміру. До теперішнього часу в літературі накопичилася чимала кількість інформації про структурні стани і властивості однокомпонентних кластерів інертних і простих молекулярних газів. Найбільш важливі і актуальні для тематики даної дисертації результати представлені нижче в даному розділі. В той же

час за останні два десятиліття особливої значимості серед дослідників набувають змішані (гетерогенні) кластери, які складаються з більш ніж одного компонента. Окрім розмірних ефектів, змішані кластери проявляють також ефекти складу і об'ємного розподілу компонентів. Крім того, гетерогенні кластери грають роль нановерсій твердих розчинів і компаундів твердих тіл. Оскільки інтенсивне вивчення змішаних кластерів почалося відносно недавно, а також унаслідок підвищеної складності теоретичного моделювання і експериментальних досліджень таких агрегацій, в порівнянні з однокомпонентними кластерами відомостей про змішані кластери в літературі представлено значно менше. Окремо варто згадати про прикладні застосування гетерогенних кластерних пучків інертних газів, серед яких, наприклад, створення газоструменевих джерел електромагнітного випромінювання, що імітують чинники космічного простору [2, 3]. Змішані кластерні пучки також активно застосовуються як мішені, що опромінюються ультракороткими потужними лазерними імпульсами [4, 5, 6]. Отримувана в результаті поглинання лазерної енергії наноплазма володіє унікальними характеристиками і є ефективним джерелом жорсткого рентгенівського випромінювання, нейтронів і багатозарядних електронів.

Структура і фізико-хімічні властивості кластерів в значній мірі визначаються методикою їх генерації. В даний час існує декілька способів отримання кластерів, кожен з яких має свої переваги і недоліки. Такі методи, як матричний метод Л. Бравера і В. Шульца, фотохімічний метод та метод вакуумного випаровування не дозволяють виключити вплив матеріалу матриці або підкладки на властивості кластерів. Методи формування кластерів в ударній трубі або в парах надплинного гелію виключають вплив підкладки, проте умови кластеризації в них є у край нерівноважними. Найбільш поширеним методом генерації кластерів є адіабатичне витікання газу у вакуум через надзвукове сопло. Перевага даного методу, окрім відсутності впливу підкладки, в тому, що температура кластерів на початковому етапі формування їх структури близька до температури

потрійної точки, і достатньо велика швидкість дифузійних переміщень атомів сприяє встановленню рівноважного стану кластерів. Метод генерації кластерів в надзвукових струменях дозволяє отримувати як гомо-, так і гетерогенні кластери в великому інтервалі їх розмірів, і широко застосовується не лише у фундаментальних, але і в прикладних дослідженнях. Тому саме з розгляду механізму формування кластерів в надзвукових струменях відкривається розділ огляду літератури даної дисертації.

1.1. Формування кластерів в газодинамічних струменях

У 1951 році Кантровіц і Грей [7] вперше запропонували використовувати аеродинамічне сопло як джерело для отримання інтенсивних молекулярних пучків. У 1956 р. Беккером і колегами [8, 9] були експериментально виявлені конденсація і формування кластерів H_2 , N_2 і Ar при витіканні газів з сопла. З тих часів метод генерації кластерів в газодинамічних струменях отримав широке використання для рішення прикладних і фундаментальних завдань [10] і сьогодні є найбільш поширеним методом генерації вільних від підкладки кластерів інертних і молекулярних газів, а також кластерів лужних металів.

Процес формування кластерів в джерелах з надзвуковим розширенням газів залежить від характеристик струменя, що витікає у вакуум, і вимагає, щоб в ньому з'явилася можливість конденсації і подальшого формування кластерів. У даному підрозділі коротко розглянуто принцип дії соплового джерела кластерного пучка, а також вказані основні характеристичні параметри сопла і газокластерного струменя, що визначають властивості сформованих кластерів.

1.1.1. Принцип дії надзвукового конічного сопла

Сопло — канал змінного поперечного перетину, призначений для розгону рідин або газів до певної швидкості і надання потоку необхідного напрямку. Для опису поведінки газового потоку в соплі використовується рівняння обернення дії (рівняння Вуліса) [11], що описує закономірність зміни швидкості потоку v від площі поперечного перетину S :

$$\frac{dS}{S} = \frac{dv}{v} (M^2 - 1), \quad (1.1)$$

де M — число Маха, яке дорівнює відношенню локальної швидкості v до швидкості звуку c , а dS і dv — похідні S та v по просторовій координаті, що є віссю симетрії сопла. З рівняння (1.1) витікає, що для збільшення швидкості потоку поперечний переріз при дозвуковій швидкості ($M < 1$) повинен зменшуватися ($dS < 0$), а при надзвуковій швидкості ($M > 1$) повинен збільшуватися ($dS > 0$). У найвужчому місці каналу (так званому критичному перерізі сопла), де площа поперечного перерізу досягає екстремуму ($dS = 0$), швидкість газового потоку відповідає швидкості звуку ($M = 1$). Таким чином, для прискорення газового потоку до надзвукових швидкостей необхідно поєднати конус, що сходиться (т.з. конфузорна частина сопла, прискорення газу до швидкості звуку), і конус, що розходиться (дифузорна частина, прискорення газу понад швидкості звуку). В результаті на зрізі конічного сопла, в залежності від довжини та кута розчину дифузорної частини сопла, швидкість струменя стає значно більше швидкості звуку. При подальшому вільному розширенні струменя в область з меншим зовнішнім тиском поперечний переріз струменя значно збільшується, що призводить до подальшого зростання його швидкості.

Якщо витікання газової суміші відбувається у високий вакуум, то залишковий тиск на неї фактично не впливає, і струмінь газу буде вільно ізоентропічно розширюватися. При цьому значення числа Маха зростатиме із збільшенням відстані від сопла до тих пір, поки дотримується умова ізоентропічно суцільної течії. При переході до вільномолекулярної

неізоентропічної течії відбувається зменшення частоти зіткнень молекул, перестає мінитися температура в потоці, а разом з нею і значення числа Маха. Остаточне «заморожування» потоку настає в мить, коли частота зіткнень стає менше швидкості зміни температури, і на вісі потоку досягається граничне число Маха.

1.1.2. Кінетика формування кластерів в газовому струмені, що адіабатично розширюється

Оскільки в процесі надзвукового витікання газу через сопло у вакуум теплообмін між газом і зовнішнім середовищем практично відсутній, таке розширення газу можна вважати адіабатичним. При цьому хаотична теплова енергія молекул, що звільняється в результаті охолодження газу, трансформується в направлену кінетичну енергію надзвукового потоку. Сам же газ перетворюється на пересичену пару, усередині якої можуть зароджуватися і зростати кластери, розміри яких залежать від ступеню пересичення газу і варіюються від двох до мільйона атомів/молекул [12].

Процес адіабатичного розширення газу у вакуум на термодинамічній діаграмі описується адіабатою Пуасона:

$$P_0 T_0^{\gamma/(1-\gamma)} = \text{const}, \quad (1.2)$$

де P_0 і T_0 – тиск і температура газу на вході в сопло, відповідно, $\gamma = C_p/C_v$ – відношення питомих теплоємностей при постійному тиску і об'ємі. Показник адіабати для одноатомних газів рівний $\gamma = 5/3$, для двоатомних газів $\gamma = 7/5$, для трьохатомних $\gamma = 4/3$.

На схематичній фазовій діаграмі (рис. 1.1) показане взаємне розташування кривої адіабатичного розширення струменя $P(T)$ і кривої тиску насиченої пари над рідиною $P_v(T)$. Точка А з параметрами P_0 і T_0 вказує вихідний стан газу в резервуарі. Далі при виході з сопла у вакуум струмінь вільно розширюється і охолоджується, тиск в ньому знижується. У точці В крива ізоентропи перетинає криву тиску насиченої пари, у цей момент газ

стає пересиченим, але його подальше розширення не супроводжується конденсацією аж до точки С, хоча пара стає усе більш пересиченою.

Нарешті, в точці С, що вказує на початок конденсації, досягається критичний стан, тиск різко падає, а температура несконденсованого газу підвищується за рахунок прихованої теплоти конденсації, що виділяється при утворенні кластерів. Положення точки С залежить від термодинамічного стану, що задається точкою В, а також від кінетики і часової шкали процесу розширення, які визначаються геометричними характеристиками сопла і термодинамічними параметрами газу на вході в сопло (у точці А).

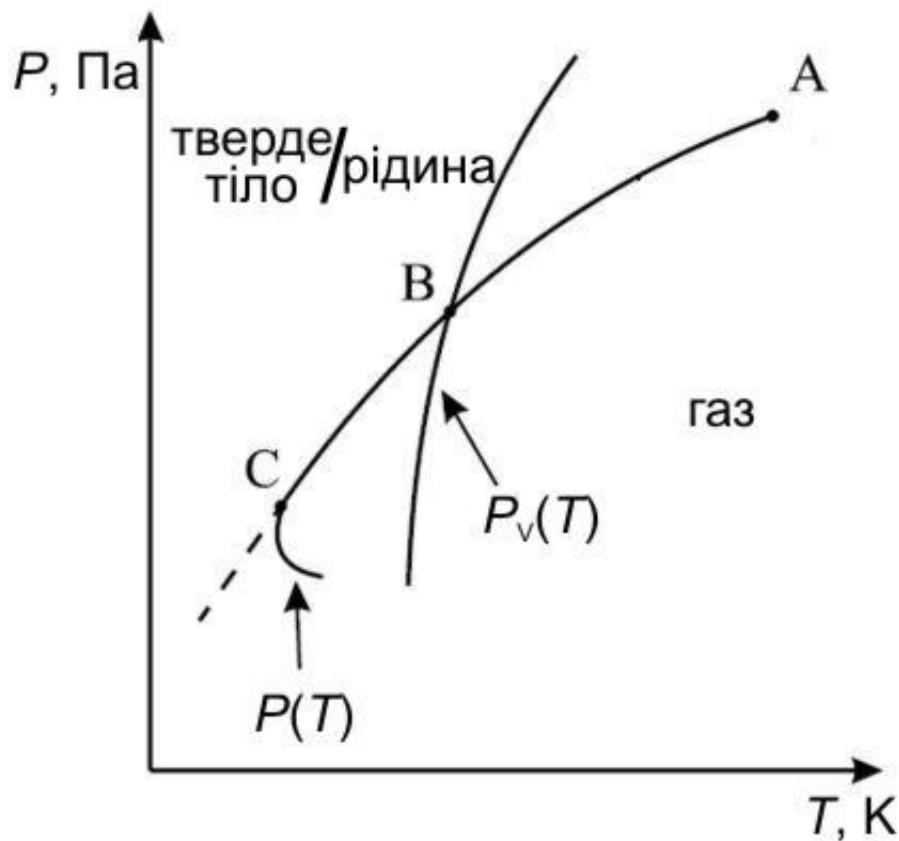


Рисунок 1.1. Схематична діаграма адиабатичного розширення і конденсації ідеального газу [13]. $P(T)$ – крива адиабатичного розширення, $P_v(T)$ – крива тиску насиченої пари.

1.1.3. Залежність розміру кластерів від параметрів надзвукового струменя. Співвідношення Хагени

Не дивлячись на те, що експериментальні і теоретичні дослідження [14, 15, 16, 17, 18] кінетики кластероутворення в звукових і надзвукових струменях проводяться вже не одне десятиліття, до теперішнього часу не існує загальної теорії, яка б точно передбачала область початку конденсації в газовому струмені, що розширюється, а відтак, і час та місце початку формування і подальшого зростання кластерів. В той же час експерименти Хагени і Оберта [19, 20] підтвердили, що ефективність кластероутворення (яка полягає в густині потоку кластерів і їх розмірах) зростає зі збільшенням тиску P_0 , зменшенням температури T_0 газу на вході в сопло, а також зі збільшенням діаметру сопла d . Дослідження кореляції між формуванням однокомпонентних кластерів Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, CO₂ та різними умовами розширення дозволили Хагені встановити напівемперичний закон подібності і розробити модель «співвідносних струменів». Відповідно до цієї моделі середній розмір кластерів є практично незмінним, якщо P_0 і T_0 зменшуються одночасно в вузькому діапазоні між адіабатою Пуасона (1.2) (верхня межа) та лінією для бімолекулярних процесів зіткнень мономерів $P_0 T_0^{(1.5\gamma-1)/(1-\gamma)} = \text{const}$ (нижня межа).

Для відповіді на питання, чи будуть в струмені формуватися кластери і з яким середнім розміром, Хагена ввів напівемпіричний безрозмірний параметр Γ [21, 22, 23], що об'єднує в собі геометричні характеристики сопла і параметри вихідного стану газу:

$$\Gamma = n_0 d^q T_0^{0,25q-1,5}, \quad (1.3)$$

де n_0 – початкова густина атомів газу в струмені. Значення показника q знаходяться в інтервалі 0,5–1 згідно з експериментальними даними. У випадку надзвукового конічного сопла геометричний чинник описується еквівалентним діаметром $d_{\text{eq}} = h(\gamma) d_c / \tan \alpha$, де d_c – критичний діаметр сопла (тобто діаметр критичного перерізу сопла), 2α – кут розчину конуса, а $h(\gamma)$ –

постійна, що залежить від сорту газу [24]. Для одноатомних газів $h(\gamma)$ дорівнює 0,73, а для двоатомних – 0,86. Величини d_{eq} і середньої теплової швидкості атомів в соплі $\langle v \rangle$ задають характерний час $\tau_{ex} = (\pi/2)^{0.5} d_{eq} / (\langle v \rangle \tan \alpha)$ зменшення густини газу в соплі, коли відбувається зародження нанокрапель, які в процесі охолодження перетворюються в тверді кластери. Чим більше τ_{ex} , тим довше кластер перебуває в щільному газі і тим більше його кінцевий розмір.

Якщо в співвідношення (1.3) ввести параметр k , що характеризує склад газу, замінити густину n_0 на тиск P_0 і прийняти експериментально обґрунтоване значення показника $q = 0,85$ [25, 26], то отримаємо наступний вигляд приведенного параметра Хагени Γ^* :

$$\Gamma^* = \frac{k d_{eq}^{0,85} P_0}{T_0^{2,29}}. \quad (1.4)$$

Величина k залежить від сорту газу і, якщо P_0 виміряне в мбар, а d_{eq} в мкм, дорівнює 5 500 для Хе, 2 890 для Кг, 1 650 для Аг і 528 для N₂ [27].

Результати більшості досліджень свідчать, що кластеризація відбувається, коли параметр Хагени Γ^* досягає значення 100. Великі кластери ($> 10^4$ ат./кл.) переважають в струмені при $\Gamma^* > 5 \cdot 10^4$. Крім того, процес кластеризації є більш суттєвим для важких газів, таких як ксенон і криптон (великі значення параметра k), ніж для неону і азоту. Вираз для еквівалентного діаметру передбачає, що кластеризація посилюється, коли розширення газового струменя обмежується формою кінця сопла.

Параметр Хагени Γ^* відображує ступінь пересичення газу в надзвуковому струмені і лежить в основі розрахункового методу визначення розміру кластерів. Зв'язок між середнім розміром кластерів \bar{N} (ат./кл.) та параметром Γ^* отримав назву закону Хагени і у загальному випадку має вигляд ступеневої функції:

$$\bar{N} = A(\Gamma^*/1000)^b, \quad (1.5)$$

де константа A і показник ступеня b встановлюються емпірично і є різними для малих і великих Γ^* . Так, згідно [25], для $350 \leq \Gamma^* \leq 1800$ значення $A = 38,4$, $b = 1,64$. В разі $\Gamma^* > 1800$ зазвичай приймають $A = 33$ і $b = 2,35$ [28].

За задумом Хагени константа A і показник ступеня b для різних сопел мали би бути однаковими. Насправді ж це не так: роботи з експериментального визначення розмірів кластерів, виконані різними дослідницькими групами з використанням різних методик, зафіксували істотне відхилення виміряних розмірів кластерів від розрахованих згідно закону Хагени.

На рисунку 1.2 в логарифмічному масштабі представлені результати визначення електронографічним методом [29] середніх розмірів \bar{N} кластерів Ar, Kr і Xe, отриманих за допомогою того ж надзвукового сопла, що і використовувався в дослідженнях даної дисертації. Електронографічна методика визначення розміру кластерів використовує зв'язок між розширенням дифракційних максимумів та розміром областей когерентного розсіяння електронів (ОКР), і детально описана у розділі 2 цієї дисертації. Окрім електронографічних даних [29], на рис. 1.2 також приведені літературні дані по експериментальним залежностям $\bar{N}(\Gamma^*)$ для кластерів Ar, отримані іншими методиками для інших сопел – суцільні прямі 1 [19], 2 [30], 3 [31] та 4 [32]. Довжини суцільних прямих відповідають діапазонам значень параметру Γ^* в цих дослідженнях. Геометричні характеристики надзвукових сопел, а також значення константи A і показника ступеня b , що отримані апроксимацією експериментальних даних рисунку 1.2, представлені в таблиці 1.1. Кути нахилу прямих на рис. 1.2 визначають величини показника ступеня b , значення константи A відповідають точкам перетину прямих з віссю ординат. Як видно з рисунку, в випадку сопла, що використовувалось в дослідженнях даної дисертації, експериментальні значення $\bar{N}(\Gamma^*)$ для різних інертних газів достатньо добре лягають на апроксимуючу пунктирну пряму, яка відповідає значенням $A = 19,5$ і $b = 1,8$. В той же час експериментальні дані від різних сопел значно відрізняються. Це свідчить про суттєву

відмінність параметрів A і b для різних сопел, що наочно відображено в таблиці 1.2. Більш того, всі приведені в таблиці значення A і b відрізняються і від значень $A = 33$ і $b = 2,35$, що наведені в роботі [28] і зазвичай використовуються дослідниками при розрахунковому оцінюванні розмірів кластерів за співвідношенням Хагени. Таким чином, в той час як експериментальні виміри дозволяють визначати розміри кластерів безпосередньо, їх аналіз в рамках загальнозживаного параметра Хагени дає неоднозначні результати, що свідчить про недосконалість закону Хагени і суттєву похибку розрахунків розміру кластерів з його допомогою.

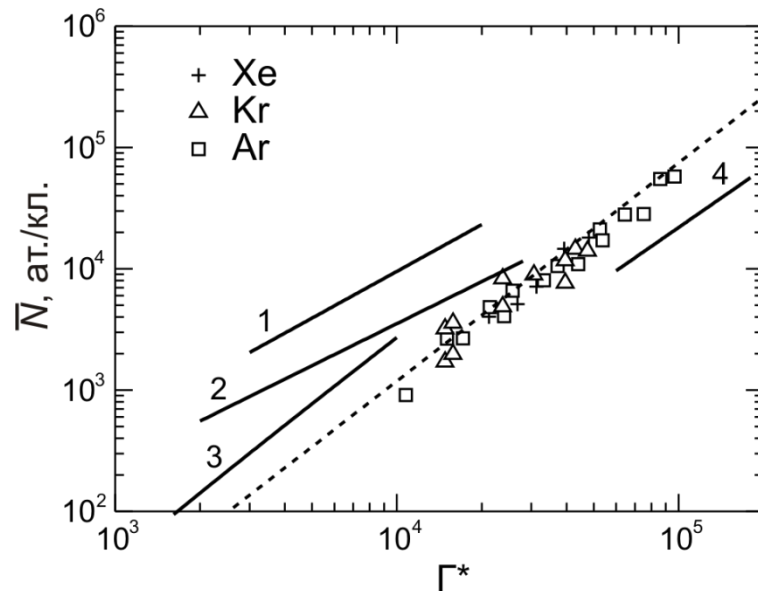


Рисунок 1.2. Залежність середнього розміру \bar{N} кластерів інертних газів від параметра Хагени Γ^* . Експериментальні точки — електронографічні дані [29] від кластерів Ar (\square), Kr (Δ), Xe (+) для сопла, що використовувалось в дослідженнях даної дисертації. Штрихова апроксимуюча крива проведена за виразом (1.5) з коефіцієнтами $A = 19,5$ і $b = 1,8$. Суцільні прямі відповідають даним від кластерів Ar для інших сопел: 1 — мас-спектрометрія [19], 2 — фотолюмінесцентна спектроскопія [30], 3 — релєєвське розсіювання і оптична інтерферометрія [31], 4 — релєєвське розсіювання і кулонівський розпад [32].

Таблиця 1.1. Значення параметрів A і b у співвідношенні Хагени (1.5), встановлені експериментально для різних надзвукових сопел, та геометричні параметри сопел.

Крива	A	b	d , мкм	a	d_{eq} , мкм	автори
1	500	1,28	140	5°	1 180	[19]
2	250	1,15	590	$7,5^\circ$	3 320	[30]
3	40	1,83	80	12°	280	[31]
4	13,2	1,61	500	5°	4 230	[32]
штрихова крива	19,5	1,8	340	$4,3^\circ$	3 345	наше сопло, [29]

Можливою причиною суттєвих похибок при визначенні середнього розміру кластерів для надзвукових конічних сопел за законом Хагени є те, що в його основі лежать емпіричні дані, отримані для звукових сопел і при відносно невисокому тиску газу на вході в сопло. Конічні сопла і високий початковий тиск використовуються для отримання великих кластерів. Для таких сопел, як видно з таблиці. 1.1, а також з роботи [33], залежність середнього розміру кластерів від початкового тиску газу є слабкою в порівнянні з передбачуваною згідно із законом Хагени. Зменшення продуктивності процесу кластеризації у соплі при збільшенні P_0 найяскравіше виявляється для сопел з малими кутами розчину конуса [34], що, згідно з [35], може бути викликано збільшенням впливу пограничного шару. Таким чином, співвідношення Хагени в своєму нинішньому вигляді є недостатньо універсальним, і актуальним завданням стає удосконалення розрахункового методу визначення розміру кластерів.

1.1.4. Бінарні кластерні струмені. Розміри бінарних кластерів

Розглянемо процес формування надзвукового молекулярного пучка при витіканні з сопла заздалегідь приготованої бінарної газової суміші. Якщо умови розширення дозволяють отримати достатню частоту зіткнень між атомами (молекулами), то в бінарному струмені підтримується рівновага між

імпульсами і енергіями різних компонентів пучка, унаслідок чого температура і швидкість компонентів стає однаковою. В цьому випадку бінарний струмінь можна розглядати як струмінь однорідного газу, температура, молекулярна вага \bar{m} і показник адіабати $\bar{\gamma}$ якого дорівнюють усередненим значенням цих параметрів для компонентів струменя пропорційно їх частці у вихідній суміші [36, 37]. Наприклад, для двокомпонентної суміші (концентрації компонентів $x_1 + x_2 = 1$):

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^2 m_i x_i = m_1 x_1 + m_2 x_2, \quad (1.6)$$

$$\bar{\gamma} = \sum_{i=1}^2 \gamma_i x_i = \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2. \quad (1.7)$$

При розширенні газу у вакуум його максимальна швидкість v_{\max} залежить від молекулярної ваги газу та показника адіабати наступним чином [13]:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{2kT_0}{m}}, \quad (1.8)$$

де k – постійна Больцмана. В випадку розширення бінарного струменя внаслідок усереднення значень m та γ складових компонентів струменя відбувається прискорення більш важкого компонента і, як наслідок, його краще охолодження. Наприклад, в суміші 10% Ar – 90% He швидкість атомів аргону збільшиться в 2.3 рази в порівнянні з чистим аргонем. Цей ефект широко застосовується в різних газокластерних джерелах для ефективного охолодження пари робочої речовини в потоці буферного газу.

В разі низького початкового тиску, коли кількість взаємозіткнень часток струменя виявляється недостатньою для встановлення рівноваги між енергіями і імпульсами компонентів суміші, течія струменя стає неоднорідною. Недостатнє прискорення важких часток приводить до помітної затримки їх поширення в порівнянні з частками легкого компонента, тобто відбувається ефект масової селекції. Цей же ефект спостерігається і в поперечному перерізі струменя, оскільки частки легкої

складової пучка дрейфують в область з меншим тиском, тобто убік від вісі, залишаючи на ній в області з великим тиском частки важкого компонента.

Хоча механізм формування бінарного надзвукового атомного (молекулярного) пучка вивчений досить добре, процеси конденсації і кластероутворення в бінарних струменях залишаються у край складними для теоретичного і експериментального вивчення. В разі бінарних газових сумішей концентраційний склад вихідного газового струменя є основоположним чинником, поряд з розміром кластерів, що визначає характеристики сформованих гетерогенних агрегацій. Змінюючи процентний вміст компонентів в газовій суміші, ми можемо корінним чином змінювати властивості отримуваних кластерів, такі як компонентний склад, структуру і мікроструктурні характеристики, оптичні властивості і т.д. Від вмісту компонентів в суміші суттєво залежать і самі розміри кластерів.

В зв'язку з цим для бінарних газокластерних пучків актуальним є встановлення залежності розміру кластерів як від початкових умов (тиску P_0 і температури T_0 газу на вході в сопло), так і від концентраційного складу вихідної газової суміші. До теперішнього часу в літературі були відсутні співвідношення, подібні до вищезгаданого закону Хагени для однокомпонентних кластерів (1.5), які би дозволили аналітичним чином визначати розміри змішаних кластерів. Деякі автори в своїх розрахунках використовують стандартне співвідношення Хагени (1.5), визначаючи окремо середній розмір для кожного компонента і потім складаючи результати. Такий підхід не є коректним, оскільки в ньому не враховується взаємодія між різними компонентами газової суміші, тобто такі явища, як гетерогенне зародкоутворення і ефективне охолодження більш важкого компонента за рахунок нагрівання легкого. Таким чином, перед початком виконання даної дисертаційної роботи проблема визначення розмірів бінарних кластерів була в край актуальною, і існувала необхідність удосконалення співвідношення Хагени для визначення залежності розміру

таких кластерів не лише від P_0 , T_0 , але і від складу вихідної газової суміші. Вирішення цих питань було одним із завдань даної дисертації.

1.2. Структура однокомпонентних ван-дер-ваальсових кластерів

1.2.1. Квзікрystalічна структура малих кластерів

Для структури малих кластерів інертних газів ($\bar{N} < (2-3) \cdot 10^3$ ат./кл.), так само як і для наночасток багатьох металів (золото, срібло, платина, паладій та ін.) [38] характерна наявність заборонених у кристалографії осей симетрії п'ятого порядку. Вельфельмером [39] була запропонована модель, що ілюструє утворення ікосаедричного кластера шляхом почергового приєднання атомів один до одного (рисунок 1.3). При додаванні до початкової пари атомів послідовно третього, четвертого і п'ятого атомів утворюються спочатку рівнобедрений трикутник, а потім тетраедр і бітетраедр. Приєднання шостого атома відбувається на одну з шести еквівалентних поверхонь, внаслідок чого виникає місце для сьомого атома. Якщо при цьому розглядати атоми як тверді сфери, то агрегація з семи таких сфер утворює кутовий проміжок в 7.35° . У разі реальних атомів стабільність такої конфігурації досягається за рахунок легкої деформації, в результаті якої формується декаедр. Подальше додавання атомів до граней декаедра призводить до утворення ікосаедра – правильного багатогранника з 12 вершинами. Дванадцять атомів розташовано у вершинах і оточують один центральний атом. До кожного атома на вершині прилягає п'ять сусідніх. Таким чином, модель Вельфельмера демонструє утворення атомної агрегації з віссю симетрії п'ятого порядку.

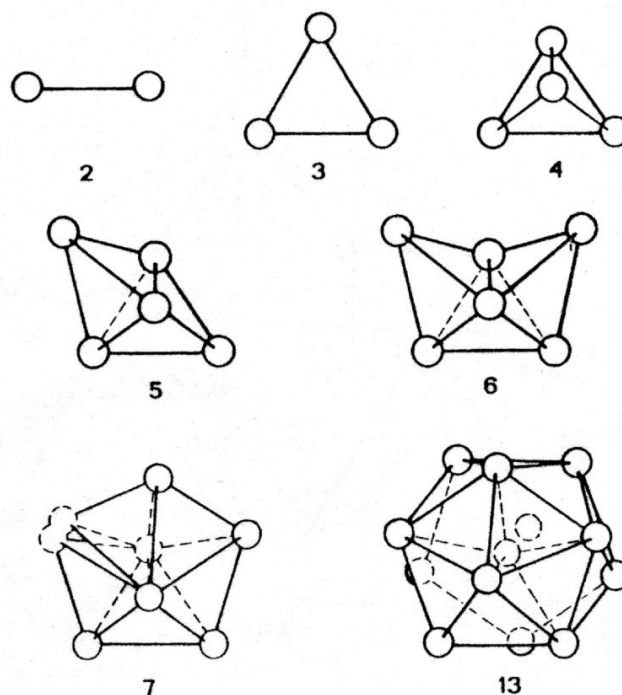


Рисунок 1.3. Схема утворення ікосаедричного кластера.

Наведена вище модель надалі була розвинена в роботі Маккея [40]. Він показав, що послідовне додавання атомів до граней ікосаедра призводить до заповнення поверхневих шарів (рисунок 1.4), причому при повному заповненні цих шарів число атомів в кластері N дорівнює послідовно 13, 55, 147, 309, 561 і т.д. У літературі числа атомів в кластерах з повністю заповненим поверхневим шаром прийнято називати «магічними числами» (наприклад, в ядерній фізиці магічними є числа, що дорівнюють кількості нуклонів в атомному ядрі, при якому стає повністю заповненою якась його оболонка). Магічні числа грають важливу роль у фізиці кластерів. Оскільки кластер не є макроскопічною системою, то його параметри (енергія зв'язку, потенціал іонізації та ін.) не є монотонною функцією числа часток в ньому. Найбільш різка зміна цих параметрів спостерігається при проходженні «магічних чисел».

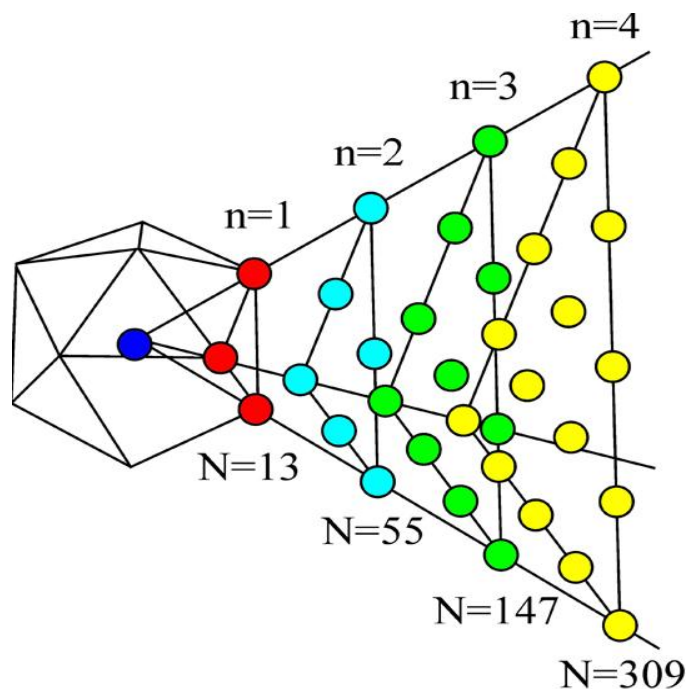


Рисунок 1.4. Послідовне заповнення оболонок ікосаедричного кластера. n – порядковий номер оболонки, N – кількість часток у кластері.

Необхідно відзначити, що при заповненні кожного подальшого шару в кластері спостерігається зростання внутрішньої напруги. Як показав розрахунок [41], по мірі збільшення числа шарів в ікосаедрі відбувається викривлення плоских граней $\{111\}$. При цьому по мірі віддалення від центру багатшарового ікосаедра збільшуються радіальні відстані між сусідніми шарами, а міжатомні відстані одного і того ж шару зменшуються при накладенні на нього додаткових шарів. У певний момент ікосаедр досягає свого критичного розміру, при якому внутрішня напруга стає настільки істотною, що кластер зазнає структурного перетворення і переходить в енергетично більш вигідний кристалічний стан, характерний для масивних зразків: гранецентроване кубічне пакування (ГЦК, рисунок 1.5a) або гексагональне щільне пакування (ГЦП, рисунок 1.5b).

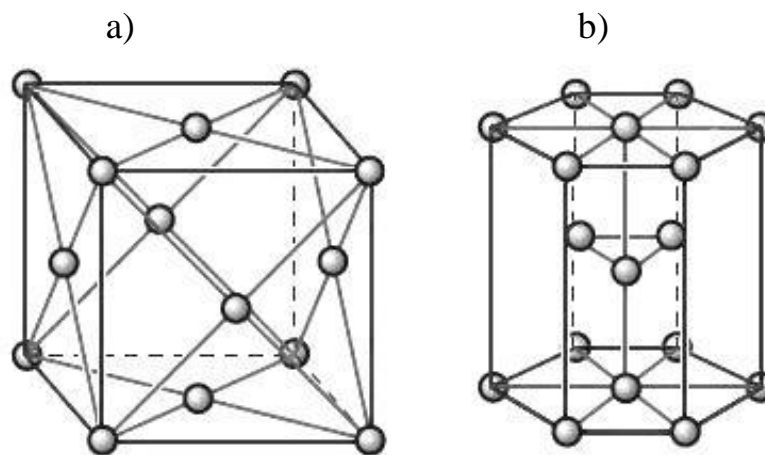


Рисунок 1.5. Елементарні комірки гранецентрованої кубічної (а) і гексагональної щільно пакованої (b) структур.

1.2.2. Трансформація ікосаедричних кластерів інертних газів в ГЦК агрегації

У теоретичних роботах Вааля [42, 43] для кластерів, сформованих в надзвуковому струмені газу, що адіабатично розширюється, був запропонований механізм трансформації ікосаедричної структури в ГЦК. Згідно з Ваалем, в процесі зростання ікосаедричних кластерів інертних газів відбувається їх коалесценція і взаємне проростання, в результаті чого утворюються області ГЦК ґратки з дефектами пакування (ДП), що перетинаються. У місцях перетину дефектів на поверхні кластера утворюються незаростаючі атомні ступені, які є енергетично найбільш вигідними місцями для утримання нових атомів, що конденсуються на поверхні. Такі ступені працюють як гвинтові дислокації, забезпечуючи подальше швидке зростання бездефектної ГЦК структури. В результаті густина ДП поступово зменшується.

Гіпотеза Вааля була експериментально підтверджена в роботах [44, 45]. У роботі [44] в кластерах важких інертних газів були виявлені дефекти пакування деформаційного типу і встановлено зменшення густини ДП із зростанням кластерів (рисунок 1.6).

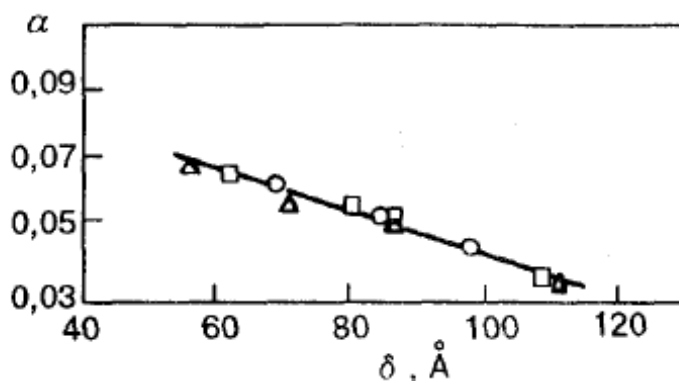


Рисунок 1.6. Зміна густини дефектів пакування α в залежності від лінійного розміру кластерів δ : Ar(Δ), Kr(\circ), Xe(\square).

При цьому середня кількість дефектів пакування в агрегаціях різних розмірів залишалася однаковою і приблизно рівною чотирьом (рисунок 1.7), що підтверджує припущення Ваая про бездефектне зростання ГЦК фази після початкового формування дефектної ГЦК структури.

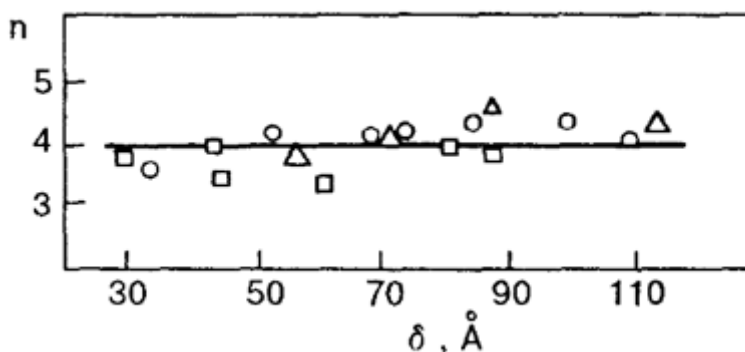


Рисунок 1.7 – Кількість «дефектних» площин n в кристалічних ГЦК кластерах різного лінійного розміру δ : Ar(Δ), Kr(\circ), Xe(\square)

1.2.3. Структура великих кластерів інертних газів. ГЦК-ГЦП «дилема»

В електроннографічних дослідженнях вільних кластерів аргону [46, 47] було виявлено, що на електроннограмах від агрегацій розміром більше $2 \cdot 10^4$ ат./кл. поряд із рефлексами ГЦК структури присутні максимуми ГЦП

структури. У роботі [47] було простежено перехід від ГЦК структури до суміші 2-х структур ГЦК+ГЦП в кластерах аргону при збільшенні їх розміру. На рисунку 1.8 показано відношення інтенсивностей R максимумів ГЦП (100) і (101) до максимуму ГЦК (200) залежно від розміру кластерів Ar . У кластерах розмірами до $\bar{N} \leq 2,5 \cdot 10^4$ ат./кл. ГЦП структура була відсутня ($R = 0$). Потім, при подальшому збільшенні \bar{N} з'являлися ГЦП рефлекси, їх інтенсивність різко зростала і досягала максимального значення при $\bar{N} \approx 5 \cdot 10^4$ ат./кл. При подальшому збільшенні розмірів кластерів спостерігалось незначне зменшення R , проте навіть при $\bar{N} \approx 2,25 \cdot 10^5$ ат./кл. ГЦП структура зберігалася.

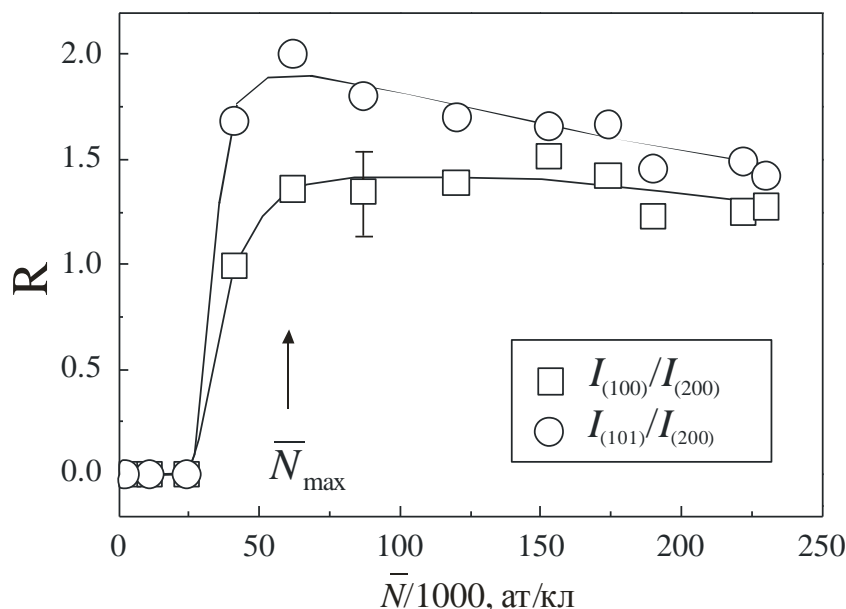


Рисунок 1.8. Відношення R інтенсивностей I дифракційних максимумів ГЦП (100) і (101) до максимуму ГЦК (200) залежно від розміру \bar{N} кластерів Ar .

Слід зазначити, що залежності інтенсивностей дифракційних максимумів на рис. 1.8 не відображують абсолютних величин відношення часток ГЦК і ГЦП фаз в кластерах. Для розрахунку об'ємів фаз за даними інтенсивності дифрагованих електронів, згідно з методикою кількісного

фазового аналізу, необхідно врахувати цілий ряд співмножників, що є відмінними для різних структур. Проведення процедури кількісного фазового аналізу було заплановано автором даної дисертації при дослідженні структурного ГЦК-ГЦП перетворення в змішаних кластерах Ar-Kr. Опис процедури наведено в другому розділі дисертації.

Автори роботи [47] вважали, що поява ГЦП фази в кластерах інертних газів обумовлена наявністю дефектів пакування, які, як було описано вище, утворюються в ГЦК кластері в результаті трансформації ікосаедричної структури в кристалічну. На рисунку 1.9 показана схема ГЦК ґратки (послідовність щільно упакованих шарів АВСАВС) з ДП (відсутність щільно упакованої площини С). Области кластера поблизу ДП в дійсності є тонкими прошарками ГЦП пакування (послідовність АВАВ) усередині ГЦК матриці, і можуть виступати зародками ГЦП фази. Згідно [47], із збільшенням розміру кластерів, і, як наслідок, повільнішим їх твердінням, такі зародки ГЦП фази отримують можливість для зростання і стабілізації.

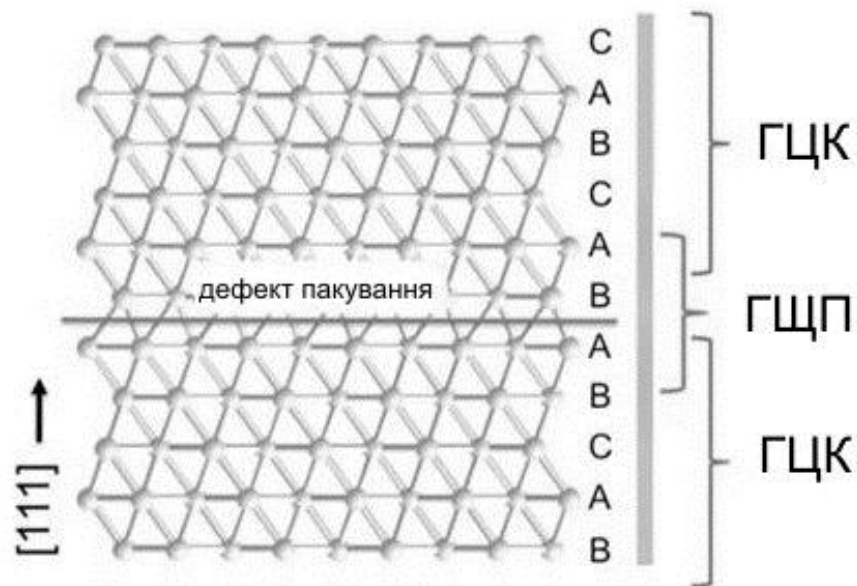


Рисунок 1.9. схема ГЦК ґратки з дефектом пакування.

Реалізація ГЦП структури спостерігалася також в кластерах Ar, отриманих методом введення газового струменя Ar-He в надплинний гелій, з

подальшим випаровуванням гелію і коалесценцією аргонових кластерів [48]. В результаті у гелієвій парі формувалися аргонові агрегації середнього розміру $\bar{N} \approx 65\ 000$ ат./кл. з переважанням ГЦП структури. В цьому випадку утворення кластерів відбувається у нерівноважних умовах, і поряд з ГЦК і ГЦП автори змоделювали появу проміжної фази, чого не спостерігалось при генерації кластерів у надзвуковому струмені.

Дослідження процесу ГЦК-ГЦП перетворення в кластерах інертних газів має велике значення для розуміння механізмів формування структури масивних тіл. У фізиці отверділих інертних газів вже багато років існує проблема конкуренції і співіснування ГЦК і ГЦП фаз (так звана «ГЦК-ГЦП дилема» [49]). Теоретичні розрахунки потенційної статичної енергії кристала в рамках моделі парного потенціалу Ленард-Джонса дають перевагу в 0,01% ГЦП пакуванню [50]. Експериментальні дослідження [51, 52, 53, 54, 55], навпаки, встановили, що в нормальних умовах всі інертні гази, за винятком гелію, формують ГЦК ґратки, а ГЦП структура є метастабільною фазою, для реалізації якої необхідно створити особливі умови. Наприклад, поява ГЦП фази і її співіснування з ГЦК спостерігалися в недавніх роботах [56, 57, 58] по стисканню масивних зразків Ar, Kr і Xe надвисоким тиском. Для криптону необхідний тиск 3,2 ГПа, а для аргону – 49,6 ГПа. У літературі цей перехід має назву «стогова нестійкість» і обумовлений появою і накопиченням дефектів пакування.

Окрім кластерів, метастабільні ГЦП включення спостерігалися рентгеноструктурним методом [59, 60] в полікристалічних ГЦК зразках Ar, вирощених з рідкої фази. Ще один випадок появи ГЦП структури мав місце в тонких плівках, отриманих шляхом осадження інертних газів на холодну (2-10 К) підкладку. В процесі нагріву таких плівок, що супроводжувався інтенсивною рекристалізацією при відносно низьких температурах ($T \approx \frac{1}{3}T_m$, де T_m – температура плавлення), з'являлася змішана ГЦК-ГЦП [61], а у випадку неону [62] – чиста ГЦП структура.

1.3. Структура і властивості змішаних ван-дер-ваальсових кластерів

Гетерогенні кластери, як і гомогенні, демонструють цілий ряд властивостей, незвичних для макроскопічних тіл. Окрім розмірних ефектів, на структуру і властивості гетерогенних кластерів істотно впливають компонентний склад і розподіл компонентів в кластері. До останнього часу майже не було досліджень по вивченню атомної структури і структурних перетворень у вільних від підкладки гетерогенних кластерах інертних і простих молекулярних газів. Це пов'язано як із складністю моделювання, так і із складністю інтерпретації експериментальних даних вказаних агрегацій.

Структура і властивості бінарних кластерів кардинальним чином залежать від методу їх генерації. У даний час для отримання гетерогенних кластерів застосовують два експериментальні прийоми з використанням надзвукового або звукового сопла. У першому з них спочатку отримують гомогенні кластери, а потім поверхню холодних кластерів покривають шаром атомів (молекул) іншого газу або різних газів (метод “pick-up”). Цим способом отримують нерівноважні по розподілу компонентів кластери, оскільки в ньому відсутній етап утворення гарячих змішаних кластерів з швидкою взаємною дифузією компонентів. Істотними недоліками “pick-up” методу є те, що він не дозволяє створювати кластери з великою концентрацією допованої речовини, а також те, що змінювати розміри отримуваних агрегацій дуже важко. У другому методі на вхід у сопло подають бінарну суміш газів, де відбувається конденсація суміші з утворенням сильно розігрітих кластерів, які, охолоджуючись до певної температури, утворюють кластерний пучок (спосіб “co-expansion”). Цей метод не має недоліків, властивих способу “pick-up”, і дозволяє отримувати рівноважні по розподілу компонент гетерогенні кластери. У дослідженнях даної дисертації мова йтиме про кластери, що отримуються виключно способом “co-expansion”.

У даному підрозділі зібрані найважливіші літературні відомості про склад, структуру і структурні перетворення в гетерогенних кластерах інертних і простих молекулярних газів. Але спочатку для порівняння коротко приведені дані про структуру і властивості масивних і тонких плівкових зразків отверділих бінарних сумішей кріокристалів.

1.3.1. Фазові діаграми стану бінарних розчинів простих кріокристалів

Оскільки кристалічні ґратки кріокристалів інертних і простих молекулярних газів характеризуються щільним пакуванням атомів (молекул), то мала величина порожнин при твердінні суміші двох газів перешкоджає утворенню розчинів типу проникнення. Якщо компоненти бінарної системи мають близькі розміри і форму часток (атомів або молекул), при твердінні таких сумішей формуються тверді розчини типу заміщення. На рисунках 1.10, 1.11 та 1.12 приведені діаграми фазової рівноваги для масивних зразків Ar-Kr [63, 64], Kr-Xe [65], та N₂-Ar [66] – бінарних систем, дослідженню вільних кластерів яких присвячена дана дисертація.

Фазова діаграма Ar-Kr (рис. 1.10) має вигляд типу «сигара», що вказує на необмежену розчинність компонентів як в рідкій, так і в твердій (ГЦК) фазах. Необмежена розчинність є наслідком близькості параметрів ґраток чистих компонентів (відмінність $\approx 6\%$). Електронографічні дослідження тонких плівкових зразків Ar-Kr [67, 68] також свідчать про необмежену розчинність компонентів і утворення твердих розчинів заміщення з ГЦК структурою. Крім того, дослідження [67, 68] встановили, що концентраційна залежність параметра ґратки твердого розчину Ar-Kr a_{Ar-Kr} достатньо добре описується відомим правилом Вегарда для сумішей з необмеженою розчинністю: $a_{Ar-Kr} = C_{Ar}a_{Ar} + (1 - C_{Ar})a_{Kr}$, де C_{Ar} – концентрація Ar компонента.

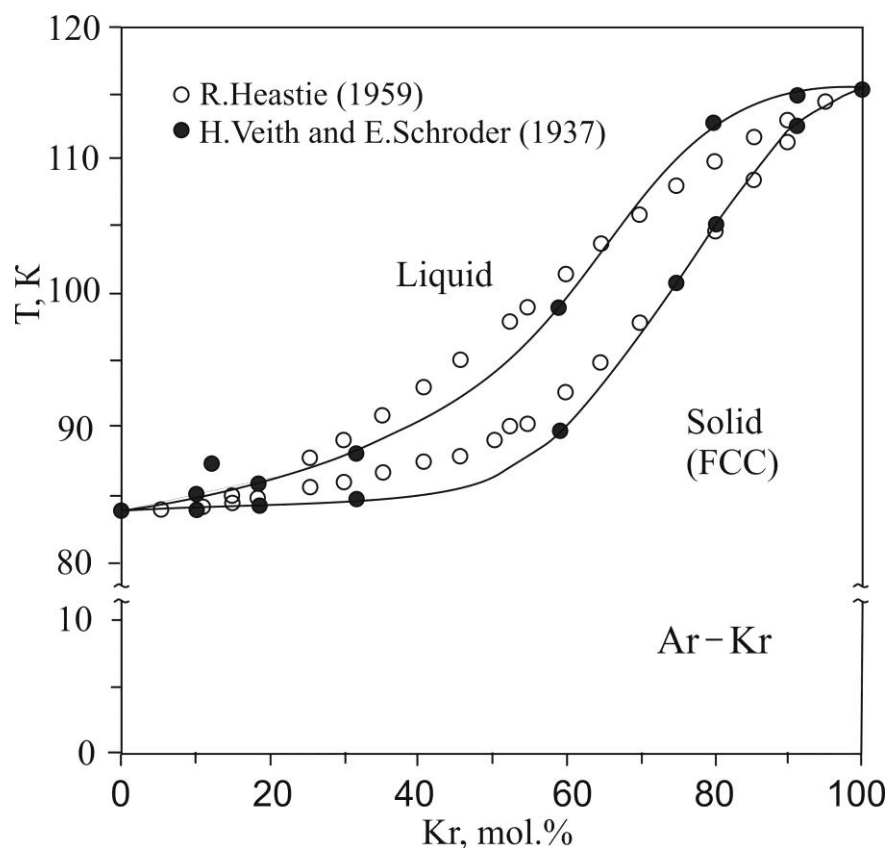


Рисунок 1.10. Фазова діаграма Ar-Kr для масивних зразків.

У системі Kr-Xe (рис. 1.11), на відміну від системи Ar-Kr, при низьких температурах (нижче 75 K) спостерігається обмежена розчинність компонентів, хоча відмінність атомних радіусів криптону і ксенону достатньо мала (8%), і згідно з правилом Юм-Розері [69] слід було би очікувати повної взаємної розчинності. Однак при температурі 50 K розчинність компонентів складає лише $3 \pm 1\%$ криптону в ксеноні і $4 \pm 1\%$ ксенону в криптоні. Необмежена розчинність спостерігається при температурах вище 75 K, коли в усьому концентраційному діапазоні формуються тверді розчини заміщення з ГЦК ґраткою. Жодних слідів ГЦП структури в масивних зразках системи Kr-Xe, так само, як і системи Ar-Kr, виявлено не було.

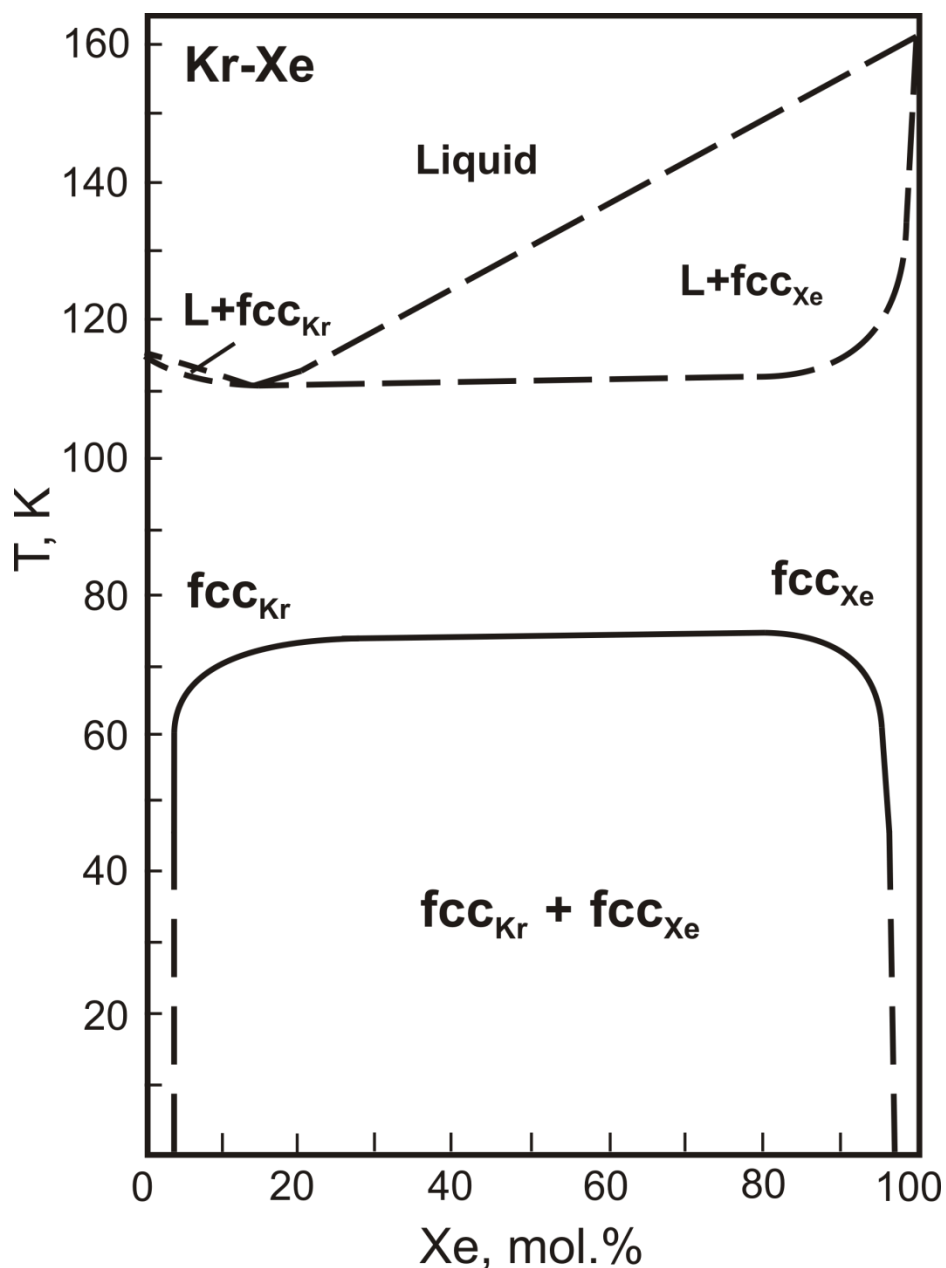


Рисунок 1.11. Фазова діаграма Kr-Xe для масивних зразків.

Фазова діаграма системи N_2 -Ar (рис. 1.12) має достатньо складний вигляд. За даними структурних досліджень [66, 70, 71], при збільшенні вмісту азоту спостерігається мартенситний перехід ГЦК структури в ГЦП. З діаграми на рис. 1.12 видно, що при температурі $T < 80$ К в області концентрацій азоту $C_{N_2} < 60$ мол. % спостерігається ГЦК структура, типова для аргону. У діапазоні $60\% < C_{N_2} < 80\%$ і $T < 40$ К формується ГЦП структура, що відповідає β -фазі азоту, при цьому її область існування

залежить від температури. Нарешті, концентрації $C_{N_2} > 80\%$ і температурі $T < 36\text{ K}$ відповідає область існування розчину із структурою α -фази азоту, яка являє собою кубічну ґратку з чотирма молекулами в елементарній комірці, вісі яких направлені уздовж просторових діагоналей куба.

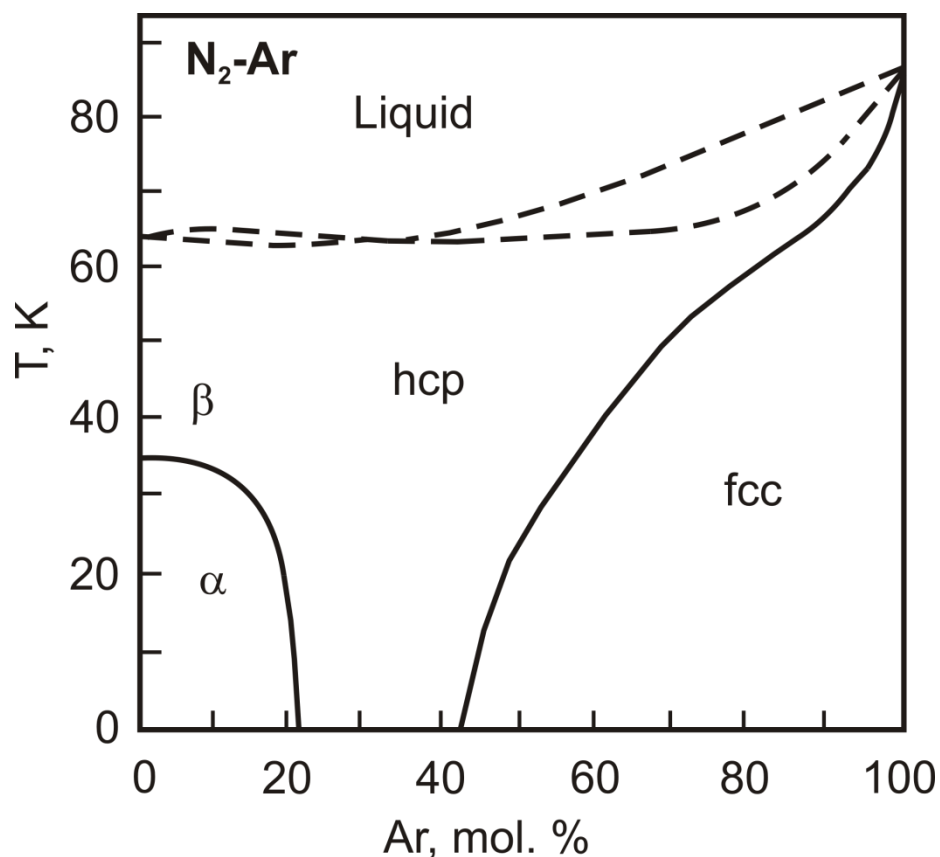


Рисунок 1.12. Фазова діаграма масивних зразків N₂-Ar, вирощених з рідкої фази.

1.3.2. Кластери Ar-Kr і Kr-Xe

Хоча в масивному стані внаслідок близькості атомних розмірів і енергій зв'язку розглянуті системи характеризуються гарною взаємною розчинністю, результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показали, що в малих ікосаедричних кластерах (близько 10^2 ат./кл.) як Ar-Kr [72, 73], так і Kr-Xe [74], відбувається часткове розшарування. В результаті атоми більш важкого компонента (криптону в Ar-Kr і ксенону в Kr-Xe)

розташовуються переважно всередині кластера, а легші (аргон і криптон, відповідно) знаходяться в поверхневих шарах кластера. На думку авторів дослідження, такий розподіл компонентів визначається мінімізацією поверхневої енергії системи, що досягається за рахунок дифузії атомів з більшою енергією зв'язку всередину агрегації, а атомів з меншою енергією у бік її поверхні. При збільшенні розмірів кластерів вклад поверхневої енергії в загальну енергію системи нестримно знижується, і ефекти розшарування не спостерігаються.

Слід згадати досить цікавий результат електроннографічної роботи [75], в якій для крупних кластерів Ar-Kr ($\bar{N} = (6 - 9) \cdot 10^4$ ат./кл.) на дифрактограмах була виявлена суперпозиція вузьких дифракційних максимумів і широких смуг типа гало. Автори припустили, що така суперпозиція свідчить про одночасне існування кристалічного розчину і разупорядкованого (рідкоподібного) стану. Ні для атомарних макроскопічних систем, ні для крупних атомарних кластерів, такий ефект раніше не спостерігався.

Ряд цікавих результатів, що ілюструють незвичність і складність процесу кластероутворення в надзвуковому струмені газових сумішей Ar-Kr, були отримані за допомогою електроннографічної методики в роботі [76]. Авторами було встановлено, що початкові температура газової суміші і вміст домішкового криптону в ній істотно впливають на процеси формування і зростання кластерів. Для сумішей, що містили 0,1 та 0,5 % атомів криптону, і $T_0 = 100$ К, був виявлений ефект інтенсифікації зростання кластерів Ar на введених зародкових центрах (рис. 1.13). Автори пояснювали даний ефект наступним чином. Оскільки вихідна температура газової суміші (100 К) істотно нижча за температуру потрійної точки криптону (115,8 К), конденсація криптону відбувалася ще в конфузійній частині надзвукового сопла. В результаті ставали можливими надходження в дифузійну область сопла часток вже сконденсованого криптону, і, як наслідок, безбар'єрна гетерогенна нуклеація аргону, що призводила до істотного зростання розміру

кластерів. У роботі [76] також зроблено припущення, що великі кластери аргону, зростання яких було інтенсифіковане домішкою криптону, були полікристалічними утвореннями. Про це свідчить відхилення експериментальних значень лінійного характеристичного розміру кластерів від теоретичних розрахунків (рис. 1.13).

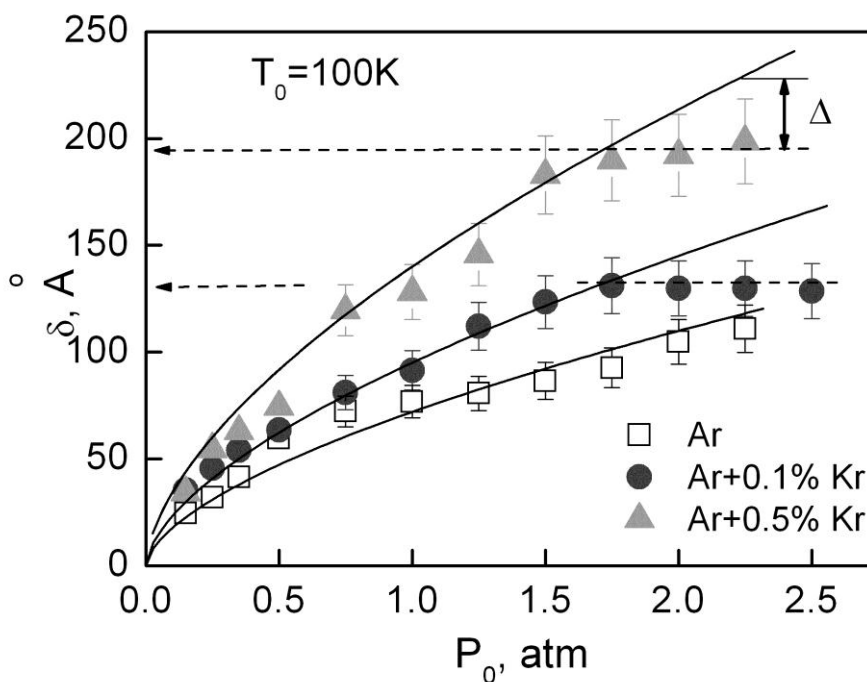


Рисунок 1.13. Залежність характеристичного лінійного розміру δ кластерів, що сформувалися в газових сумішах Ar-Kr двох складів і в чистому аргоні, від тиску, P_0 , при $T_0 = 100\text{ K}$.

Іншим цікавим результатом роботи [76] було виявлення ефекту збагачення змішаних кластерів криптоном. При вмісті криптону в газовій суміші 2,5 ат.% концентрація криптону в кластерах складала 25 ат.%. Настільки значне перевищення вмісту криптону, на думку авторів, обумовлене особливостями механізму формування агрегацій, коли «гарячий» рідкий кластер Ar на перших етапах свого зростання збагачується атомами криптону, що мають велику енергію зв'язку, тоді як атоми аргону інтенсивно випаровуються з поверхні зростаючого кластера. Ефект збагачення

спостерігався також і в малих кластерах Kr-Xe розміром 30-37 ат./кл. [74]. У роботі [76] також виявлено, що при концентрації криптону в суміші 20 ат.% формувалися кластери, що практично повністю склалися з криптону. Аргон, який не конденсувався, грав при цьому роль буферного газу і сприяв ефективному охолодженню кластерів криптону. Кластеризації аргону, на думку авторів, перешкоджало значне підвищення температури газоподібного аргону, яке обумовлене виділенням прихованої теплоти конденсації криптону.

1.3.3. Кластери Ar-Xe

Бінарні кластери Ar-Xe досліджувалися із застосуванням, фотоелектронної спектроскопії [77], а також оптичної і електроннографічної методик [78, 79]. Концентрація ксенону в газових сумішах варіювалася в межах $1 \cdot 10^{-3} - 2$ ат.%. Електроннографічні дані свідчили про відсутність розчинності компонентів і про співіснування в кластері двох областей, що складаються з атомів різного сорту: одна область – з аргону, а інша – з ксенону. Вміст ксенону в кластерах при цьому був майже на порядок величини більше його концентрації у вихідній газовій суміші. Оптичні дослідження, що проводилися на кластерах розміром 400–500 ат./кл., встановили, що кластерний пучок складався із змішаних кластерів Ar-Xe, а не з сукупності однокомпонентних кластерів цих атомів. Оптичні дані [78] також показали, що Ar-Xe кластери мали добре виражений ксеноновий кор і різку границю між ним і аргоновою оболонкою. Таким чином, в бінарних Ar-Xe кластерах має місце розпад системи на чисті компоненти. Такий розпад є не властивим для масивних зразків [63, 65] і плівок [67], отриманим шляхом конденсації цієї газової суміші на кріопідкладку. Згідно з рентгенівськими даними [65], в масиві при температурах нижче 70 К відбувається розпад на два тверді розчини з концентрацією домішкового компонента 7–10 % в кожному.

1.3.4. Кластери N₂-Ar

Можливість отримання змішаних кластерів в надзвуковому струмені газової суміші N₂-Ar досліджувалася в роботі [80] по розсіянню кластерами атомів гелію. У роботі використовувалася суміш з вмістом аргону 9 мол.%. Автори спостерігали формування в кластерах твердого розчину заміщення з концентрацією аргону 30–35 мол.%. В той же час згідно з даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [81] малі (порядку 10² ат./кл.) ікосаедричні N₂-Ar кластери мали “core-shell” структуру, в якій атоми аргону були розташовані усередині кластера, а атоми азоту формували оболонку.

Структура і структурні перетворення в гетерогенних кластерах N₂-Ar детально вивчені в електронографічному дослідженні [82], автори якого охопили весь концентраційний інтервал газових сумішей з кроком 5–10 ат. %. При всіх газових концентраціях компонентів спостерігалася формування бінарного розчину заміщення N₂-Ar. На рисунку 1.14 приведена діаграма структурних станів в змішаних кластерах N₂-Ar, в залежності від сумарного тиску на вході в сопло P_0 і концентрації Ar в газовій суміші [82]. При збільшенні розміру кластерів (за рахунок збільшення тиску) відбувалася трансформація ГЦК в ГЦП структуру. В той же час збільшення концентрації аргону викликало структурне перетворення ГЦП в ГЦП+ГЦК, яке не має місця в масивних зразках [66].

У роботі [82] також спостерігалася збільшення вмісту аргону в кластерах в порівнянні з його вмістом в газовій фазі (рис. 1.15), тобто мав місце ефект збагачення. При концентрації аргону у газових сумішах понад 75 ат.% формувалися лише кластери практично чистого аргону.

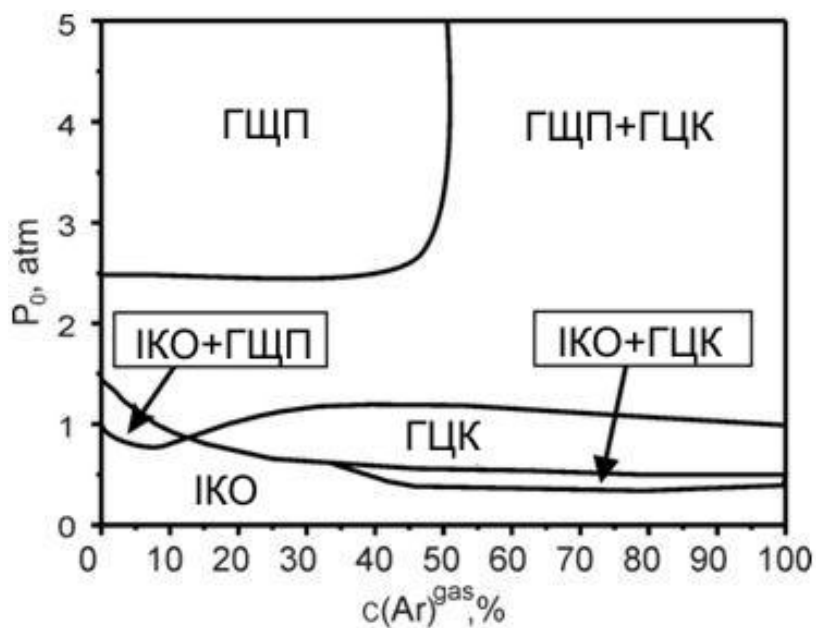


Рисунок 1.14. Діаграма структурних станів в кластерах N_2 -Ar в координатах концентрації аргону в газових сумішах $c(Ar)^{gas}$ і сумарного тиску P_0 на вході в сопло. Температура кластерів складала 40 К.

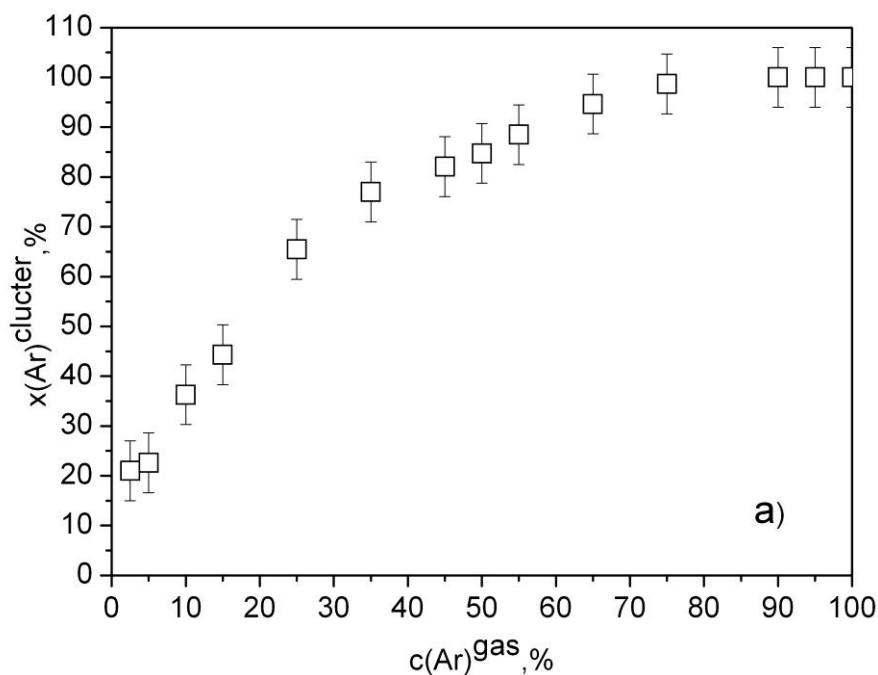


Рисунок 1.15. Залежність вмісту аргону $x(Ar)^{cluster}$ в кластерах N_2 -Ar від його вихідної концентрації в газових сумішах $c(Ar)^{gas}$.

Таким чином, знайдена в вище приведених дослідженнях відмінність складу вільних кластерів від складу бінарної газової суміші ускладнює отримання гетерогенних кластерів з необхідним вмістом компонентів і, як наслідок, керування їх властивостями. До початку виконання даної дисертаційної роботи ефект збагачення гетерогенних кластерів важким компонентом був практично недослідженим. Тому проблемі формування компонентного складу кластерів в бінарних газових струменях приділено особливу увагу у дослідженнях, що увійшли у дану дисертацію.

1.4. Постановка завдань

Представлений огляд сучасного стану проблеми свідчить, що в даний час дослідження вільних кластерів інертних і простих молекулярних газів викликають великий інтерес з боку фундаментальної фізики і прикладних застосувань. Проте, якщо однокомпонентні кластери досліджені достатньо добре, то для гетерогенних кластерів, що формуються в бінарних сумішах газів, існує ціла низка завдань, що вимагають рішення, серед яких, зокрема, наступні.

1. Практично відсутні дослідження механізмів зародження і зростання гетерогенних кластерів на основі інертних газів, що визначають структуру і розмір агрегацій, процентний вміст компонентів і розподіл їх за об'ємом.
2. Актуальним є завдання управління розмірами гетерогенних кластерів. Для його вирішення необхідне встановлення залежності розміру гетерогенних кластерів від умов процесу кластероутворення, а саме від початкового стану газової суміші на вході в сопло: тиску, температури і вихідного вмісту компонентів.
3. До теперішнього часу не встановлені закономірності у формуванні компонентного складу бінарних кластерів. Відсутність детальних досліджень впливу початкових умов в газовій суміші на ефект збагачення кластерів

важким компонентом ускладнює генерацію кластерів із заздалегідь заданим вмістом компонентів.

4. Для розуміння механізмів структурних перетворень у вільних кластерах інертних газів актуальними є зв'язування впливу додавання другого компоненту на процес ГЦК-ГЦП переходу та вивчення особливостей цього переходу в гетерогенних кластерах.

Для вирішення перерахованих завдань у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАНУ автором з його колегами був проведений цикл досліджень, результатам яких присвячений вміст даної дисертації.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як було відзначено у попередньому розділі, метод генерації кластерів в газовому струмені, що ізоентропійно розширюється у вакуум через надзвукове сопло, дозволяє отримувати вільні від підкладки молекулярні кластери, а також кластери інертних газів і лужних металів. Важливою перевагою даного методу, окрім відсутності впливу підкладки на властивості сформованих агрегацій, є те, що кластери в процесі охолодження досягають рівноважного по структурі стану. На початковому етапі формування кластерів їх температура завдяки виділенню теплоти конденсації близька до температури плавлення речовини, і, як наслідок, висока швидкість дифузії атомів сприяє перебудові агрегацій в процесі їх охолодження в енергетично вигідніші структурні і фазові стани. Принцип дії надзвукового конічного сопла і кінетика формування кластерів в надзвукових струменях викладені в попередньому розділі.

Для вирішення поставлених в дисертації завдань з дослідження складу, розміру і структури гетерогенних кластерів інертних і простих молекулярних газів була застосована електроннографічна методика. Даний метод раніше вже був неодноразово і успішно використаний для структурних досліджень вільних кластерів кріокристалів, а також колоїдних часток, поверхневих плівок і тонких адсорбційних шарів. В порівнянні з іншими структурними дифракційними методами (рентгенівський структурний аналіз, нейтронографія), електроннографія має ряд особливостей, які дозволяють ефективно досліджувати малі нанорозмірні об'єкти, в тому числі кластери:

- сильна взаємодія електронів з речовиною (інтенсивність розсіяних електронних пучків перевищує інтенсивність розсіяного рентгенівського випромінювання в 10^6 разів) дає можливість отримання дифракційної картини на просвіт від дуже малих агрегацій (від однієї частки до 100 нм);

- у випадку дифракції швидких електронів (прискорююча електрична напруга більше 30 кЕв) їх довжина хвилі мінімум на 2 порядки менше довжини хвилі рентгенівських променів, що дозволяє уникати сильного розширення дифракційних пучків;

- відносно просте фокусування електронних пучків забезпечує високу роздільну здатність дифракційної картини, сприяючи виявленню найбільш дрібних її деталей;

- час експозиції для отримання електронограм зазвичай складає декілька секунд. При електронографічному дослідженні газокластерних струменів малий час експозиції дає можливість значно знизити витрату використовованого газу, а крім того, варіюючи температуру, тиск і склад вихідної газової суміші, зняти протягом одного експерименту серію дифракційних картин від кластерів різного розміру і складу.

Електронографічний метод дозволяє досліджувати структуру кластерів в широкому діапазоні їх розмірів (від декількох десятків до мільйона часток/кластер), а також достатньо надійно здійснювати визначення їх середніх розмірів, компонентного складу, температури, мікроструктурних характеристик та ін. Більш того, сучасний рівень прецизійної структурної електронографії дозволяє аналізувати розподіл електронної густини і отримувати інформацію про хімічний зв'язок в полікристалах і, відтак, про залежні від нього властивості [83].

У цьому розділі приведений опис експериментального обладнання, на якому були виконані дослідження даної дисертаційної роботи, а також детально описана методика обробки електронографічних картин, яка дозволила отримати інформацію про розміри, структуру і склад досліджуваних кластерів.

2.1. Опис експериментальної установки

Дослідження проводилися на установці, створеній у ФТІНТ імені Б.І.Веркіна НАНУ на базі електроннографа ЕМР-100М. Генератор надзвукового кластерного пучка був герметично сполучений з колоною електроннографа, усередині якої розташовано потужний водневий конденсаційний насос для підтримки робочого вакууму. Загальна схема установки представлена на рисунку 2.1.

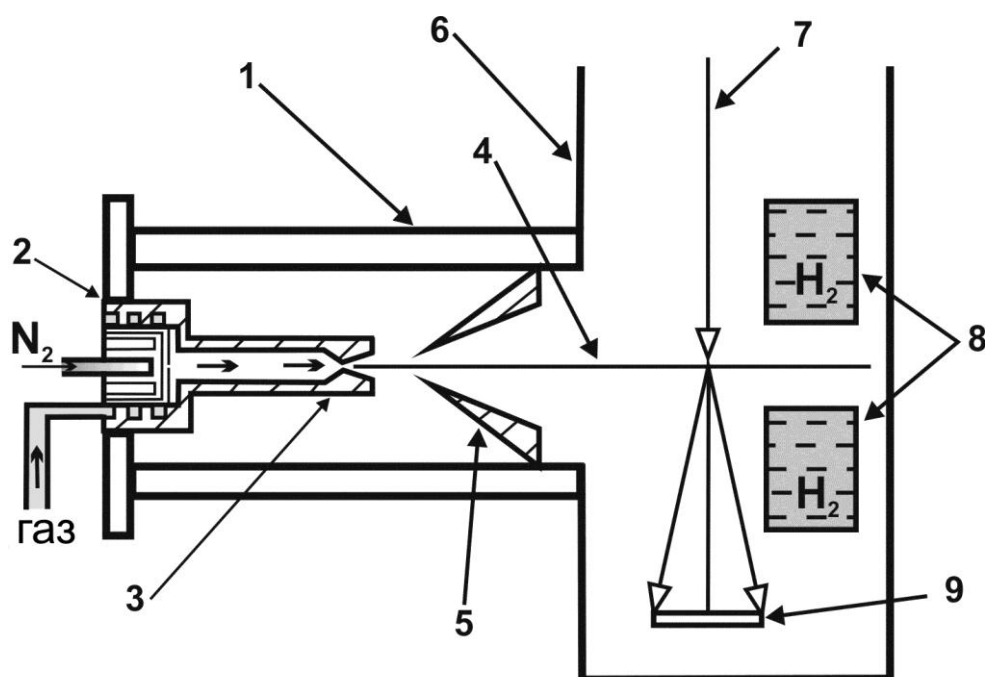


Рисунок 2.1. Схема експериментальної установки для електроннографічного дослідження кластерів в надзвуковому газовому струмені. 1 – корпус генератора надзвукового струменя; 2 – теплообмінник; 3 – надзвукове сопло; 4 – кластерний пучок; 5 – конусна діафрагма (скімер); 6 – камера об'єктів електроннографа; 7 – електронний пучок; 8 – кріонасос; 9 – фотопластина.

2.1.1. Генератор газокластерного пучка

Устрій генератора надзвукового кластерного пучка детально описано в роботі [84]. Корпус генератора *1* змонтований на бічному фланці камери об'єктів *б* електронографа (див. рис. 2.1). Генератор складається з: теплообмінника *2*, надзвукового конічного сопла *3*, з'єднаного різьбовим з'єднанням з теплообмінником, і конусної діафрагми (скімера) *5*. Скімер був прикріплений до теплообмінника за допомогою чотирьох роз'ємних стрижнів з неіржавіючої сталі, що склалися з двох частин і сполучені між собою проміжним масивним фланцем. Таке кріплення скімера дозволяло здійснювати його точне юстирування відносно отвору сопла.

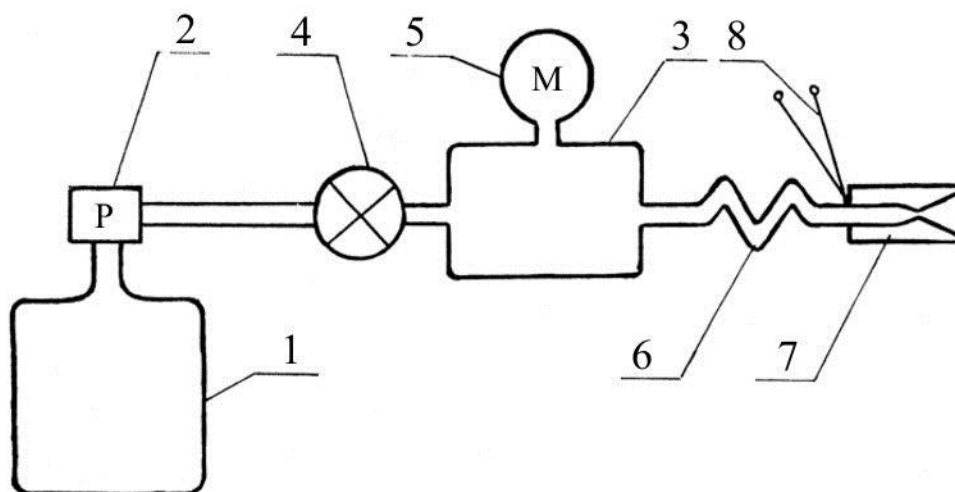


Рисунок 2.2. Схема системи напуску досліджуваного газу.

1 – балон з досліджуваним газом або сумішшю газів; 2 – редуктор; 3 – проміжна ємність; 4 – клапан тонкого регулювання газового потоку; 5 – манометр; 6 – теплообмінник; 7 – надзвукове конічне сопло; 8 – термопара «хромель-копель».

Система напуску газу, яка вакуумно щільно з'єднувалася з генератором, схематично зображена на рис. 2.2. Заздалегідь приготована газова суміш з

балона 1 через редуктор 2 і клапан тонкого регулювання газового потоку 4 плавно подавалася в проміжну ємність 3, об'ємом 330 см^3 і виготовлену з неіржавіючої сталі. Вакуумно щільне з'єднання проміжної ємності з каналом теплообмінника генератора здійснювалося за допомогою мідної трубки діаметром 5 мм і прокладки з індію. Необхідний газовий потік на вході в сопло задавався вентилем 4 тонкого регулювання. Тиск P_0 варіювався в інтервалі від 0 до 0,8 МПа, його значення контролювалося зразковим манометром 5 з точністю 5 кПа.

Перед початком експерименту, а при необхідності і в його процесі, перевірялася витрата газу. Вона визначалася за зменшенням тиску ΔP у проміжній ємності за певний час Δt :

$$Q = \frac{\Delta P \cdot V}{P_H \cdot \Delta t}, \quad (2.1)$$

де V – об'єм проміжної ємності; $P_H = 760 \text{ мм.рт.ст.}$ Важливість контролю витрати газу полягала в тому, що його зміна у ряді послідовних напусків свідчить про наявність на кінчному соплі забруднень, які змінюють його розмір і впливають на його продуктивність, і як наслідок, на достовірність отримуваних дифракційних картин.

Для управління вихідною температурою T_0 газу на вході в сопло, газ пропускався через мідний теплообмінник 6, який мав циліндричну форму з діаметром 50 мм та висотою 150 мм. Діаметр внутрішнього спірального каналу теплообмінника був рівний 5 мм, а його загальна довжина складала 1 м. Для охолодження газу здійснювалося продування через теплообмінник пари рідкого азоту. Для нагріву газу використовувалась навита на теплообмінник ніхромової спіраль. Контроль температури T_0 здійснювався за допомогою “хромель-копельової” термопари 8, спай якої розташовувався на вході в сопло. Конструкція теплообмінника дозволяла варіювати температуру T_0 від 80 К до 400 К. Інтервал температур, що використовувались в даній роботі – 100–300 К.

Надзвукове конічне сопло було виготовлене з латуні і мало наступні параметри: діаметр критичного перерізу $d = 0,34$ мм, кут розчину конуса $2\alpha = 8,6^\circ$, відношення площі вихідного перерізу до площі критичного – 36,7, число Маха на виході сопла – 8.

Наявність конденсації газу в надзвуковому соплі робить дуже складним математичний розрахунок зміни температури, тиску і густини газу уздовж сопла при його ламінарній течії. Для оцінки частки газу, що сконденсувався, можна з деякими допущеннями використовувати теорії, викладені в роботах [85, 86]. Їх вживання показало, що лише 10–15 % вихідного газу конденсується в кластери, тоді як решта виступає в ролі буферного газу, що визначає термодинаміку охолодження спочатку рідких гарячих кластерів.

Конструкція генератора надзвукового струменя передбачала можливість регулювання відстані від торця сопла до точки перетину струменя 6 (рис. 2.1) з електронним пучком 7. У даній роботі воно мало значення 110 мм. Для юстирування кластерного пучка відносно електронного передбачалась можливість переміщення генератора в горизонтальній площині. Від якості юстирування залежала інтенсивність отриманого зображення дифракційної картини.

Для виділення осьової частини кластерного пучка на відстані 5 мм від торця сопла розташовувався скімер. Він був виготовлений з латуні у формі конуса з діаметром внутрішнього отвору 1 мм і кутом розчину 60° . При оптимальному юстируванні скімера відносно отвору сопла з кластерного пучка виділяється лише його центральна частина і істотно знижується вклад газової складової пучка в дифракційну картину, що забезпечує значне звуження розподілу кластерів по розміру.

2.1.2. Камера об'єктів

Виготовлена з неіржавіючої сталі камера об'єктів (рис. 2.3) мала форму циліндра заввишки 400 мм і діаметром 340 мм. Верхній фланець камери був прикріплений до колони електронографа в зоні розташування фокусуєної і

освітлювальної систем електронографа. На фланці для контролю робочого тиску в колоні були встановлені манометричні датчики ПМТ 1 і ПМІ 2. На фланці був також розташований пружинний запобіжний клапан 3, через який, в разі раптового отеплення конденсаційного насосу і викликаного цим випаровування робочого газу, скидається надлишковий тиск в камері об'єктів. Нижній фланець камери був сполучений з частиною колони, яка містила флуоресцентний екран і систему реєстрації дифракційної картини.

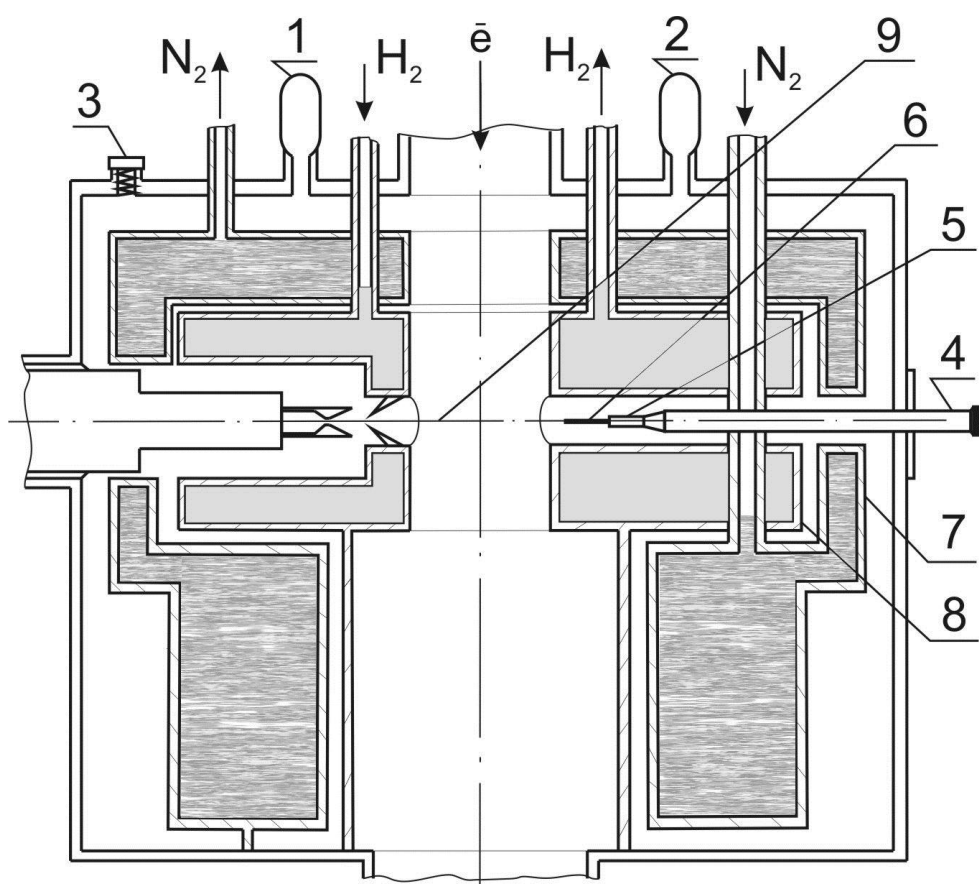


Рисунок 2.3. Схема камери об'єктів. 1 – датчик манометричний ПМТ; 2 – датчик манометричний ПМІ; 3 – запобіжний клапан; 4 – шток; 5 – тримач еталону; 6 – еталон; 7 – азотна ємність; 8 – воднева ємність, 9 – кластерний пучок, \bar{e} – пучок електронів.

Для визначення постійної електронографа $L\lambda$ (L – відстань в міліметрах від зони дифракції до площини реєстрації дифракційної картини, λ – довжина

хвилі електронів в ангстремах) у камері об'єктів передбачена можливість зйомки електронogram від тонкого плівкового еталону. Для цього в бічній частині камери розташовано шток 4, на кінці якого встановлена рамка 5 для розміщення еталону 6. Введення еталону в зону дифракції здійснювалося переміщенням штоку в горизонтальному напрямі, при цьому наявність фланцевого вакуумного ущільнення дозволяла проводити маніпуляції зі штоком без порушення високого внутрішньокамерного вакууму.

2.1.3. Конденсаційний насос

Для підтримки в камері об'єктів робочого вакууму необхідно було відкачувати газ надзвукового струменя. Для цього використовувався розташований в камері кріонасос, який складався із зовнішньої 7 (рис. 2.4) і внутрішньої 8 циліндричних ємностей, виготовлених з електрополірованої міді. Об'єм зовнішньої ємності, яка заповнювалась рідким азотом, дорівнював 17 л, у внутрішню ємність об'ємом 8 л заливався рідкий водень. Для оберігання колони електронograфа від проникнення в неї газу струменя до стінок ємностей були приварені мідні кріоекрани. Їх конфігурація також передбачала усунення впливу на електронний пучок електростатичних зарядів, що могли накопичуватись на газовому конденсаті.

Встановлення в камері об'єктів робочого вакууму відбувалося в два етапи. На першому етапі здійснювалося одночасне відкачування камери об'єктів і колони електронograфа спочатку форвакуумним насосом, а потім паромасляним дифузійним з азотними пастками. Тиск в камері знижувався до $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.). Потім ємності кріонасосу наповнювалися кріорідинами (спочатку азотом, а потім воднем). В результаті у відсутності надзвукового струменя газу залишковий тиск в колоні електронograфа складав $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па ($1 \cdot 10^{-7}$ мм.рт.ст.), а за наявності газокластерного пучка не перевищував $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.).

2.1.4. Приготування газових сумішей

Приготування газових сумішей заданого складу здійснювалося на автономній установці, до якої герметично приєднувалися балони з компонентами суміші. У конструкцію установки входили відкачний агрегат з кріопасткою і система зразкових манометрів та мановакуумметрів. У роботі для приготування сумішей використовувалися гази високої чистоти. За результатами хімічного аналізу, загальна частка домішок у використовуваних газах не перевищувала 10^{-3} %. Концентрація сумішей, що готувалися, задавалася парціальним тиском компонентів. Для перевірки надійності вказаного методу визначення концентрації був проведений хімічний аналіз складу декількох довільно вибраних сумішей. Як було встановлено, максимальна абсолютна похибка визначення концентрації компонентів не перевищувала 0,1%.

2.1.5. Реєстрація дифракційної картини

Електронограф EMP-100M дозволяє реєструвати дифракційну картину фотографічним або електрометричним способами. У даному дослідженні застосовувалася фотографічна реєстрація, яка дає можливість отримувати більший набір даних за один експеримент і при цьому істотно економити як витрату досліджуваного газу, так і витрату використовуваних у вакуумній системі кріорідин. У роботі застосовувалися фотопластини для ядерних досліджень, які характеризувалися великою областю лінійної залежності почорніння, S , від дози $Q=I\tau$, де I – інтенсивність електронного пучка, τ – час експозиції. Значення часу експозиції варіювалися від декількох секунд до однієї хвилини, що гарантувало роботу в лінійній області кривої почорніння. На рис. 2.4 для прикладу представлена електронограма від бінарних кластерів Ar-Kr, значення параметрів вихідної газової суміші вказані в описі до рисунка.

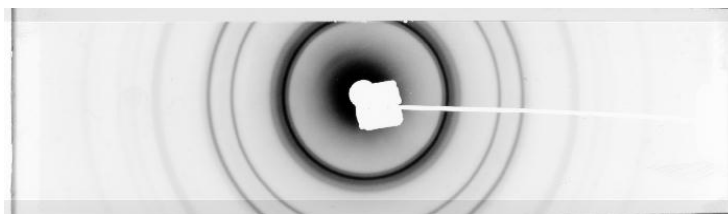


Рисунок 2.4. Електронограма від кластерів Ar-Kr при $T_0 = 140$ К, $P_0 = 0,4$ МПа та об'ємній частці криптону в газовій суміші 0,15 часток одиниці.

2.2. Методика обробки експериментальних даних

Для комп'ютерної обробки експериментальних даних отримані на фотопластинах електронограми сканувалися в режимі на просвіт з кроком сканування 1/600 дюйма і глибиною сканування 16 біт. Отримані растрові зображення являли собою двовимірні масиви точок (пікселів), що формували зображення електронограм. Для аналізу дифракційних картин, представлених в растровому форматі, застосовувалися пакети спеціалізованих математичних програм.

З масиву точок зображення виділяли переріз шириною в декілька пікселів, що перетинав центр електронограми, і вираховували середнє арифметичне почорніння пікселів з однаковою координатою. Отримана залежність почорніння точок від координат (денсітограма) завдяки лінійній залежності почорніння S від дози електронів Q фактично є дифрактограмою. Оскільки електронограма є симетричною відносно первинного пучка електронів, то для знаходження точного положення центру симетрії ліва і права частини денсітограми зіставлялися між собою. Знайденому центру симетрії відповідало нульове значення вектора дифракції s ($s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$, де ϑ – бреггівський кут, λ – довжина хвилі електрона).

Наступним кроком було виділення з денсітометричних кривих фонові складові, обумовленої некогерентним розсіянням електронів і розсіянням

електронів на присутній в струмені газовій складовій. Для цього через віддалені від дифракційних максимумів точки будували апроксимуючу криву, яку можна було добре описати як суму двох експонент вигляду $A \times \exp(-s/r)$, де s – вектор дифракції, а параметри A і r цих експонент є різними. На рис. 2.5 для прикладу представлені денсітограми бінарних кластерів Ar-Kr до і після виокремлення фонові складові. Коректне виділення фонового розсіяння є дуже важливим для прецизійного встановлення параметрів кристалічної ґратки і визначення інтегральних інтенсивностей дифракційних максимумів.

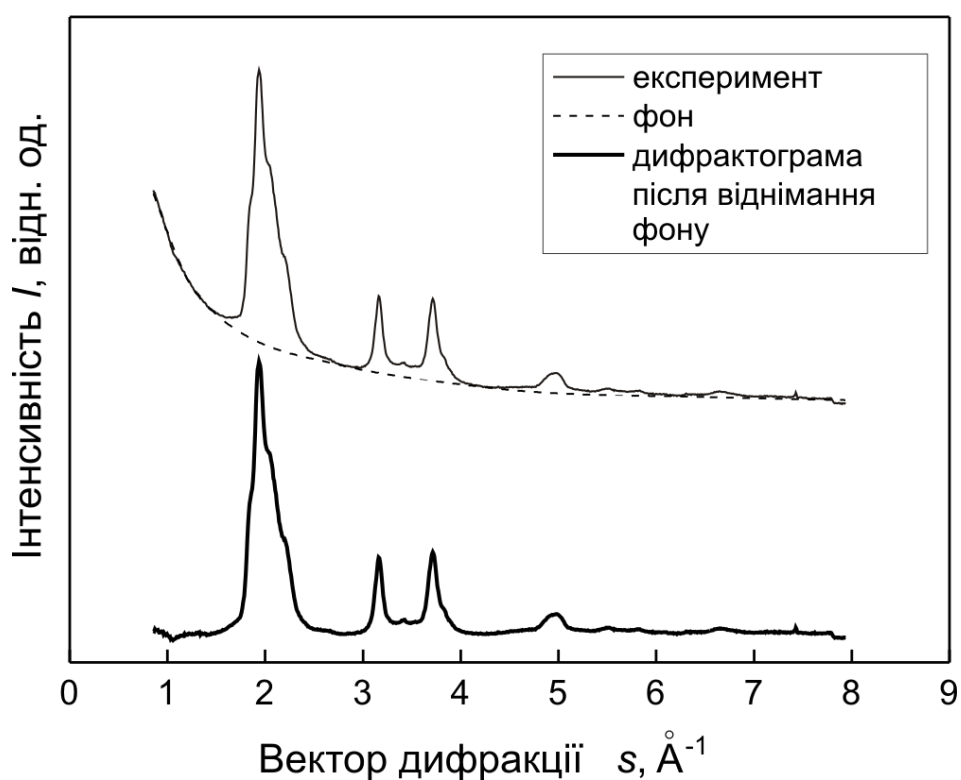


Рисунок 2.5. Виокремлення фонові складові розсіювання з дифрактограми від бінарних кластерів Ar-Kr.

2.2.1. Знаходження постійної електронографа

Рівняння Вульфа-Брегга для електронографії має наступний вигляд:

$$rd_{hkl} = L\lambda, \quad (2.2):$$

де r – радіус дифракційного кільця, d_{hkl} – міжплощинна відстань сімейства площин hkl , а $L\lambda$ – постійна електроннографа, що дорівнює добутку відстані L від зони дифракції до площини фотопластини і довжини хвилі електрона λ . Із співвідношення (2.2) випливає, що для визначення міжплощинних відстаней (і, відтак, параметра ґратки) необхідне встановлення постійної приладу. Для цього використовувався еталон з відомими міжплощинними відстанями d_{hkl} – полікристалічна плівка TlCl. Еталон поміщали в зону дифракції кластерного пучка і реєстрували дифракційну картину при тих самих параметрах електронного пучка, що й при дослідженні кластерів. Оскільки при скануванні електроннограм геометричні величини виміру радіусів дифракційних кілець перетворювалися в умовні одиниці, що мали значення порядкових номерів пікселів, використовувати константу приладу $L\lambda$ було незручно. Замість неї визначалася константа k , яка зв'язує порядкові номери кроку сканування n із значенням вектора дифракції, $n=k \cdot s$. Оскільки $s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$ та $1/d = 2 \sin \vartheta / \lambda$, отримуємо $s_{hkl} = 2\pi/d_{hkl}$. Отже знаючи значення d_{hkl} для хлориду талію, а також координату n , відповідну положенню дифракційного піку (hkl), легко визначити константу k . За допомогою отриманої величини k , що є ефективною постійною електроннографа, здійснювався перехід до координат вектора дифракції s . Таким чином, положення і напівширини дифракційних максимумів були визначені в одиницях $s(\text{Å}^{-1})$. Значення константи k в процесі виконання роботи періодично перевірялося, воно було досить стабільним і складало $(122.8 \pm 0.2) \cdot n$, Å. Слід зазначити, що величина k залежить від роздільної здатності сканування. Приведене вище значення відповідає роздільній здатності 600 точок/дюйм і змінюватиметься пропорційно її зміні.

2.2.2. Встановлення інструментальної ширини первинного електронного пучка

При визначенні розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) по розширенню B_{hkl} дифракційних максимумів необхідно враховувати додаткове розширення B_0 , що пов'язане з інструментальною шириною електронного пучка. Як і у випадку визначення постійної електронографа, для цього проводилася зйомка еталону – полікристалічної плівки хлориду талію, яка складалася з кристалітів (ОКР) досить великого розміру (за даними електронної мікроскопії їхній розмір складав 400–500 Å). В цьому випадку ширина дифракційних максимумів практично не залежить від розмірів ОКР, і визначається інструментальною шириною пучка, тобто $B_0 \equiv (\Delta s)_{\text{ТІСІ}}$. На отриманих дифрактограмах від еталону для ряду дифракційних ліній ТІСІ вимірювалася їх напівширина (ширина на половині висоти) Δs . Напівширина кожного піку вимірювалася кілька разів, і за результатами статистичної обробки отриманих результатів величина $(\Delta s)_0 = 0,0197 \text{ \AA}^{-1}$. Похибка визначення інструментальної ширини пучка складала не більше 3 %.

2.2.3. Визначення параметрів кристалічної ґратки і температури кластерів

Встановлюючи положення s_{hkl} дифракційного максимуму (hkl) , можна легко розрахувати міжплощинну відстань для даного сімейства площин: $d_{\text{hkl}} = 2\pi/s_{\text{hkl}}$. Зв'язок між d_{hkl} і параметрами кристалічної ґратки називається квадратичною формою і залежить від типу ґратки. Для кубічної сингонії, що характеризується одним періодом ґратки a , квадратична форма має вигляд:

$$d_{\text{hkl}}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.3)$$

де h, k, l – індекси відбиваючих площин. Елементарна комірка гексагональної сингонії має два параметри a і c , які пов'язані з d_{hkl} наступним

співвідношенням:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}. \quad (2.4)$$

Оскільки в даній роботі положення дифракційних піків визначалися у величинах вектора дифракції s , то зручніше записати співвідношення (2.3) і (2.4) у такому вигляді:

$$S_{hkl} = \frac{2\pi\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a}, \quad (2.5)$$

$$S_{hkl} = \frac{2\pi\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}}{a}. \quad (2.6)$$

Для визначення параметрів ґратки використовувалися дифракційні максимуми, що найбільш віддалені від центру дифракційної картини, оскільки на їх положення практично не впливають електростатичні заряди, що можуть виникати на фотопластині під дією електронного пучка. Абсолютна похибка визначення параметрів ґратки не перевищувала $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

Для оцінки температури гетерогенних кластерів використовувалися результати електронографічних досліджень з визначення температури кластерів чистих газів [87], в яких встановлювалось значення параметрів ґратки кластерів Ar, Kr, Xe і N₂ і порівнювалось з даними про теплове розширення масивних кріокристалів і даними про температурну залежність параметра ґратки тонких плівок отверділих газів. Згідно [87] кластери азоту мали температуру $38 \pm 3 \text{ K}$, кластери аргону – $40 \pm 5 \text{ K}$, криптону – $45 \pm 3 \text{ K}$, ксенону – $57 \pm 3 \text{ K}$, при цьому температура кластерів не залежала від їх розмірів. Оскільки при надзвуковому витіканні газу з сопла велика частка атомів (молекул) виступає в ролі буферного газу і визначає термодинаміку охолодження агрегацій, що сконденсувалися, в даній роботі температура змішаних кластерів оцінювалася за концентрацією компонентів у вихідній газовій суміші, а не в кластерах. Наприклад, температура кластерів Kr-Xe для

газової суміші складу $0,85 \text{ Kr} - 0,15 \text{ Xe}$ складала, за нашою оцінкою, $45 \cdot 0,85 + 57 \cdot 0,15 = 47 \text{ K}$.

2.2.4. Розрахунок густини дефектів пакування

Дефекти пакування (ДП) являють собою порушення в порядку чередування атомних площин. Наприклад, в ГЦК кристалі в результаті ковзання щільно пакованої площини (111) замість правильної послідовності «АВСАВС» з'являється послідовність «АВСАВАВС...». Дефект такого типу називається деформаційним ДП, він може з'являтися за рахунок додавання або видалення щільно пакованого шару атомів в бездефектному кристалі. При накопиченні деформаційних ДП в процесі зростання кристалу можливе виникнення двійникового дефекту (або так званого «дефекту зростання») «АВСАСВА...», при цьому послідовність шарів під час переходу через шар А змінюється на дзеркально протилежну. Окрім накопичення деформаційних ДП, двійникові ДП формуються як особлива форма границь зерен при зрощенні або коагуляції кристалів.

Дифрактометричний метод визначення густини ДП заснований на тому, що присутність в ГЦК кристалі ДП деформаційного типу призводить до зсуву певних дифракційних максимумів відносно їх положення для бездефектного кристалу [88]. Наприклад, за наявності деформаційних ДП відбувається зсув близько розташованих дифракційних максимумів ГЦК(111) і ГЦК(200) назустріч один до одного, і в результаті погіршується їх роздільна здатність. Наявність двійникових ДП виявляється в асиметрії розподілу інтенсивності дифракційних максимумів.

Значення густини α деформаційних ДП в кластерах визначалося за зсувом центрів тяжіння дифракційних максимумів (111) і (220) відносно їх положень в бездефектному кристалі. Для знаходження останніх спочатку фіксувалось положення максимуму (311), яке не залежить від присутності ДП, а потім розраховувалось положення вказаних максимумів. Значення α обчислювалися за співвідношеннями Паттерсона [89], які в випадку

дифракції високоенергетичних електронів внаслідок малості брегівських кутів дифракції можна записати у вигляді [90]:

$$\frac{\Delta D_{sf}}{D} = \frac{GjA}{2}, \quad (2.7)$$

де $\frac{\Delta D_{sf}}{D}$ – відносна зміна положення дифракційного максимуму під впливом ДП; G – постійна величина [90] для даного сімейства площин $\{hkl\}$, усереднена за всіма групами площин (hkl) , що мають однаковий зсув; j – частка площин сімейства $\{hkl\}$, на які впливають ДП [90]; A – параметр, пов'язаний з густиною ДП співвідношенням:

$$A = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{2\pi} \arctg\sqrt{3}(1 - 2\alpha) \right]. \quad (2.8)$$

Відносна похибка визначення густини ДП складала $\pm 20\%$. Встановивши густину ДП і визначивши середній лінійний характеристичний розмір кластерів δ (див. підрозділ 2.2.7), легко обчислити середнє число «дефектних» площин n_{sf} в кластері:

$$n_{sf} = \frac{3\alpha\delta}{d_{111}}, \quad (2.9)$$

де d_{111} – міжплощинна відстань сімейства щільно пакованих площин (111).

Необхідність визначення густини ДП в даній роботі полягала в наступному. По-перше, ДП обох типів викликають додаткове розширення дифракційних ліній, яке необхідно враховувати при визначенні середнього розміру кластерів. По-друге, двійникові границі в ГЦК ґратці в результаті вторинної дифракції призводять до появи додаткових дифракційних ліній, положення яких можуть збігатися з положеннями деяких максимумів ГЦП структури [91]. Цей ефект призводить до завищення інтенсивності співпадаючих ГЦП піків і ускладнення процесу індиціювання електроннограм. По-третє, як наголошувалося в розділі 1, в ГЦК ґратці ДП по суті є тонкими прошарками ГЦП структури. Дана обставина буде

використана далі в розділі 4 при описі досліджень ГЦК-ГЦП переходу в змішаних кластерах Ar-Kr.

2.2.5. Встановлення концентрації компонентів у гетерогенних кластерах

Для визначення вмісту компонентів в змішаних кластерах використовувалася та обставина, що бінарні системи, які досліджувалися в роботі, характеризуються необмеженою розчинністю компонентів з утворенням твердих розчинів заміщення. При цьому, як відомо з рентгенівських [70] і електроннографічних [71, 92] даних для масивних зразків і конденсованих плівок, концентраційний склад твердих розчинів Ar-Kr, Kr-He та N₂-Ar достатньо добре описується лінійним правилом Вегарда. Останнє зв'язує середню відстань z між центрами найближчих атомів у вузлах ґратки з концентраціями компонентів твердого розчину: $z = z_A C_A + z_B (1 - C_A)$, де z_A і z_B – найкоротші відстані між атомами у вузлах ґратки чистих компонентів А і В відповідно, C_A – концентрація компонента А в твердому розчині. Більш точно визначити концентраційний склад твердих розчинів заміщення дозволяє «модель середнього потенціалу» Пригожина [93], яка є розвитком правила Вегарда і враховує потенціали взаємодії компонентів. Проте для систем, що досліджувалися в даній роботі, відмінність потенціалів взаємодії компонентів невелика, і відмінність у визначенні концентраційного складу за правилами Вегарда і Пригожина є незначною і не перевищує декількох відсотків. Тому в даній роботі для оцінки вмісту компонентів у досліджуваних гетерогенних кластерах перевага була надана правилу Вегарда.

Середні найкоротші міжатомні відстані z визначалися експериментально за результатами вимірів параметрів ґратки. У кластерах, що досліджувалися, реалізовувалися як ГЦК, так і ГЦП структури, тому z визначалося для кожної з них. Для кубічної структури $z = a_{fcc}/\sqrt{2}$, для гексагональної – $z = a_{hcp}$, де a_{fcc} і a_{hcp} – постійні ґраток ГЦК і ГЦП структур

відповідно. Монотонна зміна z при зміні концентрації компонентів у вихідній газовій суміші свідчила про розчинність компонентів в даному концентраційному інтервалі. Вміст компонентів в кластері виражався у молярних частках одиниці (ч.од.). Абсолютна похибка визначення концентрації не перевищувала $\pm 0,05$ часток одиниці (тобто $\pm 5\%$).

2.2.6. Знаходження об'ємів ГЦК і ГЦП фаз в кластерах

В роботі [47], присвяченій дослідженню ГЦК-ГЦП перетворень в кластерах аргону, для оцінки відносних змін об'ємів ГЦК і ГЦП фаз при збільшенні розміру кластерів автори використовували відношення інтенсивностей ГЦП і ГЦК піків, оскільки інтенсивність дифрагованих електронів є пропорційною до об'єму розсіюючої речовини. У даній дисертаційній роботі при вивченні процесу ГЦК-ГЦП переходу в змішаних Ar-Kr кластерах (розділ 4), замість відносних змін об'ємів фаз визначалися їх абсолютні значення за допомогою методики кількісного фазового аналізу. Для цього виміряні на дифрактограмах відношення інтегральних інтенсивностей ГЦП максимуму (101) та ГЦК (200), $I(101)/I(200)$, підставлялися у відоме з теорії розсіяння електронів і рентгенівських променів [94] співвідношення для інтенсивності дифрагованих електронів:

$$I_{hkl} \sim \frac{I_0 \Phi_{hkl}^2}{\Omega^2} P f(\vartheta) e^{-2M} A(\vartheta) d_{hkl}^2 V, \quad (2.10)$$

де I_0 – інтенсивність первинного електронного пучка, Φ_{hkl} – структурний множник для сімейства площин (hkl), Ω – об'єм елементарної комірки, P – множник повторюваності, $f(\vartheta)$ – кутовий множник інтенсивності, e^{-2M} – температурний множник, $A(\vartheta)$ – абсорбційний множник, d_{hkl} – міжплощинна відстань, V – об'єм, що розсіює. Після скорочення на загальні для обох фаз множники робоча формула для визначення об'ємів ГЦК і ГЦП фаз у випадку відношення інтегральних інтенсивностей ГЦП(101) і ГЦК(200) максимумів виглядала так:

$$\frac{I_{101}}{I_{200}} = \left| \frac{\Phi_{101}}{\Phi_{200}} \right|^2 \left(\frac{\Omega_{fcc}}{\Omega_{hcp}} \right)^2 \frac{P_{101} d_{101}^2 V_{hcp}}{P_{200} d_{200}^2 V_{fcc}} \approx 1.2 \frac{V_{hcp}}{V_{fcc}}. \quad (2.11)$$

2.2.7. Визначення середнього розміру кластерів

Середній характеристичний розмір кластерів з ГЦК структурою (або ГЦК доменів в двофазних ГЦК-ГЦП кластерах) δ визначався за допомогою відомого в структурному аналізі співвідношення Селякова-Шерера (С-Ш) [95], яке у випадку, коли положення і ширина ліній на дифрактограмі виміряні в одиницях вектора дифракції s , має вигляд:

$$\delta = \frac{2\pi}{\sqrt{(\Delta s)_{hkl}^2 - (\Delta s)_0^2}}, \quad (2.12)$$

де $(\Delta s)_{hkl}$ – напівширина дифракційної лінії (hkl); $(\Delta s)_0$ – інструментальна ширина електронного пучка.

Як відзначалося раніше, ширина дифракційних максимумів, окрім розміру ОКР, залежить також від наявності в кристалах ДП. Тому для визначення дійсного значення δ необхідно було враховувати вклад останніх. Згідно [94]:

$$\frac{1}{\delta} = \frac{1}{\delta_m} - \frac{1}{\delta_{sf}} \text{ і } \frac{\delta}{\delta_{sf}} = \frac{\delta}{\delta_m} - 1 = \varepsilon - 1, \quad (2.13)$$

де δ – дійсний розмір кластера, δ_m – вимірний характеристичний розмір, що визначається за повним розширенням дифракційної лінії за допомогою співвідношення (2.12), δ_{sf} – вклад у розмір кластера, що визначається, дефектів пакування, а величина ε дорівнює відношенню дійсного і виміряного розмірів кластера. Значення δ_{sf} обчислювалося за співвідношенням [94]:

$$\delta_{sf} = \frac{d_{111}}{1,5\alpha + \beta} \cdot \frac{1}{j \cos \varphi}, \quad (2.14)$$

де d_{111} – міжплощинна відстань між щільно пакованими шарами; α і β – густини ДП деформаційного і двійникового типу відповідно; $j \cos \varphi$ – параметр, характерний для даного сімейства площин (для площин (111) він дорівнює 1/4). У роботі [44] було показано, що в кластерах інертних газів розмірами $\delta \leq 100 \text{ \AA}$ величина β значно менше за α . Враховуючи також той факт, що наявність двійникових ДП не викликає додаткового розширення дифракційних ліній, а лише призводить до незначної їх асиметрії, величиною β у (2.14) можна було знехтувати.

Використовуючи співвідношення (2.13) і (2.14), і звертаючи увагу, що густина ДП $\alpha = n_{sf}/n$ (n - загальна кількість щільно пакованих площин у кластері, $n = 3\delta/d_{111}$), отримуємо наступне співвідношення для множника ε , на який необхідно помножити вимірюваний розмір кластера δ_m , щоб отримати дійсний розмір δ :

$$\varepsilon = 1 + n_{sf}/8. \quad (2.15).$$

У деяких випадках зручно перейти від розміру кластерів в лінійних одиницях δ (Å), до середньої кількості часток, що складають кластер \bar{N} (ат./кл., мол./кл.). У наближенні сферичності форми кластерів взаємозв'язок між δ і \bar{N} визначається співвідношенням: $\bar{N} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta}{2}\right)^3 \frac{1}{V_a}$, де V_a – об'єм, що доводиться на одну частку. Для кластерів з ГЦК структурою маємо:

$$\delta = a \cdot \sqrt[3]{\frac{3\bar{N}}{2\pi}}, \quad (2.16)$$

де a – параметр ГЦК ґратки (див. підрозділ 2.2.3).

Для кристалічних кластерів ($\bar{N} \geq 2 \cdot 10^3$ ат./кл.) відносна похибка визначення величини δ не перевищувала $\pm 10\%$. В разі малих ікосаедричних кластерів ($\bar{N} < 10^3$ ат./кл.) для оцінки розміру здійснювалася екстраполяція

залежності $\bar{N} = f(P_0)_{T_0=\text{const}}$ (або $\bar{N} = f(T_0)_{P_0=\text{const}}$) до малих значень P_0 (або T_0).

Розмір великих двофазних ГЦК-ГЦП кластерів визначався наступним чином. Використовуючи наведену вище методику, вимірювали середній лінійний розмір ГЦК доменів δ_{fcc} , і звідси визначали їх об'єм V_{fcc} . Потім, використовуючи відношення інтенсивності ГЦП максимуму (101) до ГЦК(200) та співвідношення (2.11), обчислювався сумарний об'єм двофазних кластерів $V = V_{\text{fcc}} + V_{\text{hcp}}$, а звідси і їх лінійний характеристичний розмір $\delta = \sqrt[3]{\delta_{\text{fcc}}^3 + \delta_{\text{hcp}}^3}$. Відносна похибка визначення δ в цьому випадку складала $\pm 20\%$.

2.3. Висновки до розділу 2

Завдяки своїм особливостям електронграфічна методика є оптимальним вибором для структурних досліджень нанорозмірних об'єктів, у тому числі кластерів. Для успішного вирішення завдань, поставлених в дисертації, використовувався метод дифракції високоенергетичних електронів на просвіт. Дослідження проводилися на оригінальній установці, камера об'єктів якої була герметично з'єднана з генератором надзвукового газокластерного струменя і колоною електроннографа. Конструкція установки дозволяла вивчати склад, атомну структуру і субструктуру вільних від підкладки гомогенних і гетерогенних кластерів в широкому інтервалі їх розмірів (від 10^2 до 10^5 ат./кл.). Завдяки фотографічній реєстрації і вдосконаленій комп'ютерній обробці даних були покращені точність і надійність вимірюваних характеристик кластерів, а також мінімізовані часові та матеріальні витрати на постановку експериментів. Окремо варто відзначити, що у дослідженнях даної дисертації вперше для вільних від підкладки кластерів була застосована методика кількісного фазового аналізу на основі порівняння експериментально виміряних інтегральних

інтенсивностей дифракційних максимумів з теоретичними розрахунками інтенсивності дифрагованих електронів.

РОЗДІЛ 3.

ДІАГНОСТИКА БІНАРНИХ КЛАСТЕРНИХ ПУЧКІВ: СКЛАД І РОЗМІР КЛАСТЕРІВ, ЩО ФОРМУЮТЬСЯ В НАДЗВУКОВИХ СТРУМЕНЯХ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ Ar-Kr, Kr-Xe та N₂-Ar

До сьогодні механізми зародження і зростання гетерогенних кластерів в надзвучових струменях газових сумішей досліджені достатньо слабо, тому науково-дослідницькі та прикладні експериментальні роботи з бінарними кластерними пучками ускладнюються відсутністю чіткого розуміння, кластери якого розміру та складу формуються в струмені. Складність визначення розміру двокомпонентних кластерів полягає в тому, що їх розмір, на відміну від однокомпонентних агрегацій, залежить не лише від P_0 і T_0 , але і від концентрації компонентів у вихідній газовій суміші. Не менш складним питанням є керування складом вільних бінарних кластерів. В залежності від різниці енергій взаємодії атомів (молекул) двох компонентів, а також вихідних параметрів газової суміші (P_0 , T_0 , концентрація компонентів), в надзвучовому струмені можуть формуватися або кластери одного із компонентів (як правило, речовини з більшою енергією зв'язку атомів), або змішані кластери. У останньому випадку можливі різні варіанти – або кластери являють собою необмежений твердий розчин, або суміш обмежених розчинів чи чистих речовин (тобто місце розшарування на окремі складові).

Актуальним є також питання відповідності концентраційного складу кластерів до складу вихідних газових сумішей. В недавніх експериментальних роботах [80, 76, 82, 74] було виявлено, що вміст компонентів в бінарних кластерах інертних газів значно відрізняється від складу газової суміші на вході в сопло, тобто спостерігається ефект збагачення кластерів важким компонентом газової суміші. Нажаль, в цих роботах майже не має досліджень впливу початкових умов в газовій суміші на склад кластерів, що формуються. Через відсутність встановлених закономірностей формування компонентного складу вільних бінарних

кластерів процес генерації таких кластерів із заздалегідь заданим вмістом компонентів залишався вкрай ускладненим. Встановлення саме цих закономірностей було головною метою дисертаційних досліджень, представлених в даному розділі.

Нижче у розділі приведені результати детальних електроннографічних досліджень розміру і складу бінарних кластерів на основі інертних газів. Завданням досліджень було на основі експериментальних даних встановити діагностичні характеристики бінарних кластерних пучків інертних і простих молекулярних газів, які би виявляли фундаментальні закономірності формування складу, розміру, структури та властивостей вільних бінарних кластерів. Для цього необхідно було розглянути вплив таких чинників, як температура, тиск та склад газової суміші на вході в сопло, на середній розмір та концентраційний склад агрегацій в кластерному пучку.

Об'єктами дослідження були кластери бінарних систем Ar-Kr, Kr-Xe та N₂-Ar, які в масиві характеризуються необмеженою розчинністю компонентів з утворенням твердих розчинів заміщення, і внаслідок цього є хорошими модельними об'єктами для вивчення механізмів формування структури та властивостей бінарних ван-дер-ваальсових кластерів.

3.1. Залежність компонентного складу бінарних кластерів від тиску (P_0), температури (T_0) і складу газової суміші на вході в сопло

Першим кроком діагностики бінарних кластерних пучків було вирішення питання, як змінюється компонентний склад кластерів, що формуються, при варіюванні в широких діапазонах початкових параметрів газової суміші. Спочатку була розглянута еволюція концентраційного складу кластерів Ar-Kr і Kr-Xe при зміні тиску P_0 на вході в сопло і складу газових сумішей. Результати цих дисертаційних досліджень були опубліковані в роботі [96]. Схожість двох обраних для вивчення бінарних систем полягає в близьких значеннях відношення потрійних точок компонентів цих бінарних

систем. Дійсно, для суміші Ar-Kr значення $T_{Kr}^{tr}/T_{Ar}^{tr} = 1,38$, а для суміші Kr-Xe $T_{Xe}^{tr}/T_{Kr}^{tr} = 1,39$. Формування вільних кластерів Ar-Kr відбувалося при температурі газу на вході в сопло $T_0 = 140$ К в інтервалі тиску P_0 від 0,05 МПа до 0,5 МПа. Об'ємна частка криптону в газовій суміші варіювалася від 0,025 ч.од. до 0,225 ч.од.. Приклади типових дифракційних картин від кластерів суміші Ar-Kr з різним вмістом криптону в газі C_{Kr}^{gas} представлені на рисунку 3.1. Для порівняння на рисунку також приведена дифрактограма від однокомпонентних кластерів аргону.

При дослідженні кластерів Kr-Xe тиск P_0 на вході в сопло варіювався від 0,02 МПа до 0,5 МПа, концентрація ксенону в газовій суміші також змінювалася в подібному з сумішшю Ar-Kr діапазоні – від 0,025 ч.од. до 0,15 ч.од.. Для забезпечення ідентичності умов формування кластерів Kr-Xe з системою Ar-Kr температура T_0 на вході в сопло дорівнювала 194 К. Таке значення T_0 було обране з його співвідношення з потрійною точкою компонента суміші, що більш легко конденсується. В разі суміші Kr-Xe таким компонентом виступає ксенон ($T_{tr} = 161,4$ К, при $T_0 = 194$ К відношення $T_0/T_{tr} = 1,2$), у системі Ar-Kr значення T_{tr} вище у криптоні ($T_{tr} = 115,8$ К, при $T_0 = 140$ К відношення $T_0/T_{tr} = 1,21$). Приклади типових дифракційних картин від кластерів суміші Kr-Xe з різним вмістом ксенону в газі C_{Xe}^{gas} представлені на рисунку 3.2. Для порівняння на рисунку також приведена дифрактограма від однокомпонентних кластерів криптону.

Зміщення дифракційних максимумів δs при збільшенні вмісту криптону C_{Kr}^{gas} в суміші Ar-Kr від їх положення для чистих кластерів Ar (рис. 3.1) свідчить про розчинність компонентів і формування в кластерах твердих розчинів заміщення. Аналогічна ситуація має місце і для системи Kr-Xe (рис. 3.2). Зміщення δs пов'язане зі зміною найкоротших міжатомних відстаней в кристалічній ґратці, а відтак, зі зміною концентрації компонентів в кластерах (див. розділ 2). Саме за величиною зсуву дифракційних максимумів проводився розрахунок вмісту компонентів в бінарних агрегаціях.

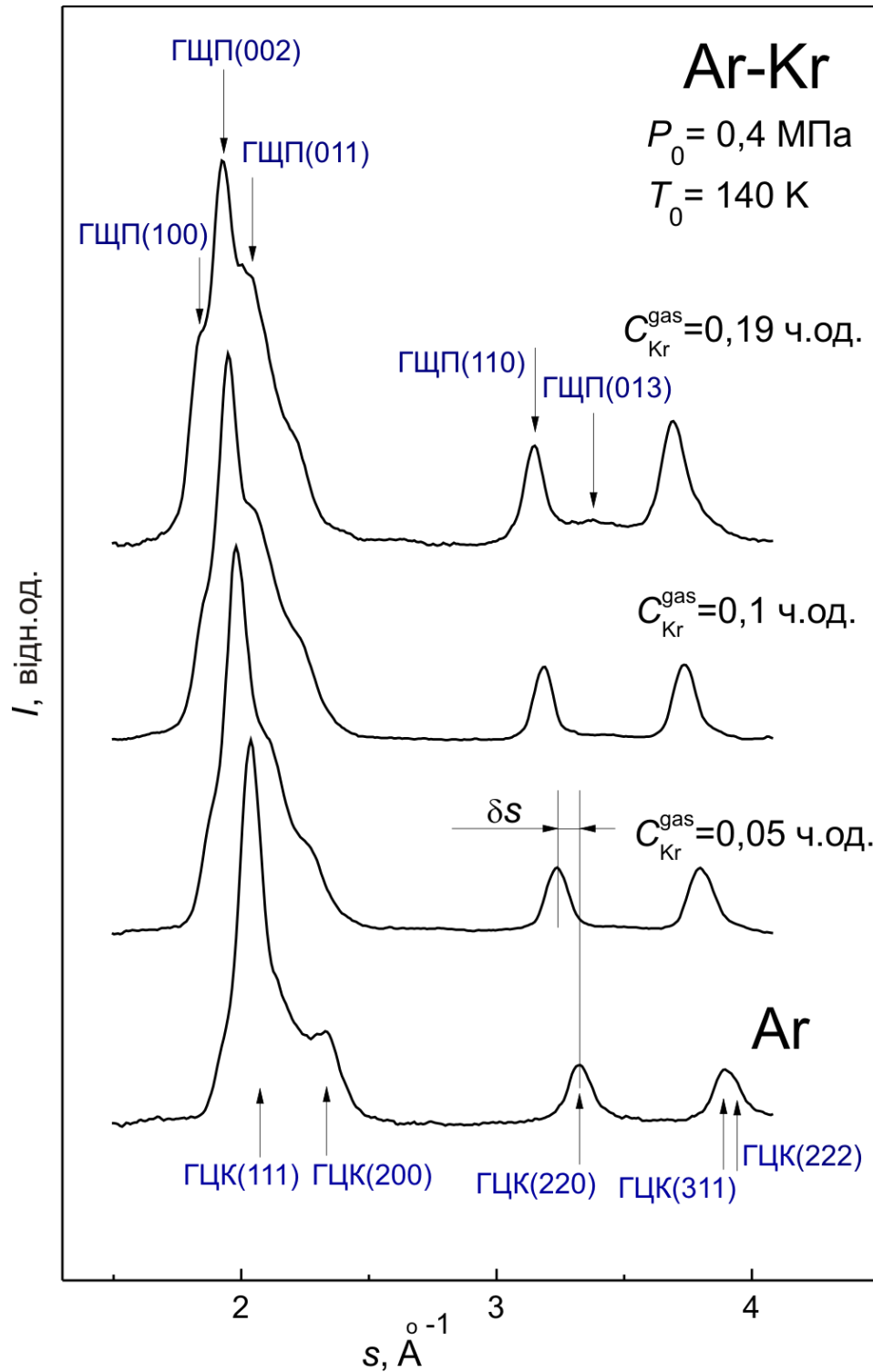


Рисунок 3.1. Дифрактограми від кластерів чистого аргону ($\delta = 95 \text{ \AA}$, $\bar{N} = 10^4$ ат/кл.) і агрегацій, сформованих в газових сумішах Ar-Kr з об'ємною часткою криптону 0,05; 0,1 та 0,19 ч.од. ($\delta = 120 \text{ \AA}$, $\bar{N} = 2 \cdot 10^4$ ат/кл.); $T_0 = 140 \text{ К}$, $P_0 = 0,4 \text{ МПа}$. I – інтенсивність дифрагованих електронів, s – вектор дифракції.

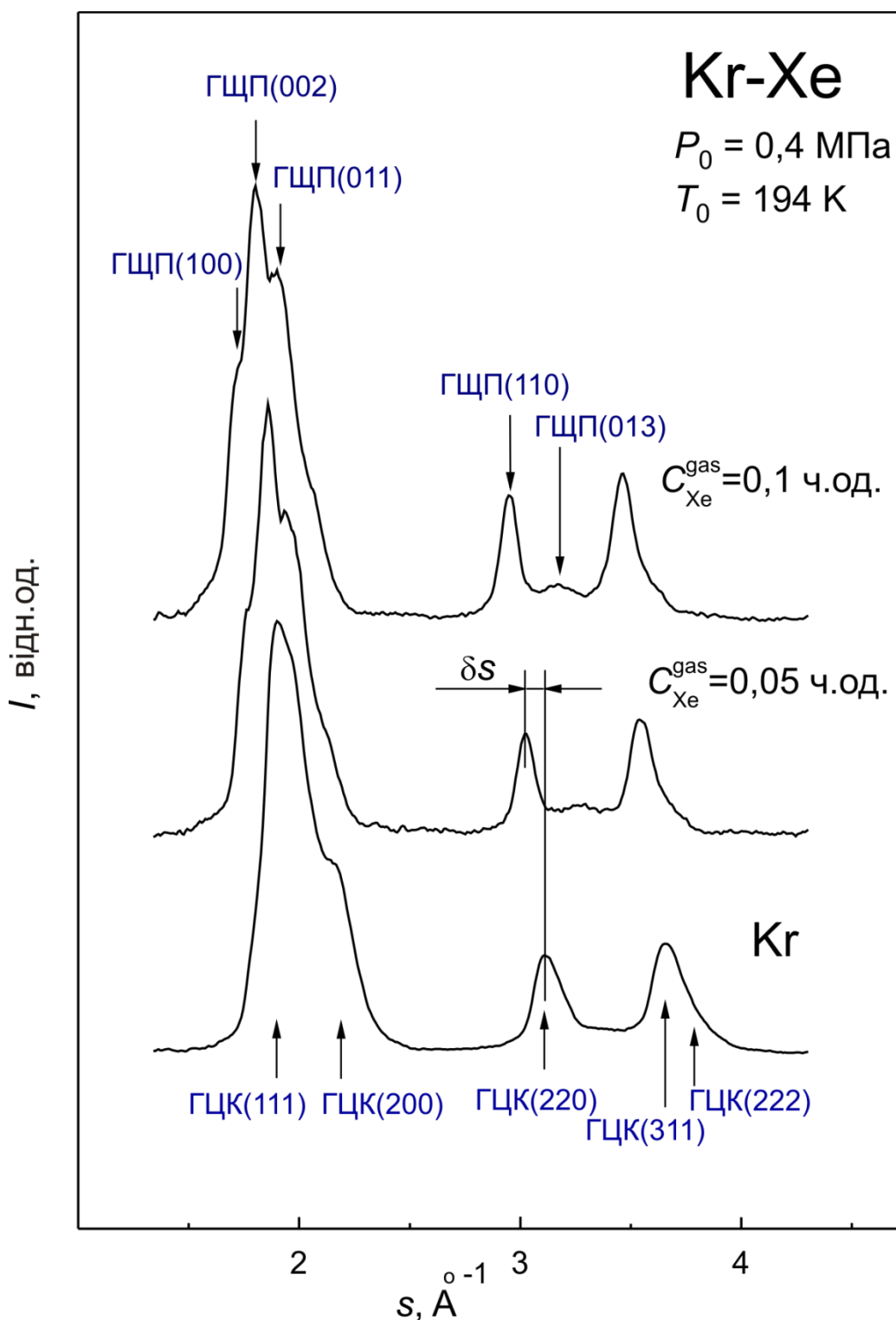


Рисунок 3.2. Дифрактограми від кластерів чистого криптону ($\delta = 90 \text{ \AA}$, $\bar{N} = 8 \cdot 10^3 \text{ ат./кл.}$) і агрегацій, сформованих в газових сумішах Kr-Xe з об'ємною часткою ксенону 0,05 та 0,1 ч.од. ($\delta = 120 \text{ \AA}$, $\bar{N} = 2 \cdot 10^4 \text{ ат./кл.}$). $T_0 = 194 \text{ К}$, $P_0 = 0,4 \text{ МПа}$. I – інтенсивність дифрагованих електронів, s – вектор дифракції.

Зміщення дифракційних максимумів (а відтак і зміна вмісту компонентів в кластерах, що формуються) спостерігається також при варіюванні тиску газової суміші на вході в сопло (рис.3.3). Щодо структури досліджуваних агрегацій, вона у кластерів Ar-Kr та Kr-Xe була подібною. При малих значеннях P_0 структура кластерів відповідає ГЦК гратці з дефектами пакування, про що свідчить поганий розділ ГЦК максимумів (111) і (200) (див. на рис. 3.3 дифрактограму для $P_0 = 0,2$ МПа). При вищих значеннях P_0 поряд з сукупністю інтенсивних дифракційних максимумів ГЦК фази спостерігаються слабкіші ГЦП рефлекси (100), (101), (103), що свідчить про співіснування в кластерах кубічної і гексагональної структур. При цьому інтенсивність ГЦП рефлексів із збільшенням P_0 має тенденцію до зростання. Таким чином, при підвищенні тиску газу на вході в сопло і, як наслідок, збільшенні розміру бінарних кластерів Ar-Kr та Kr-Xe в них спостерігається перехід від ГЦК до двохфазної ГЦК-ГЦП структури.

Слід зазначити, що поява та зростання інтенсивності ГЦП максимумів спостерігається і на рис. 3.1 та 3.2 як наслідок збільшення концентрації в газових сумішах компонента с більш високою температурою потрійної точки (криптон у суміші Ar-Kr і ксенону в Kr-Xe). Виявлені особливості структурних станів Ar-Kr та Kr-Xe кластерів підтверджують актуальність питання, яким чином додавання другого компонента впливає на структуру і структурні перетворення в кластерах інертних газів. Для вирішення цього питання були проведені окремі дослідження. Детальному вивченню зазначеного на рис. 3.1, 3.2 та 3.3 ефекту (структурного ГЦК-ГЦП переходу в змішаних кластерах інертних газів) присвячено розділ 4 даної дисертаційної роботи.

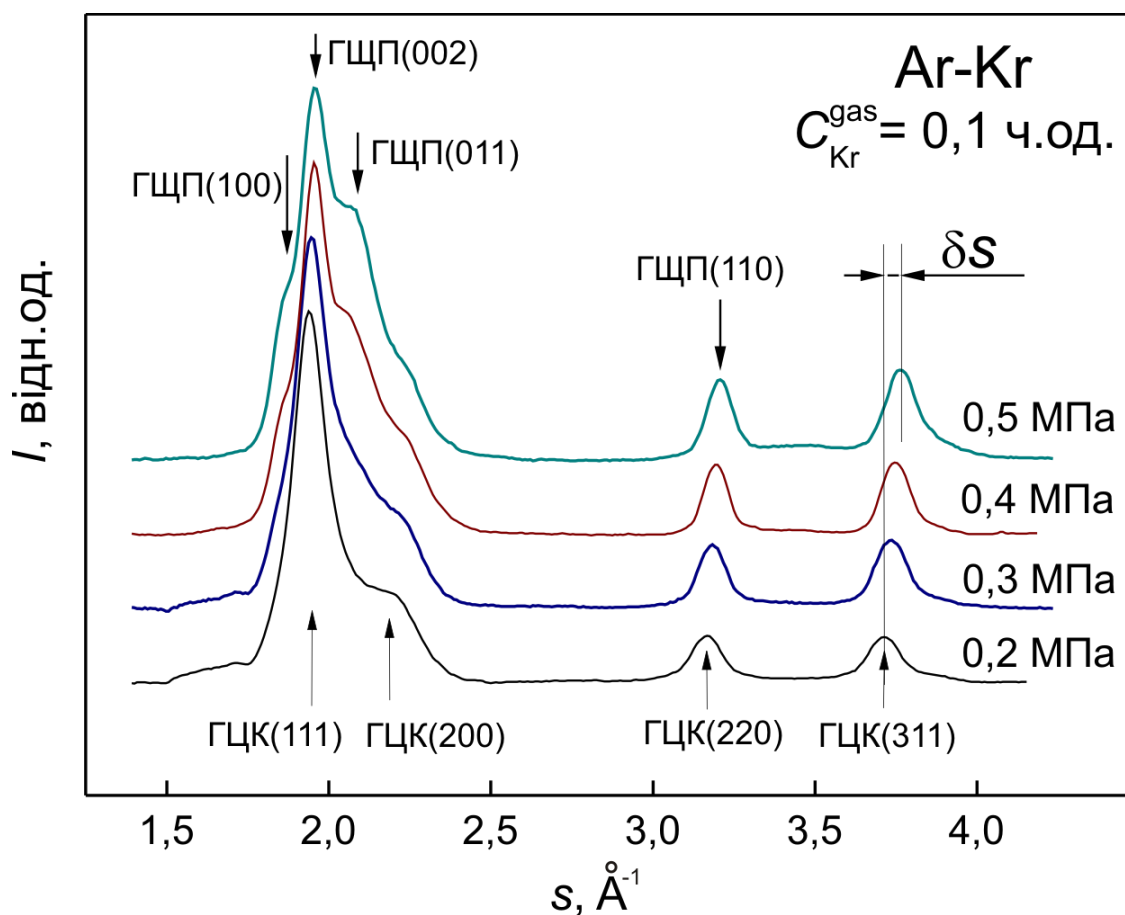


Рисунок 3.3. Дифрактограми від кластерів Ar-Kr, сформованих у газовій суміші із вмістом криптону $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,1$ ч.од. при $T_0 = 140$ К та різних значеннях P_0 . I – інтенсивність дифрагованих електронів, s – вектор дифракції.

На рис. 3.4 (система Ar-Kr) і 3.5 (система Kr-Xe) приведені дані по залежності вмісту важкого компонента в бінарних кластерах ($C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ і $C_{\text{Xe}}^{\text{cl}}$, відповідно) від P_0 в широкому діапазоні тиску для різних концентрацій важкого компонента у вихідній газовій суміші. Рисунки 3.4 і 3.5 ілюструють два важливих експериментальних результати.

По-перше, проведені виміри підтверджують дані робіт [74, 76] про те, що в гетерогенних агрегаціях Ar-Kr і Kr-Xe концентрація компонента з вищою температурою плавлення, $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ і $C_{\text{Xe}}^{\text{cl}}$ відповідно, багаторазово перевищує його частку у вихідній газовій суміші, тобто має місце ефект

збагачення бінарних кластерів важким компонентом. Цей ефект, скоріше за все, пов'язаний з особливостями формування агрегацій в надзвуковому струмені сумішей газів. Через те, що в процесі кластеризації виділяється схована теплота конденсації, із кластера будуть випаровуватися атоми з меншою енергією зв'язку та більш низькою температурою потрійної точки. В результаті відбувається збагачення кластера атомами іншого компонента.

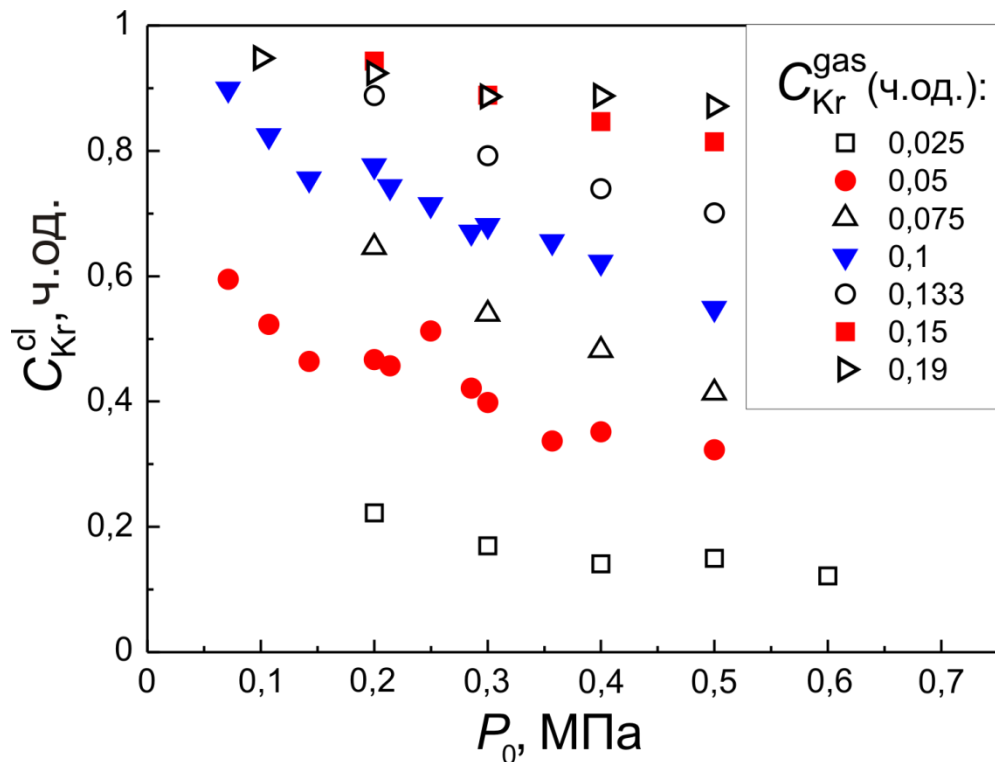


Рисунок 3.4. Залежності від тиску P_0 молярної частки кріптоніу C_{Kr}^{cl} в кластерах Ar-Kr при різному вмісті кріптоніу C_{Kr}^{gas} в газових сумішах.

По-друге, для обох досліджуваних систем спостерігається зміна вмісту компонентів в кластерах із зміною тиску P_0 на вході у сопло при заданому складі газової суміші. Збільшення P_0 монотонно знижує концентрацію важкого компонента. Ефект залежності складу вільних бінарних кластерів від P_0 виявлений вперше і суперечить результатам роботи [76], згідно з якою в Ar-Kr кластерах при $T_0 = 120$ К, $C_{Kr}^{gas} = 0,025$ ч.од. та варіюванні P_0 від 0,05 МПа до 0,25 МПа концентрація кріптоніу залишалася незмінною і

складала $\approx 0,25$ ч.од. Однак наші виміри вказують на беззаперечну залежність $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ (рис. 3.4) і $C_{\text{Xe}}^{\text{cl}}$ (рис. 3.5) від P_0 в усьому досліджуваному діапазоні газових концентрацій компонентів. Відсутність залежності вмісту кріптону від тиску на вході в сопло в роботі [76] можливо пов'язана з достатньо низьким значенням T_0 , яке є дуже близьким до температури потрійної точки кріптону $T_{\text{Kr}}^{\text{tr}} = 115,8$ К. Конденсація атомів кріптону в такому випадку може починатися ще в конфузійній частині надзвукового сопла, і в наслідок цього процес кластероутворення має свої особливості.

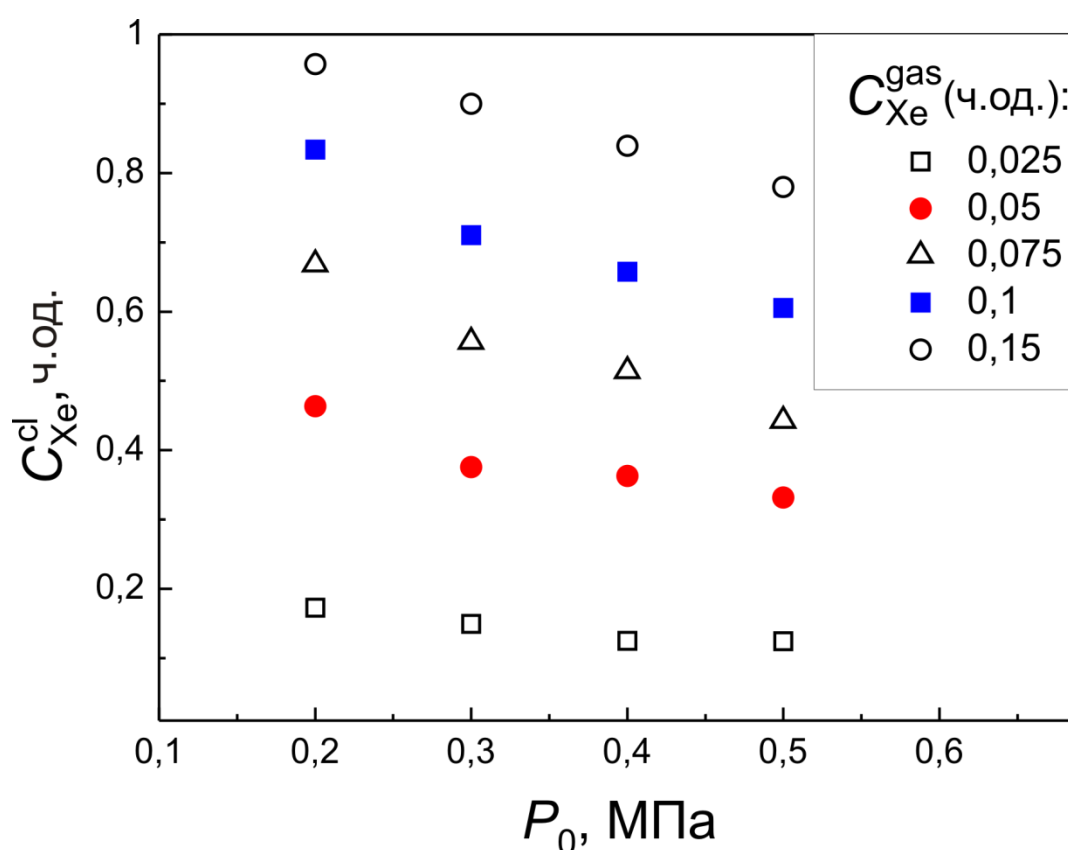


Рисунок 3.5. Залежності від тиску P_0 молярної частки ксенону $C_{\text{Xe}}^{\text{cl}}$ в кластерах Kr-Xe при різному вмісту ксенону $C_{\text{Xe}}^{\text{gas}}$ в газових сумішах.

Встановлений вище ефект означає, що вміст важкого компоненту в кластерах безперервно зменшується з збільшенням його розміру. В той же час розмір кластерів можна збільшувати і за рахунок пониження температури

газової суміші T_0 на вході в сопло. Тому наступним завданням досліджень було з'ясування, чи змінюється, і якщо так, то яким чином, склад бінарних кластерів в такому випадку. Для цього були проведені дослідження залежності компонентного складу кластерів Ar-Kr від температури суміші T_0 на вході в сопло при постійному тиску $P_0 = 0,2$ МПа. Температура T_0 варіювалася в інтервалі від 118 К до 270 К, об'ємна частка кріптон у газовій суміші C_{Kr}^{gas} набувала значень 0,025; 0,045; 0,075; 0,1; 0,125 та 0,15 ч.од.. Результати вимірів для газових сумішей двох складів (з $C_{Kr}^{gas} = 0,075$ та 0,15 ч.од.) представлені на рис. 3.6.

Проведені виміри вперше показали, що, як видно на рис. 3.6, при постійному тиску і концентраційному складі газової суміші на вході в сопло, пониження T_0 (і як наслідок, збільшення розміру кластерів) призводить до зменшення збагачення кластерів атомами кріптон. В той же час збільшенням температури газу T_0 можливо досягти такої ситуації, коли в конденсаті присутній лише кріптон, тобто формуються гомогенні кластери. Цей ефект пов'язаний з тим, що початкова температура газової суміші виявляється настільки високою, що пересичення газу при його адіабатичному розширенні в вакуум не досягає рівня, необхідного для конденсації аргону.

Вищенаведені результати дають можливість встановити термодинамічні параметри газової суміші, які відповідають граничним умовам формування бінарних (Ar-Kr) чи чистих (Kr) кластерів. З цією метою для кожної досліджуваної концентрації кріптон у суміші C_{Kr}^{gas} визначалося критичне значення температури $T_0 = T_0^{CR}$, вище за яку в струмені формувалися лише гомогенні кластери кріптон. На рис. 3.6 критичні температури для двох газових сумішей $C_{Kr}^{gas} = 0,075$ і 0,15 ч.од. вказані стрілками і мають значення $T_0^{CR} = 215$ К та 177 К відповідно.

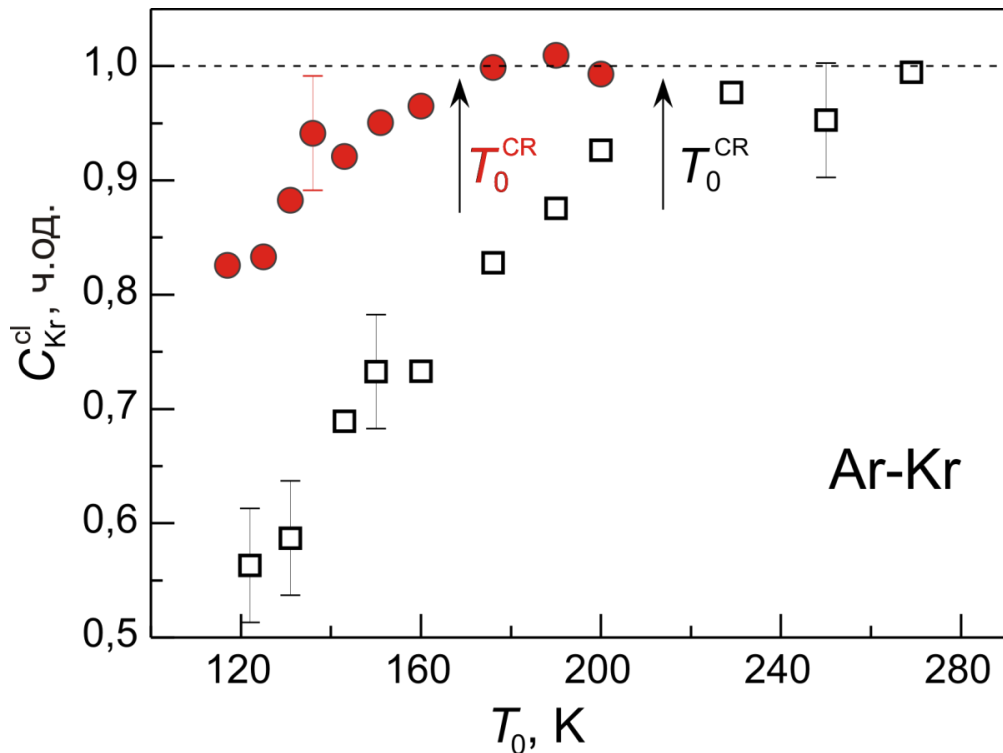


Рисунок 3.6. Залежність молярної частки криптону в Ar-Kr кластерах $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ від температури T_0 для вихідних газових сумішей з вмістом криптону $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,075$ ч.од. (\square) та $0,15$ ч.од. (\bullet). Стрілки вказують значення критичної температури $T_0 = T_0^{\text{CR}}$, вище за яку в струмені формуються лише чисті кластери криптону: 215 К для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,075$ ч.од. та 177 К для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,15$ ч.од.

Результати визначення залежності T_0^{CR} від $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ для діапазону значень $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ від $0,025$ ч.од. до $0,15$ ч.од. при тиску $P_0 = 0,2$ МПа показані на рис.3.7 в координатах приведеної температури $T_0/T_{\text{Kr}}^{\text{tr}}$ (де $T_{\text{Kr}}^{\text{tr}} = 115,8$ К – температура потрійної точки Kr). На рисунку область існування бінарних кластерів є заштрихованою ($T_0 < T_0^{\text{CR}}$), вище за неї розташовується область конденсації чистих кластерів криптону. Відзначимо, що починаючи з $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,075$ ч.од. експериментальні дані T_0^{CR} добре лягають на пряму, яка в потрійній точці $T_0/T_{\text{Kr}}^{\text{tr}} = 1$ відсікає критичне значення газової концентрації криптону $C_{\text{CR}} = 0,205$ ч.од., вище за яке в надзвуковому струмені формуються виключно

чисті кластери криптону. Таке значення C_{CR} узгоджується з даними роботи [76], в якій при параметрах суміші $C_{Kr}^{gas} = 0,2$ ч.од. та $T_0 = 120$ К незалежно від показника P_0 у струмені формувалися практично чисті кластери криптону. В той же час при малих значеннях C_{Kr}^{gas} межа областей формування бінарних Ar-Kr і чистих Kr кластерів набуває нелінійного вигляду із різким підвищенням значення T_0^{CR} , необхідного для кластеризації гомогенних кластерів. Цей ефект обумовлений тим, що при невеликих газових концентраціях атомів криптону ($C_{Kr}^{gas} < 0,05$ ч.од.) частота їх зіткнень стає настільки малою, що для утворення гомогенних Kr кластерів потрібно значно підвищувати температуру суміші. Це підвищення і відображене на рис. 3.7.

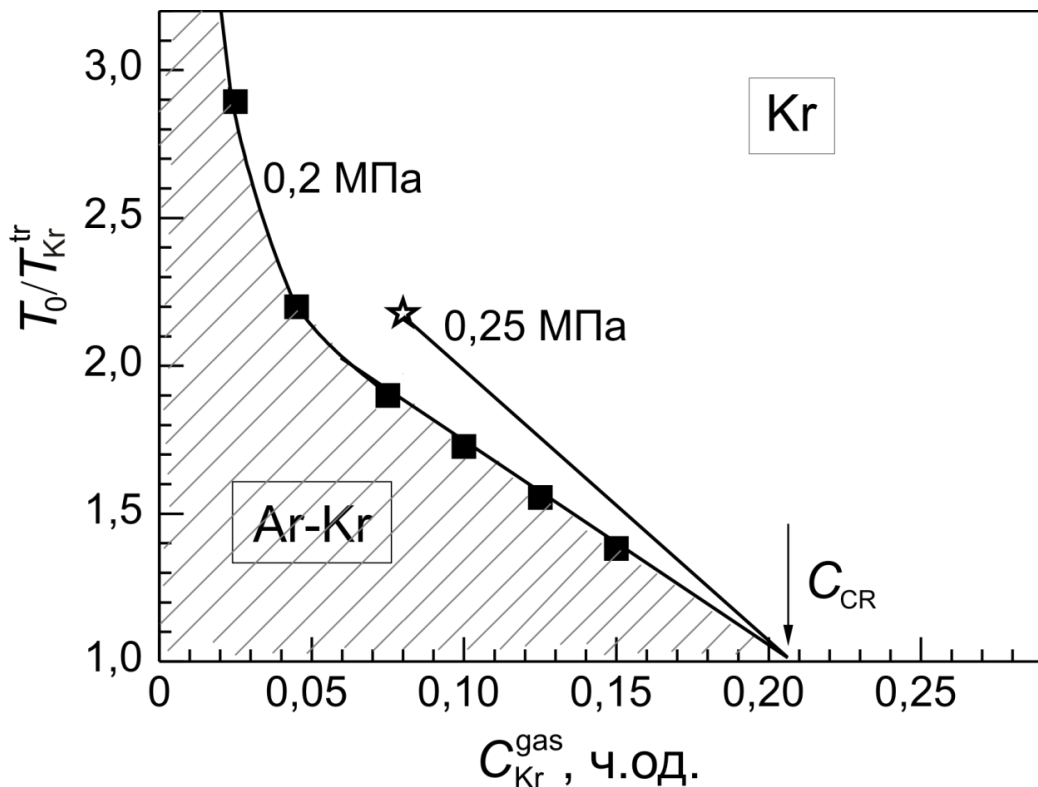


Рисунок 3.7. Залежність температурної межі T_0/T_{Kr}^{tr} переходу від змішаних Ar-Kr (заштрихована область) до чистих кластерів Kr від об'ємної частки криптону в газовій суміші C_{Kr}^{gas} . $P_0 = 0,2$ МПа. Зірочкою показані дані роботи [72] для $P_0 = 0,25$ МПа. T_{Kr}^{tr} – температура потрійної точки Kr.

Зірочкою на рис. 3.7 показано значення $T_0/T_{Kr}^{tr} = 2,2$, яке було отримане у роботі [72] для $C_{Kr}^{gas} = 0,08$ ч.од. і $P_0 = 0,25$ МПа. Після аналізу отриманих даних, а також враховуючи дані роботи [76], можна впевнено стверджувати, що значення критичної концентрації важкого компонента в газовій суміші C_{CR} є незмінним параметром і не залежить від тиску бінарної суміші P_0 на вході в сопло. При варіюванні значення P_0 в точку $C_{CR} = 0,205$ ч.од. сходяться всі температурні границі $T_0/T_{Kr}^{tr} = f(C_{Kr}^{gas})$, що розділяють області формування гетерогенних і гомогенних кластерів. Якщо концентрація важкого компонента в газовій суміші вище C_{CR} , то при будь-яких значеннях P_0 і T_0 конденсуються лише однокомпонентні кластери. Причина існування критичної концентрації C_{CR} , ймовірно, полягає в тому, що при такому великому вмісті важкого компонента в струмені його конденсація (яка розпочинається раніше, ніж у легкого компонента) призводить до виділення великої кількості прихованої теплоти конденсації. В результаті температура струменя в процесі його адіабатичного розширення залишається занадто високою, і умови конденсації легкого компонента не досягаються. Як буде показано далі, величина критичної газової концентрації C_{CR} є одним з найважливіших параметрів для кількісного опису ефекту збагачення, а крім того і для аналітичного визначення розмірів бінарних кластерів.

Таким чином, в представлених дослідженнях вперше експериментально показано, що тиск і температура вихідної газової суміші мають великий вплив на компонентний склад вільних бінарних кластерів. Концентрація в кластерах компонента із більшою енергією міжчасткового зв'язку зменшується зі збільшенням сумарного тиску та зниженням температури суміші на вході в сопло. За результатами вимірів була розроблена методика знаходження умов формування гомогенних і гетерогенних кластерів залежно від температури, тиску і компонентного складу газових сумішей. Крім того, була визначена гранична газова концентрація C_{CR} важкого компонента, вище за яку в струмені формуються лише гомогенні кластери цього компонента.

Проте внаслідок відмінності геометричних характеристик надзвукових сопел, що використовуються різними дослідницькими групами, кількісний опис ефекту збагачення бінарних кластерів важким компонентом в термінах вихідних термодинамічних параметрів газової суміші P_0 та T_0 не має великого практичного значення. Більш доцільний підхід полягає у встановленні взаємозв'язку між компонентним складом кластерів і їх розмірними характеристиками. У свою чергу, розміри бінарних кластерів, також як і їх склад, залежать від тиску, температури і складу вихідної газової суміші. Дослідженню цих залежностей присвячено наступний підрозділ.

3.2. Залежність розміру бінарних кластерів інертних газів від параметрів газової суміші на вході в сопло

На момент виконання даної роботи в літературі була практично відсутня інформація про діагностичні характеристики бінарних кластерних пучків. Завдання проведеного дослідження [97] полягало в вивченні впливу температури, тиску і складу газової суміші на вході в сопло на середній розмір гетерогенних агрегацій в кластерному пучку. Об'єктом дослідження були кластери бінарної суміші Ar-Kr. Об'ємна частка криптону C_{Kr}^{gas} в суміші варіювалася в діапазоні від 0,025 ч.од. до 0,15 ч.од.. Виміри проводилися в широких інтервалах сумарного тиску ($P_0 = 0,05\text{--}0,6$ МПа) і температури газової суміші ($T_0 = 120\text{--}250$ К).

Для визначення середнього ефективного лінійного розміру кластерів δ_m використовувалась методика, описана в розділі 2. Як вже було показано в розділі 2, присутність в кластерах дефектів пакування деформаційного типу приводить до додаткового розмиття дифракційних максимумів, і як наслідок, до заниження виміряного розміру кластерів відносно дійсного. Відтак дійсний лінійний характеристичний розмір кластерів дорівнює $\delta = \varepsilon \delta_m$, де множник ε враховує вклад ДП в розширення дифракційних максимумів. За даними роботи [44], для гомогенних кластерів Ar, Kr і Xe з розмірами від 30

до 100 \AA параметр $\varepsilon = 1,5$. У випадку гетерогенних кластерів величина ε може бути дещо більшою внаслідок властивих змішаним кластерам ефектів розшарування. Тому експериментальні дані на нижче приведених рисунках представлені для ефективного числа атомів в кластерах \bar{N}/ε^3 , тобто не враховують вкладу ДП.

З метою порівняння діагностичних характеристик однокомпонентних і бінарних кластерних пучків, результати експериментів, виконаних зі змішаними Ar-Kr кластерами, порівнювались з даними для однокомпонентних кластерів інертних газів [29]. Згідно роботи [29], в якій використовувався той же самий генератор надзвукового струменя, що і в даному дослідженні, співвідношення Хагени для кластерів Ar, Kr і Xe має наступні параметри: $\bar{N} = 19,5 \cdot (\Gamma^*/1000)^{1,8}$, де параметр Хагени $\Gamma^* = kd_{\text{eq}}^{0,85} P_0/T_0^{2,29}$ (див. розділ 1 та формулу (1.4)). У загальному випадку, якщо $d_{\text{eq}} = \text{const}$ (незмінна геометрія сопла), співвідношення Хагени для бінарних кластерів Ar-Kr можна записати у вигляді:

$$\bar{N} = A(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}) \frac{P_0^b}{T_0^\gamma} \quad (3.1)$$

Для встановлення функціональної залежності $A(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}})$, а також визначення показників ступенів b і γ , було проведено ряд експериментів з варіюванням T_0 , P_0 , і $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$. На рис. 3.8 представлені отримані для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,05$ ч.од. залежності \bar{N}/ε^3 від сумарного тиску суміші P_0 при різних значеннях T_0 . Дані на рис. 3.8 представлені в логарифмічному масштабі. Нахил прямих, що апроксимують експериментальні точки, є однаковим для всіх температур T_0 і відповідає показнику ступеня $b = 1,8$, тобто $\bar{N} \sim P_0^{1,8}$. Таке ж значення має показник b для однокомпонентних кластерів інертних газів [29] (див. підрозділ 1.1.3 та таблицю 1.1 в ньому).

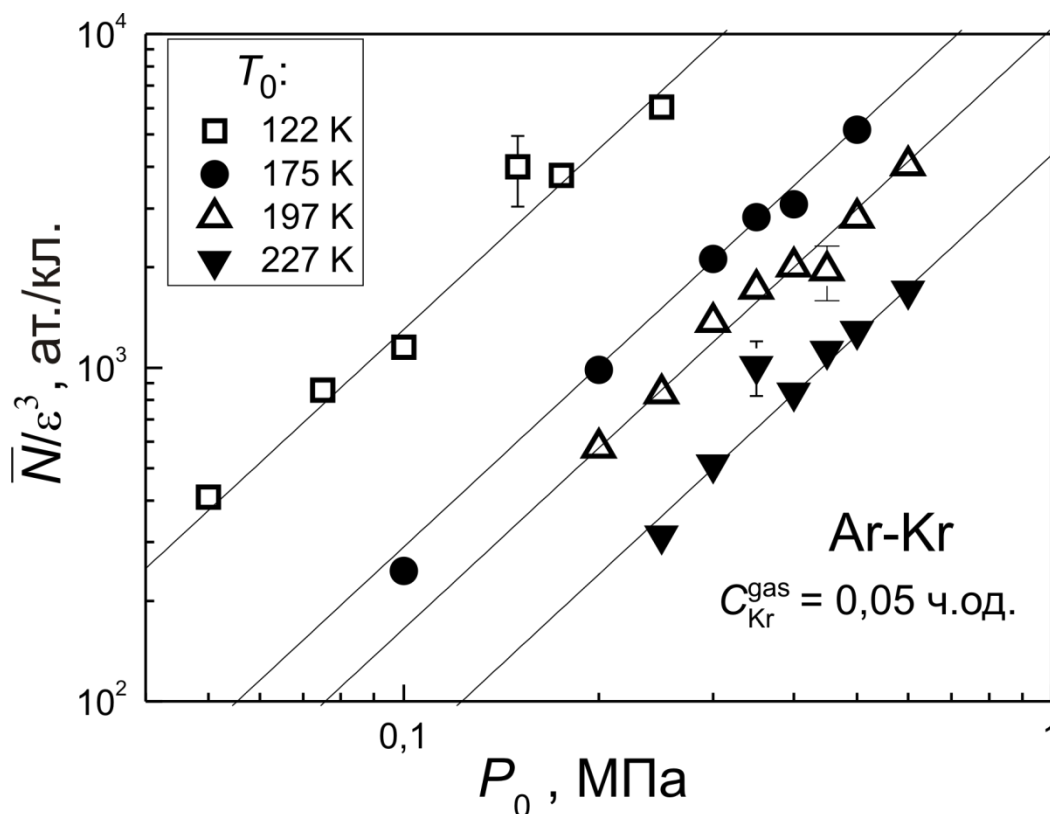


Рисунок 3.8. Залежність ефективного числа атомів в Ar-Kr кластерах \bar{N}/ϵ^3 від тиску P_0 газової суміші на вході в сопло при концентрації кріптон у суміші $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,05$ ч.од. і різних температурах T_0 . Нахили апроксимуючих прямих відповідають показнику ступеня $\bar{N} \sim P_0^{1,8}$.

Для знаходження показника ступеня γ вимірювалися значення \bar{N}/ϵ^3 для різних температур T_0 при постійному тиску $P_0 = 0,2$ МПа. Експерименти проводилися при об'ємних частках кріптон у газових сумішах: 0,025; 0,045; 0,075; 0,1; 0,125 та 0,15 ч.од.. На рис. 3.9 представлені результати вимірів (у логарифмічному масштабі) для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,025; 0,1$ та $0,15$ ч.од.. Як видно з рисунка, нахили прямих, що описують експериментальні точки, не залежать від $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ і в межах похибки відповідають показнику $\gamma = 4,12$, що так само як і ступеневий показник b при P_0 , збігається із значенням γ для кластерів однокомпонентних інертних газів [29].

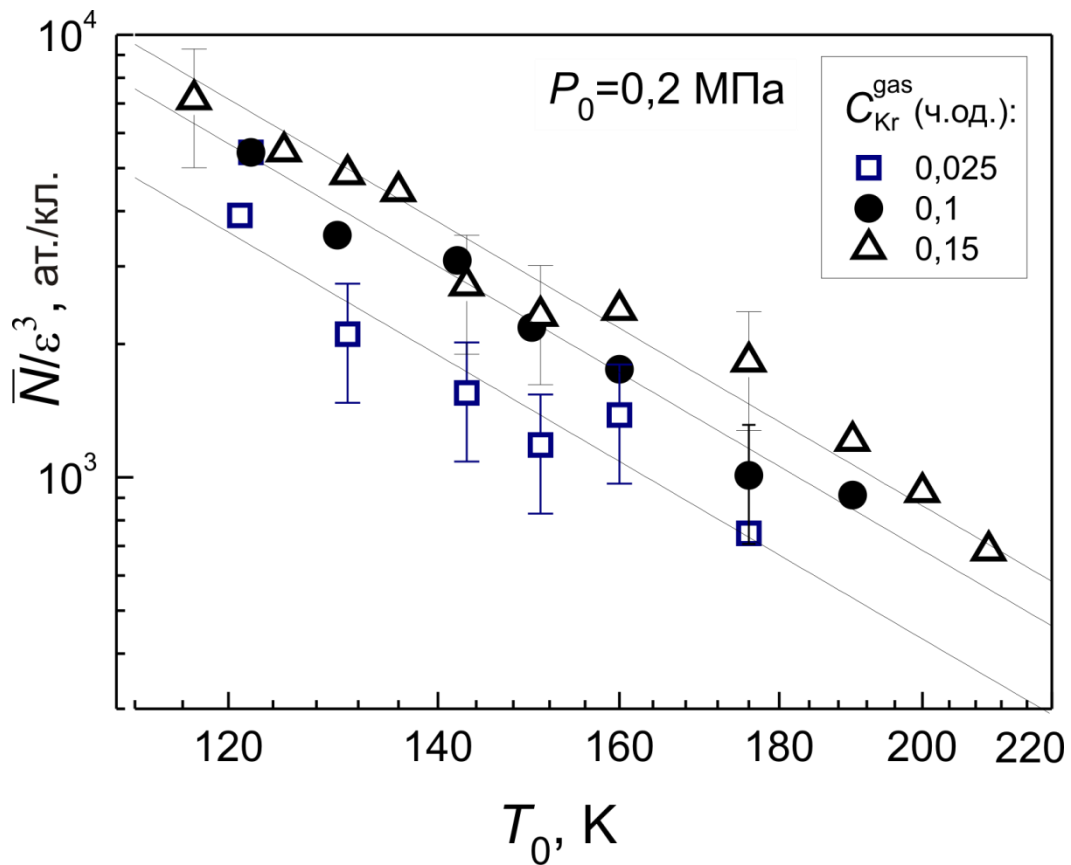


Рисунок 3.9. Залежність ефективного числа атомів в Ar-Kr кластерах \bar{N}/ϵ^3 від температури T_0 газової суміші на вході в сопло при тиску $P_0 = 0,2$ МПа і об'ємних частках криптону в суміші C_{Kr}^{gas} 0,025; 0,1 і 0,15 ч.од.. Нахили апроксимуючих прямих відповідають показнику ступеня $\bar{N} \sim T_0^{-4.12}$.

В результаті співвідношення (3.1) набуває вигляд:

$$\bar{N} = A(C_{Kr}^{gas}) \left(\frac{P_0}{T_0^{2.29}} \right)^{1.8}. \quad (3.2)$$

Отримані температурні залежності розміру бінарних кластерів Ar-Kr дозволили встановити вплив компонентного складу на розміри сформованих агрегацій. Якщо зафіксувати температуру T_0 по набору шести апроксимуючих прямих, як на рис. 3.9, що відповідають різним концентраціям C_{Kr}^{gas} , то підставивши в вираз (3.2) значення T_0 і P_0 , можна

визначити залежність $A(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}})$. Ця залежність в лінійному масштабі приведена на рис. 3.10. Експериментальні точки достатньо добре описуються простою лінійною функцією $A = 1,3 \cdot 10^6 + 1,4 \cdot 10^5 C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$.

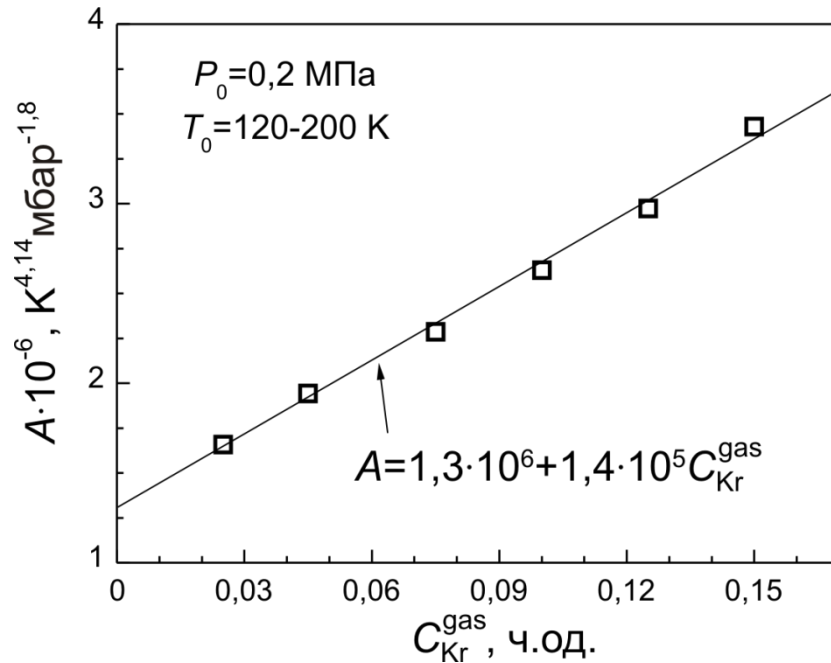


Рисунок 3.10. Залежність $A(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}})$ (див. вираз (3.1) тексту), від об'ємної частки криптону $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ у газовій суміші при $P_0 = 0,2 \text{ МПа}$ і варіюванні температур $T_0 = 120 - 200 \text{ К}$.

В результаті, з врахуванням експериментальних похибок, середнє число атомів в бінарних Ar-Kr кластерах визначається наступним співвідношенням:

$$\bar{N} = \varepsilon^3 \left[(1,3 \pm 0,15) \cdot 10^6 + (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^5 C_{\text{kr}}^{\text{gas}} \right] \left(\frac{P_0}{T_0^{2,29}} \right)^{1,8 \pm 0,1}. \quad (3.3)$$

Перевіримо отримане співвідношення (3.3) на відповідність граничним умовам. При $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0 \text{ ч.од.}$ цей вираз повинен відповідати співвідношенню Хагени для кластерів чистого аргону. Згідно [29] для аргону $\bar{N} = 0,46 \cdot$

$10^7 \left(\frac{P_0}{T_0^{2,29}} \right)^{1,8}$. Це збігається в межах похибки з виразом (3.3), якщо в ньому обрати значення множника $\varepsilon = 1,5$, що узгоджується з даними роботи [44].

Для аналізу співвідношення (3.3) на відповідність другій граничній умові, коли в струмені формуються виключно чисті кластери криптону, необхідно врахувати наявність в змішаних кластерах ефекту збагачення важким компонентом. Як було вже визначено вище, існує критична концентрація криптону у вихідній газовій суміші $C_{CR} = 0,205$ ч.од., при якій незалежно від значень T_0 і P_0 сформовані кластери складаються практично лише з атомів криптону. Якщо у вираз (3.3) підставити значення $C_{Kr}^{gas} = C_{CR} = 0,205$ ч.од. та $\varepsilon = 1,5$, то величина \bar{N} добре узгоджується з розміром однокомпонентних кластерів криптону, розрахованим за співвідношенням Хагени [29]. Правомірність вибору значення $\varepsilon = 1,5$ для гетерогенних Ar-Kr кластерів надалі була підтверджена результатами експериментального визначення густини ДП в таких кластерах (див. розділ 4).

В підсумку, використовуючи співвідношення (1.4), (1.5) і (3.3), враховуючи геометричні характеристики сопла, константи k_{Ar} , k_{Kr} , що характеризують сорт газу, критичну концентрацію C_{CR} і дві граничні умови, розглянуті вище, отримуємо узагальнене співвідношення Хагени для кластерів бінарної системи Ar-Kr:

$$\begin{aligned} \bar{N}_{calc} &= 2 \left(\frac{2R}{a} \right)^3 = \\ &= 19,5 \left[k_{Ar}^{1,8} + \frac{C_{Kr}^{gas}}{C_{CR}} (k_{Kr}^{1,8} - k_{Ar}^{1,8}) \right] \left\{ \left(\frac{0,74d}{\tan \alpha} \right)^{0,85} \frac{P_0}{10^3 T_0^{2,29}} \right\}^{1,8 \pm 0,1} \end{aligned} \quad (3.4)$$

де R – радіус кластера в наближенні його сферичної форми, a – параметр кристалічної ґратки бінарного кластера, P_0 – сумарний тиск газової суміші. При $C_{Kr}^{gas} = 0$ ч. од. вираз (3.4) дає значення $k_{Ar} = 1\,400$, а при $C_{Kr}^{gas} = C_{CR}$ величина $k_{Kr} = 2\,670$, що достатньо непогано узгоджується з відомими з

літератури значеннями 1 650 та 2 890 відповідно. Необхідно зазначити, що при концентраціях $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = C_{\text{CR}}$ і більше значення $\frac{C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}}{C_{\text{CR}}}$ слід обирати рівним одиниці, внаслідок чого в квадратних дужках відбувається скорочення константи аргону $k_{\text{Ar}}^{1,8}$ і залишається лише константа криптону $k_{\text{Kr}}^{1,8}$.

Для перевірки отриманого модифікованого співвідношення Хагени було виконане порівняння обчислених \bar{N}_{calc} за виразом (3.4) розмірів бінарних кластерів із виміряними \bar{N}_{exp} . На основній частині рис. 3.11 по осі ординат представлені значення \bar{N}_{exp} , а по осі абсцис – значення \bar{N}_{calc} . Дані отримані для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,075$ ч.од. і $P_0 = 0,2$ МПа, розмір змінювався пониженням T_0 від 200 К до 120 К. Значення відношення $\bar{N}_{\text{exp}}/\bar{N}_{\text{calc}}$ з точністю до похибок вимірів добре укладаються на пряму, яка проходить під кутом 45° до координатних вісей, що свідчить про приблизну рівність розрахованих \bar{N}_{calc} і вимірянних \bar{N}_{exp} значень.

На вставці до рис. 3.11 приведена залежність відношення $\bar{N}_{\text{exp}}/\bar{N}_{\text{calc}}$ від вмісту криптону в газовій суміші. У цьому випадку $T_0 = 160$ К та $P_0 = 0,2$ МПа. У всьому досліджуваному інтервалі концентрацій важкого компоненту ($C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,025 \div 0,15$ ч.од.) відношення значень $\bar{N}_{\text{exp}}/\bar{N}_{\text{calc}}$ в межах похибок вимірів дорівнюють одиниці. Добра відповідність обчислених і вимірянних розмірів для різних концентрацій криптону в інтервалі $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} < C_{\text{CR}}$ спостерігалася як при варіюванні P_0 , так і T_0 .

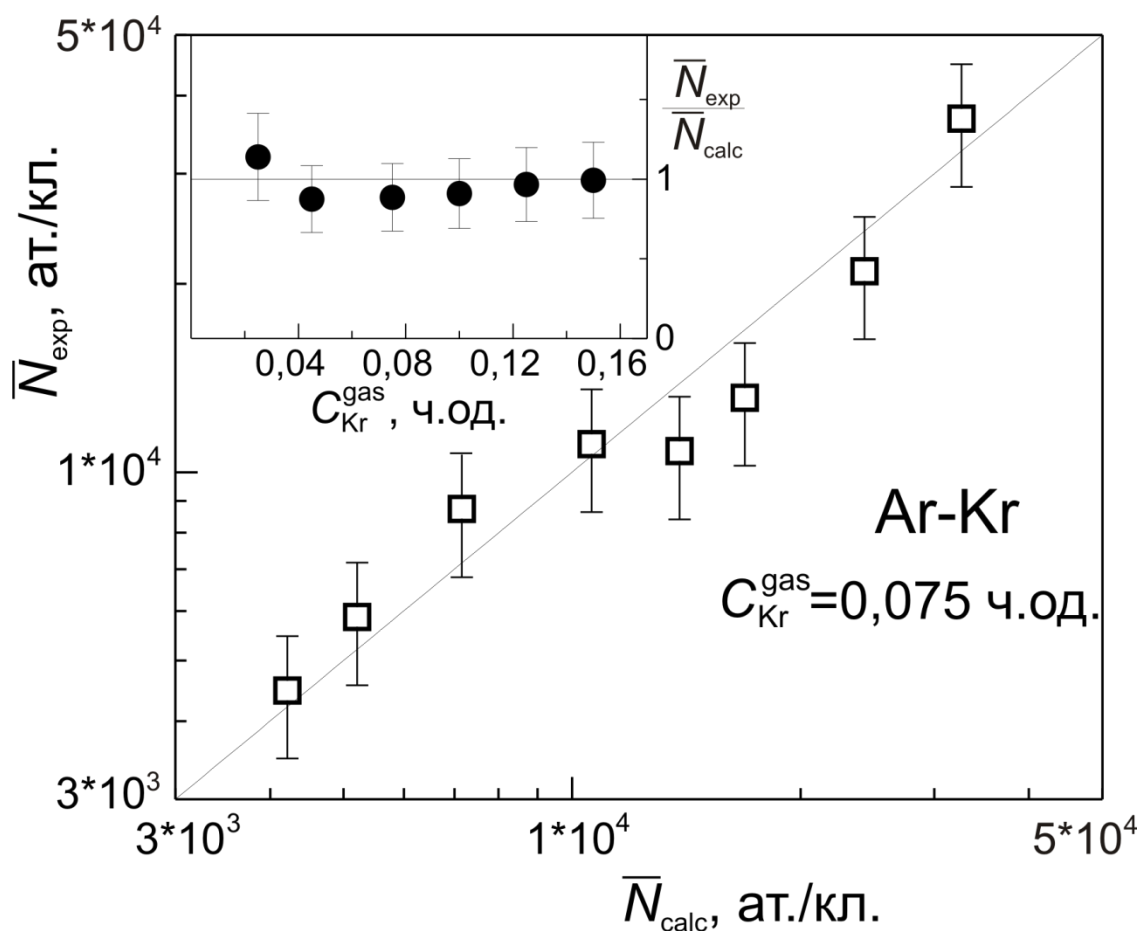


Рисунок 3.11. Порівняння виміряного \bar{N}_{exp} та розрахованого за формулою (3.4) \bar{N}_{calc} середнього числа атомів в бінарних кластерах Ar-Kr при $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,075$ ч.од., $P_0 = 0,2$ МПа і зниженні T_0 від 200 К до 120 К. На вставці показано збіг виміряних і розрахованих розмірів кластерів ($\bar{N}_{\text{exp}}/\bar{N}_{\text{calc}} \approx 1$) при зміні $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ від 0,025 ч.од. до 0,15 ч.од.) для $T_0 = 160$ К, $P_0 = 0,2$ МПа.

Отримане для кластерів Ar-Kr модифіковане співвідношення Хагени повинне виконуватися і для кластерів інших бінарних сумішей газів. Для його використання необхідно знати або заздалегідь експериментально встановити значення критичної концентрації важкого компонента C_{CR} . Крім того, проведені виміри показали, що якщо використовувати співвідношення (3.4) в області формування однокомпонентних кластерів криптону ($C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} > C_{\text{CR}}$), то відносна похибка встановлення розміру складе не більше 25 %. В

цьому випадку розмір кластерів Kr визначається не його парціальним тиском в газовій суміші, а сумарним значенням тиску P_0 , адже аргон виступає буферним газом і ефективно охолоджує криптонову пару. (див. підрозділ 1.1.4).

Таким чином, за результатами експериментальних вимірів були вперше визначені діагностичні характеристики бінарних кластерних пучків Ar-Kr, які встановлюють залежність середнього розміру кластерів від тиску, температури і концентраційного складу газової суміші на вході в сопло. Було виявлено, що розроблена Хагеною для однокомпонентних струменів модель «співвідносних струменів» є справедливою і для бінарних кластерних пучків. Це дозволило запропонувати феноменологічне співвідношення, подібне співвідношенню Хагени для однокомпонентних кластерів, що дозволяє аналітичним методом визначати розміри бінарних кластерів атомарних і молекулярних газів, що створюють тверді розчини заміщення.

3.3. Розмірна залежність концентрації компонент в бінарних кластерах

Наступний крок у вивченні закономірностей формування компонентного складу вільних бінарних кластерів полягав у встановленні взаємозв'язку компонентного складу кластерів з їх розмірами. Кінцевою метою було отримання співвідношень для кількісного опису ефекту збагачення.

Як було показано вище для кластерів Ar-Kr, варіювання таких параметрів надзвукового струменя, як P_0 , T_0 і C_{Kr}^{gas} , призводить до одночасної зміни розміру і складу кластерів. Тому якщо на основі експериментальних даних вийде отримати співвідношення, що пов'язує концентрацію важкого компоненту з радіусом кластера, $C_{Kr}^{cl} = \varphi(R)$, то використовуючи раніше встановлене модифіковане співвідношення Хагени для надзвукових бінарних

струменів (3.4), можливо отримати найбільш загальний вигляд виразу для визначення коефіцієнта збагачення $\eta = C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}/C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = \varphi(P_0, T_0, C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}, C_{\text{CR}}, \dots)$.

На рис. 3.12 представлені результати виконаних вимірів [98, 99] залежності $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ від R для кластерів двох газових сумішей: (0,95)Ar – (0,05)Kr і 0,9(Ar) – (0,1)Kr. Виміри були проведені при декількох постійних температурах T_0 (140, 175, 197 і 227 К), розміри кластерів для кожного значення T_0 задавалися зміною тиску P_0 від 0,1 МПа до 0,6 МПа. З рис. 3.12 видно, що експериментальні точки $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}(R)$ не залежать від T_0 , що є важливим результатом для подальшої побудови аналітичних співвідношень. Кластери малих розмірів складались лише з атомів криптону. Проте починаючи з певного радіусу R_{CR} , який отримав назву критичного, відбувалася конденсація аргону, і в результаті утворювалися змішані кластери. Для суміші (0,95)Ar – (0,05)Kr значення R_{CR} дорівнювало 23 Å, а для суміші 0,9(Ar) – (0,1)Kr $R_{\text{CR}} = 32,5$ Å. Подальше зростання кластерів супроводжувалося монотонним зменшенням молярної частки криптону $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ в них. При цьому темп зменшення $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ з ростом R постійно уповільнювався, що дозволяє припустити відсутність залежності складу кластерів від R при подальшому збільшенні розміру агрегацій. Такий характер залежності $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}(R)$ виявився типовим і для інших значень газових концентрацій криптону.

Напишемо диференціальне рівняння, що дозволяє знайти залежність $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}(R)$, і порівняємо отримане рішення з експериментальними даними. Оскільки обмін атомами між газом і кластером відбувається через його поверхню S , то будемо розглядати концентрації, віднесені до одиниці поверхні кластера. Тоді концентрація аргону в газі запишеться як $\frac{C_{\text{Ar}}^{\text{gas}}}{S} = \frac{1 - C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}}{S}$, а концентрація криптону в кластері буде мати вигляд $\frac{C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}}{S}$. Добуток цих величин є пропорційним вірогідності конденсації атома аргону з одночасним випаром з кластера атома криптону. Оскільки, як було вже показано, при $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} \geq C_{\text{CR}}$ в струмені утворюються лише чисті кластери криптону,

необхідно зробити наступну заміну: $1 - C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} \rightarrow C_{\text{CR}} - C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$. В результаті рівняння, що описує зменшення $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ при збільшенні об'єму кластера V , має вигляд:

$$\partial C_{\text{Kr}}^{\text{cl}} = -\beta \frac{(C_{\text{CR}} - C_{\text{Kr}}^{\text{gas}})}{S} \times \frac{C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}}{S} \partial V, \quad (3.5)$$

де β - константа пропорційності.

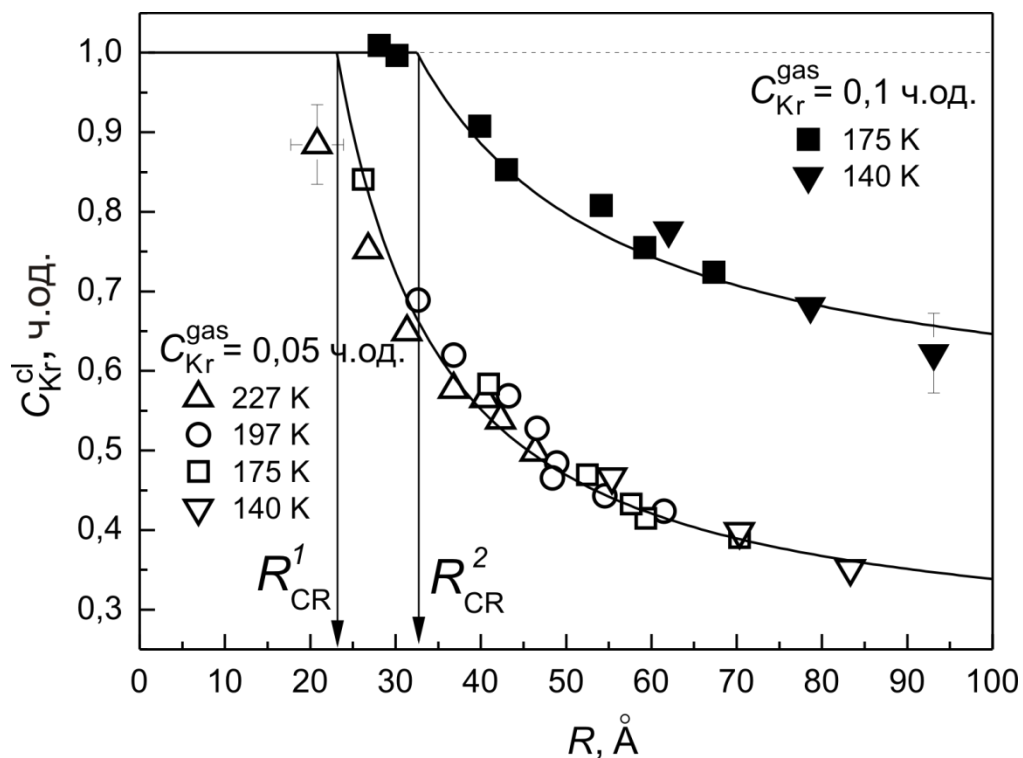


Рисунок 3.12. Залежність молярної частки криптону в кластерах Ar-Kr $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}$ від їх радіуса R для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,05$ ч.од. (полі значки) і $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,1$ ч.од. (темні значки). Значення T_0 вказані на рисунку. Суцільні криві $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}(R)$ розраховані згідно (3.6) для $\beta/4\pi = 210 \text{ \AA}$, $C_{\text{CR}} = 0,205$ ч.од., $R_{\text{CR}}^1 = 23 \text{ \AA}$, $R_{\text{CR}}^2 = 32,5 \text{ \AA}$.

Зважаючи на наявність граничної умови $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}} = 1$ ч.од. при $R = R_{\text{CR}}$, отримуємо наступне рішення (3.5) про зменшення концентрації криптону в кластері при збільшенні його радіусу:

$$C_{\text{Kr}}^{\text{cl}} = \exp \left[\frac{\beta}{4\pi} (C_{\text{CR}} - C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}) \times \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{\text{CR}}} \right) \right]. \quad (3.6)$$

Зі співвідношення (3.6) випливає, що для газової суміші заданого вмісту $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ концентраційний склад гетерогенних кластерів визначається безпосередньо їх розміром ($C_{\text{Kr}}^{\text{cl}} \sim \exp(R^{-1})$), а не термодинамічними властивостями суміші на вході надзвукового сопла. Цей результат дозволяє стверджувати, що у випадку бінарних кластерних пучків модель «співвідносних струменів» Хагени є справедливою не тільки для розміру кластерів, але і для їх компонентного складу. Знайдена незалежність взаємозв'язку $C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}(R)$ від вихідного стану газової суміші та від характеристик надзвукового сопла є також дуже важливим результатом для прикладних досліджень бінарних кластерних пучків. Вона дозволяє, визначивши експериментально лише радіус кластерів, з використанням співвідношення (3.6) з прийнятною точністю оцінити вміст компонентів в них. І навпаки, маючи інформацію про склад газової суміші та склад сформованих гетерогенних кластерів, легко розрахувати їх середній розмір.

Суцільні криві на рис. 3.12 проведені відповідно до рівняння (3.6). Добре узгодження з експериментальними даними досягається при значеннях $\frac{\beta}{4\pi} = 210 \text{ \AA}$ та $C_{\text{CR}} = 0,205$ ч.од.. Аналіз даних для різних властивостей газової суміші на вході в сопло показав, що величина $\frac{\beta}{4\pi}$ не залежить від P_0 , T_0 та газових концентрацій криптону, і є константою, що характеризує досліджувану бінарну систему. Як буде показано нижче, значення $\frac{\beta}{4\pi}$ для дуже схожих між собою систем Ar-Kr і Kr-Xe відрізняються несуттєво. В той же час, для кластерів $\text{N}_2\text{-Ar}$ значення $\frac{\beta}{4\pi}$ майже на порядок величини нижче.

Одночасно з цим критичний радіус R_{CR} , навпаки, залежить від вмісту криптону в вихідній газовій суміші. На рис. 3.13 приведені експериментальні значення R_{CR} , отримані для різних концентрацій криптону в газі. Отримані дані відповідають варіюванню розмірів кластерів за допомогою зміни P_0 (темні кружки) і T_0 (полі квадрати). Апроксимуюча суцільна лінія проведена згідно із співвідношенням:

$$R_{CR} = \mu(C_{Kr}^{gas})^{0,6}, \quad (3.7)$$

де множник $\mu = 140 \text{ \AA}$.

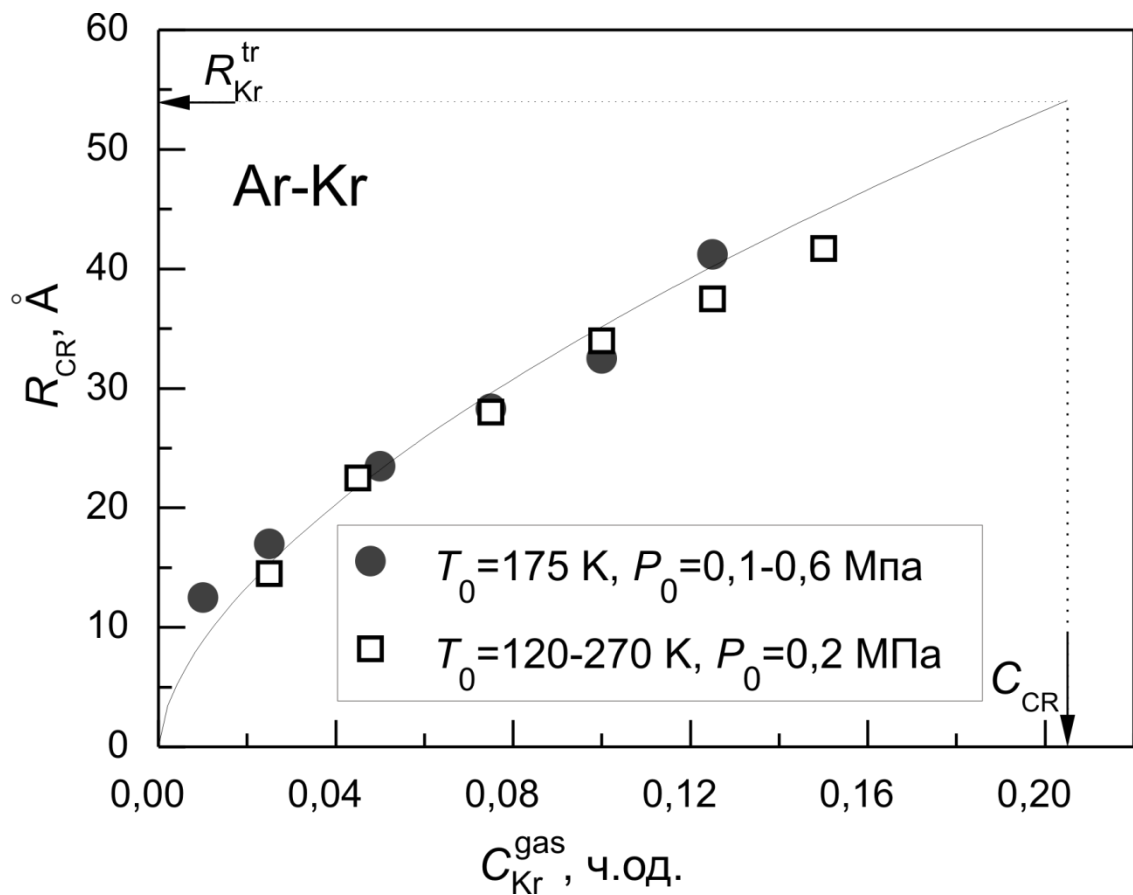


Рисунок 3.13. Залежність критичного радіуса R_{CR} кластерів Ar-Kr від концентрації C_{Kr}^{gas} при зміні їх розмірів за рахунок варіювання P_0 (●) та T_0 (□). Суцільна крива $R_{CR}(C_{Kr}^{gas})$ проведена згідно виразу (3.7) для $\mu = 140 \text{ \AA}$.

Рис. 3.13 показує, що у випадку, коли концентрація криптону в газовій суміші дорівнює критичній (тобто $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = C_{\text{CR}} = 0,205$ ч.од.), значення R_{CR} збігається з величиною радіуса однокомпонентних кластерів Kr, розрахованою за (3.4) для значень $P_0 = 0,0732$ МПа та $T_0 = 115,8$ К, що відповідають потрійній точці криптону: $R_{\text{CR}} = R_{\text{Kr}}^{\text{tr}} = 53$ Å. Звідси, використовуючи рівняння Хагени (співвідношення (1.4) і (1.5)), отримуємо можливість встановити параметр μ в (3.7) незалежним чином. Для цього необхідно представити співвідношення (3.7) у наступному вигляді:

$$R_{\text{CR}}(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}) = \left(\frac{3Aa_0^3}{16\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\Gamma_{\text{tr}}^* C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}}{10^3 C_{\text{CR}}} \right)^{\frac{\gamma}{3}}, \quad (3.8)$$

де Γ_{tr}^* – параметр Хагени в потрійній точці криптону, a_0 – параметр кристалічної ґратки чистих кластерів Kr, а $\frac{\gamma}{3}$ дає експериментально встановлене значення 0,6. В результаті вирази (3.7) і (3.8) приводять до наступного емпіричного співвідношення для визначення μ :

$$\mu = \left(\frac{3Aa_0^3}{16\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\Gamma_{\text{tr}}^*}{10^3 C_{\text{CR}}} \right)^{0,6} = \frac{R_{\text{tr}}}{C_{\text{CR}}^{0,6}}. \quad (3.9)$$

Розраховане за формулою (3.9) значення $\mu = 139$ Å добре узгоджується з експериментальним $\mu = 140$ Å. Як буде показано нижче, співвідношення (3.8) і (3.9) справедливі також для бінарних кластерів Kr-Xe і N₂-Ar, якщо параметри для криптону замінити на аналогічні для важких компонентів вказаних сумішей (Xe або Ar).

Таким чином, за результатами проведених досліджень вперше було виявлено зв'язок між вмістом компонентів в бінарних кластерах і їх середніми розмірами. Було встановлено існування розмірного порогу переходу від гомогенних кластерів до гетерогенних, нижче за який малі кластери являють собою агрегації більш важкого компоненту, а вище – в струмені формуються гетерогенні двокомпонентні кластери. Для гетерогенних кластерів було розроблено і проаналізовано аналітичне

співвідношення, що пов'язує вміст компонентів в кластерах з їх вмістом у вихідній газовій суміші і радіусом кластерів. Вигляд співвідношення (а саме відсутність у ньому термодинамічних параметрів суміші на вході сопла) свідчить про те, що формування складу бінарних кластерів погоджується з принципом «співвідносних струменів» Хагени. Використання отриманого співвідношення надає можливість керувати одночасно розміром і складом гетерогенних кластерів, і як наслідок, їх властивостями.

3.4. Коефіцієнт збагачення бінарних кластерів важким компонентом

Для кількісної оцінки збагачення гетерогенних кластерів важким компонентом зручно використовувати коефіцієнт збагачення η , який показує, у скільки разів вміст в кластерах компонента з вищою температурою потрібної точки більше його вмісту у вихідній газовій суміші. У даному підрозділі приведені експериментальні результати визначення коефіцієнта збагачення η для трьох бінарних систем, що досліджувалися: Ar-Kr, Kr-Xe та Ar-Kr. Метою було виявлення схожості та відмінностей ефекту збагачення в цих бінарних кластерах, а також перевірка застосовності виведеного співвідношення (3.6) для аналітичної оцінки їх компонентного складу.

3.4.1. Система Ar-Kr

На рис. 3.14 представлені результати вимірів коефіцієнта збагачення $\eta = C_{\text{Kr}}^{\text{cl}}/C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ бінарних кластерів Ar-Kr атомами криптону. Залежності η від радіусу кластерів R отримані при постійних значеннях $T_0 = 143$ К та $P_0 = 0,2; 0,3$ і $0,4$ МПа. Збільшення кластерних розмірів відбувалося за рахунок підвищення об'ємної частки криптону у вихідній газовій суміші $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ від 0,025 ч.од. до 0,19 ч.од.. Суцільні криві на рис. 3.14 проведені згідно з розрахованими залежностями η від R . Базовим для розрахунку був вираз (3.6), в який необхідно було підставити значення радіусу змішаного кластера

R , обчисленого за співвідношенням (3.4), і величину критичного радіусу R_{CR} переходу від чистих криптонових кластерів до гетерогенних, що визначалася за формулою (3.8). Добре узгодження розрахованих залежностей з експериментальними досягалось при значеннях параметрів: $\beta/4\pi = 210 \text{ \AA}$, $\mu = 140 \pm 5 \text{ \AA}$, $C_{CR} = 0,205$ ч.од.. Для спрощення розрахунків значення періоду ґратки бінарного кластера, a , вважалось константою, яка дорівнювала $5,51 \text{ \AA}$, що відповідає еквімолярному компонентному складу кластерів. З рис. 3.14 видно, що значення коефіцієнта η досягає максимуму при певних розмірах кластерів. Наприклад, для $P_0 = 0,2 \text{ МПа}$ максимуму $\eta \approx 9$ відповідає радіус $R = 55 \text{ \AA}$. Збільшення тиску P_0 зміщує максимум у бік більшого кластерного радіусу. При цьому максимальне значення η знижується.

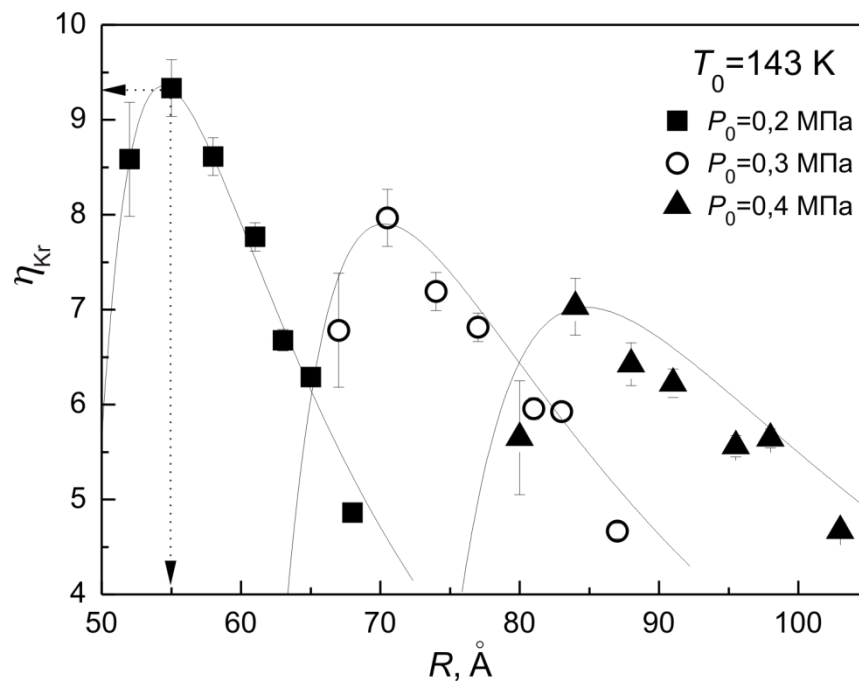


Рисунок 3.14. Залежність коефіцієнту збагачення η криптоном бінарних кластерів Ar-Kr від їх середнього радіусу R для постійних значень $T_0 = 143 \text{ К}$, $P_0 = 0,2 \text{ МПа}$ (■), $0,3 \text{ МПа}$ (○), $0,4 \text{ МПа}$ (▲), та варіюванні C_{Kr}^{gas} від 0.025 ч.од. до 0.19 ч.од.. Суцільні криві $\eta(R)$ проведені у відповідності з рівнянням (3.6). Стрілками позначено положення максимуму $\eta(R) \approx 9$ для $P_0 = 0.2 \text{ МПа}$.

Співвідношення (3.6) також можна використовувати для розрахунку коефіцієнта збагачення для газової суміші заданого складу, коли розмір кластерів визначається зміною P_0 або T_0 . Рисунок 3.15 ілюструє розмірну залежність коефіцієнта збагачення кластерів Ar-Kr для двох газових концентрацій кріптоні, 0,05 ч.од. та 0,1 ч.од.. Розміри кластерів змінювалися за рахунок варіювання сумарного тиску на вході в сопло. Для обох значень $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ спостерігається добра відповідність розрахованих кривих і експериментальних даних. З рис. 3.15 видно, що в даному випадку залежність $\eta(R)$ не має максимуму. При $R > R_{\text{CR}}$ спостерігається лише монотонне зменшення концентрації в кластерах кріптоні із зростанням R .

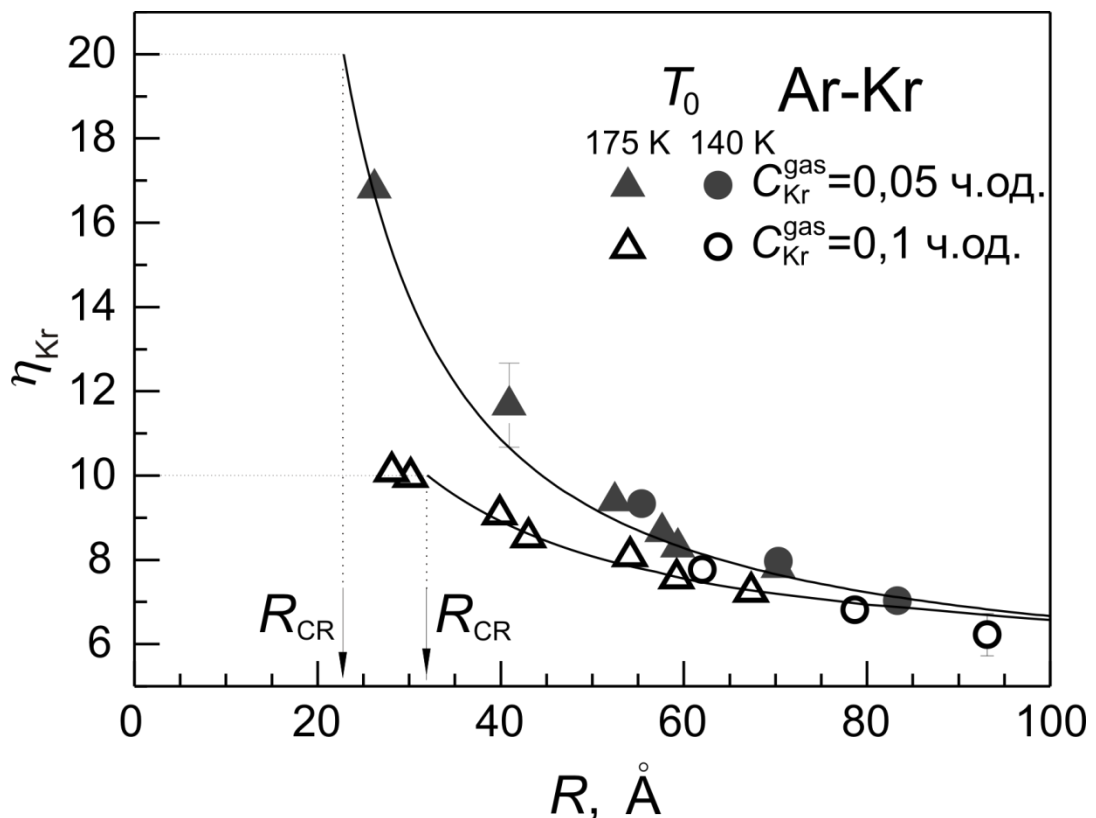


Рисунок 3.15. Коефіцієнт збагачення кріптоном змішаних кластерів Ar-Kr як функція їх радіуса для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}=0,05$ ч.од. (\bullet – $T_0 = 140$ K, \blacktriangle – $T_0 = 175$ K) і $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}=0,1$ ч.од. (\circ – $T_0 = 140$ K, \triangle – $T_0 = 175$ K). Суцільні криві розраховані згідно з співвідношенням (3.6).

Спостереження незвичайного куполоподібного вигляду залежності $\eta(R)$ при варіюванні концентрації компонентів в газовій суміші спонукало розглянути вплив такого варіювання на коефіцієнт збагачення в більш широкому інтервалі складу газової суміші. На рис. 3.16 приведені експериментально отримані значення η в залежності від вмісту криптону в газі $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$. Експерименти проводились при температурі $T_0 = 140$ К і тиску $P_0 = 0,2; 0,3$ і $0,4$ МПа. На рис. 3.16 суцільними кривими показані результати розрахунків залежності $\eta(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}})$, виконаних за допомогою співвідношень (3.4) і (3.6). Як видно із представленого рисунку, має місце добре узгодження розрахунку з експериментальними даними. Звертає на себе увагу той факт, що всі розрахункові криві перетинаються в точці $C_{\text{CR}} = 0,205$ ч.од., для якої значення коефіцієнта збагачення близьке до п'яти, тобто концентрація криптону в таких кластерах дорівнює одиниці. Як вже неодноразово згадувалося, при газових концентраціях $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} > C_{\text{CR}}$ незалежно від величин P_0 і T_0 в струмені конденсуються лише гомогенні кластери криптону.

Залежності η від $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ при різних значеннях P_0 мають максимуми поблизу $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} \approx 0,05$ ч.од.. В інтервалі тиску $P_0 = 0,2 - 0,4$ МПа коефіцієнт збагачення в максимумі змінюється від 7 до 9, що відповідає молярній частці криптону в кластерах Ag-Kr в межах 0,35–0,45 ч.од.. На рис. 3.16 показано також розраховану залежність η від $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ для великого тиску $P_0 \gg 0,4$ МПа, тобто коли розмір гетерогенного кластера стає настільки великим, що виконується умова $R \gg R_0$. В цьому випадку, згідно з (3.6), коефіцієнт збагачення вже не залежить від розміру кластерів. Як видно з рисунка, у цьому випадку максимум коефіцієнта збагачення поблизу $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} \approx 0,05$ ч.од. стає більш пологим, його значення досягає $\eta = 5$ і при подальшому збільшенні газової концентрації криптону змінюється несуттєво.

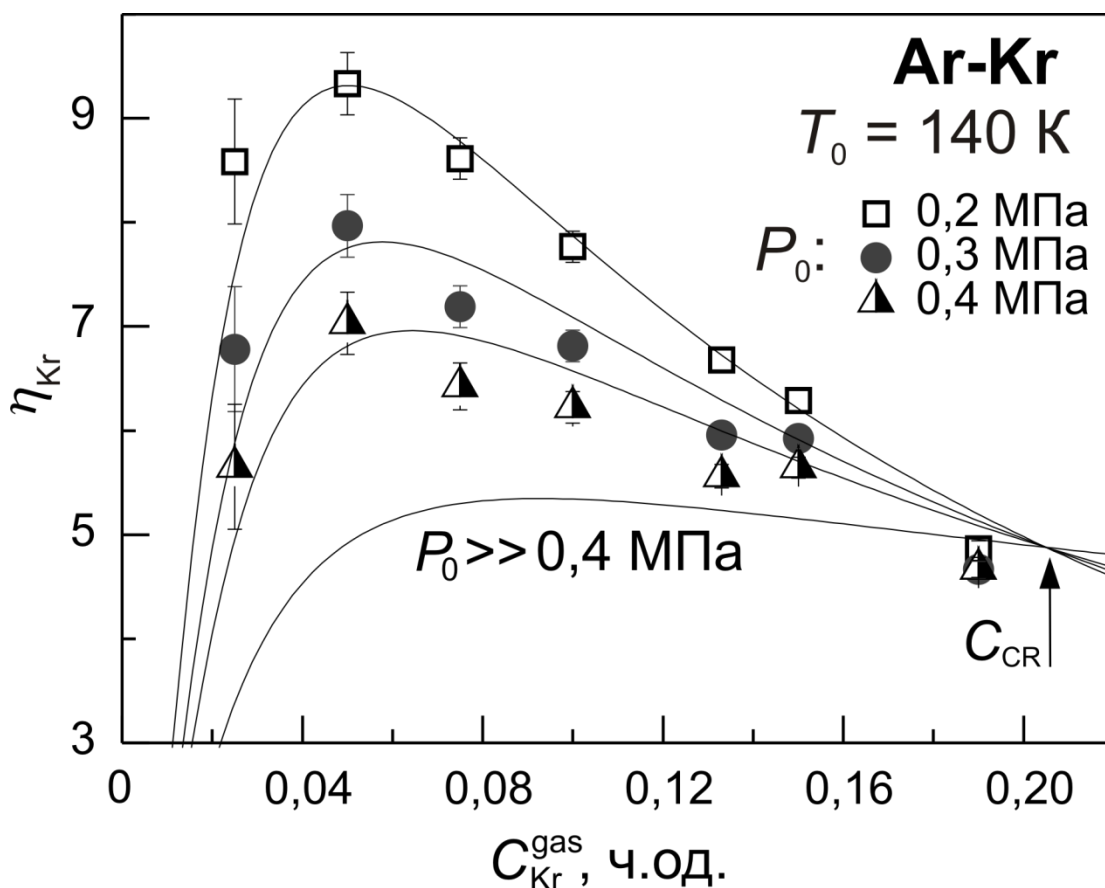


Рисунок 3.16. Залежності коефіцієнта збагачення η_{Kr} кластерів Ar-Kr від об'ємної частки криптону у вихідній газовій суміші C_{Kr}^{gas} при $T_0 = 140 \text{ K}$ та $P_0 = 0,2; 0,3$ і $0,4 \text{ МПа}$. Суцільні криві розраховані згідно із співвідношеннями (3.4) і (3.6).

3.4.2. Система Kr-Xe

Експериментальні дані і розраховані залежності $\eta = C_{Xe}^{cl}/C_{Xe}^{gas}$ від C_{Xe}^{gas} для ефекту збагачення ксеноном кластерів Kr-Xe для температури на вході в сопло $T_0 = 193 \text{ K}$ і тиску $P_0 = 0,2; 0,3$ і $0,4 \text{ МПа}$ представлені на рисунку 3.17. Значення T_0 вибиралося таким, щоб відношення T_0/T_{tr} (де T_{tr} – потрійна точка важкого компонента бінарної суміші) було таким самим, як і в експериментах з Ar-Kr кластерами, Таким чином в двох досліджуваних системах забезпечувалися однакові умови конденсації. Як і для кластерів Ar-Kr, у випадку Kr-Xe на залежностях $\eta(C_{Xe}^{gas})$ спостерігалися широкі

максимуми поблизу $C_{\text{Xe}}^{\text{gas}} = 0,05$ ч.од. із значеннями $\eta = 7-9$. Теоретичні криві, розраховані за формулою (3.6), добре описують експериментальні дані. Для їх розрахунків використовувалися значення критичної концентрації ксенону $C_{\text{CR}} = 0,2$ ч.од. і коефіцієнта $\frac{\beta}{4\pi} = 225 \text{ \AA}$, що практично збігається з відповідними параметрами для системи Ar-Kr. Суцільні криві на рис. 3.17 проведені для $\mu = 143 \pm 5 \text{ \AA}$, що добре корелює з обчисленим згідно співвідношення (3.8) значенням $\mu = 149 \text{ \AA}$. Параметр ґратки a гетерогенного кластера Kr-Xe брали рівним $5,93 \text{ \AA}$, що, як і в випадку кластерів Ar-Kr, відповідає еквімолярному вмісту компонентів. Нижня крива на рис. 3.17 демонструє ефект збагачення в кластерах великого розміру, коли виконується умова $R \gg R_0$ ($P_0 \gg 0,4$ МПа).

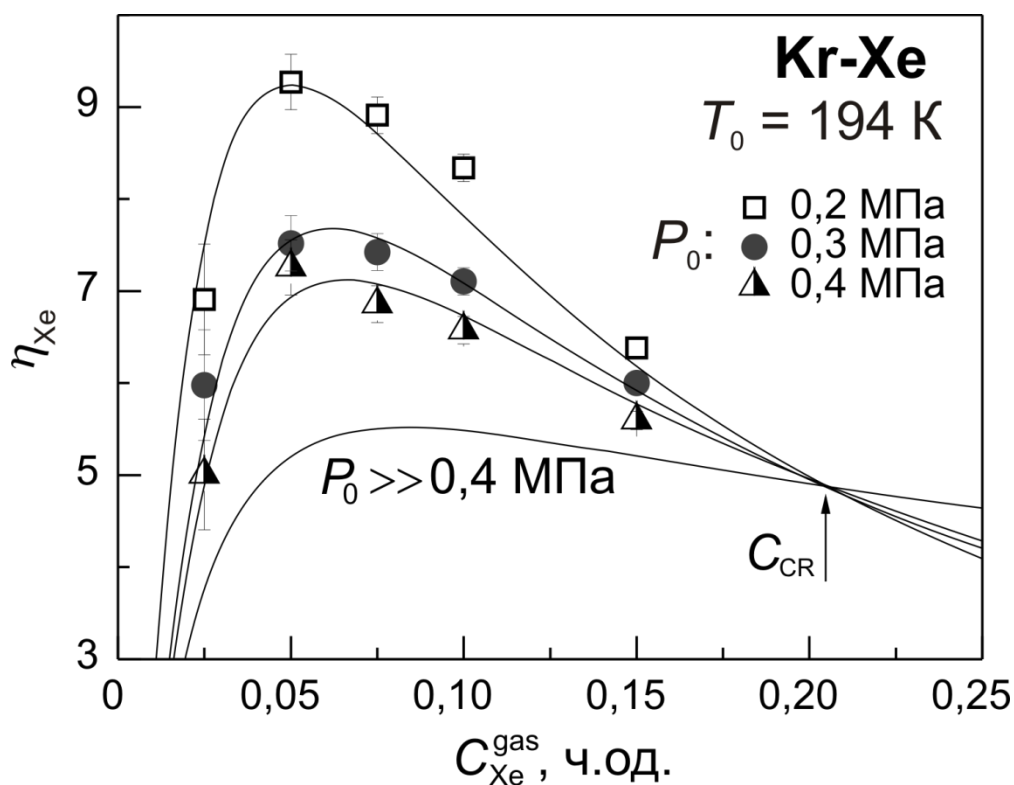


Рисунок 3.17. Залежності коефіцієнта збагачення η_{Xe} змішаних кластерів Kr-Xe від об'ємної частки ксенону в газовій суміші $C_{\text{Xe}}^{\text{gas}}$ при $T_0 = 193 \text{ K}$ та $P_0 = 0,2; 0,3$ і $0,4$ МПа. Суцільні криві розраховувались за співвідношеннями (3.4) і (3.6).

3.4.3. Система N₂-Ar

Для кількісного опису ефекту збагачення важким компонентом кластерів N₂-Ar були використані результати експериментів [82], в яких концентрація аргону в кластерах змінювалася залежно від його концентрації в вихідній газовій суміші. Експерименти виконувались при температурі суміші $T_0 = 100$ К і тиску P_0 , що змінювався від 0,15 МПа до 0,5 МПа. Як було експериментально встановлено в [82, 96], при вказаних термодинамічних параметрах вихідної газової суміші вміст аргону в кластері (C_{Ar}^{cl}) практично залежить від P_0 , а відтак, і від розміру кластерів. Тому при розрахунках компонентного складу кластерів в співвідношенні (3.6) слід покласти $R \gg R_{CR}$. Необхідно зазначити, що згідно з даними роботи [80] для кластерів N₂-Ar, незалежність C_{Ar}^{cl} від P_0 спостерігалася також при $T_0 = 300$ К і $P_0 \geq 2$ МПа. Якщо вказані значення P_0 і T_0 розмістити уздовж адіабати для аргону, то вони відповідатимуть приведеним в [82, 96] значенням P_0 і T_0 .

На рис. 3.18 представлені результати вимірів залежності C_{Ar}^{cl} від C_{Ar}^{gas} . Точка початку конденсації чистих кластерів аргону дає величину критичної газової концентрації аргону $C_{CR} = 0,75$ ч.од., яка необхідна для подальших обчислень.

Суцільною кривою на рис. 3.18 показана розрахована згідно формули (3.6) залежність концентрації аргону в кластері від його концентрації в газі для значення параметра підгонки $\frac{\beta}{4\pi} = 23$ Å і значення $\mu = 63$ Å. Множник μ обчислювався за (3.8), значення R_{CR} знаходилося за рівнянням (3.4). Параметр ґратки a дорівнював 5,51 Å, що відповідало еквімолярній концентрації компонентів в кластері. Розрахована крива добре узгоджується з експериментальними даними, у тому числі з даними роботи [80], відміченими темним кружком.

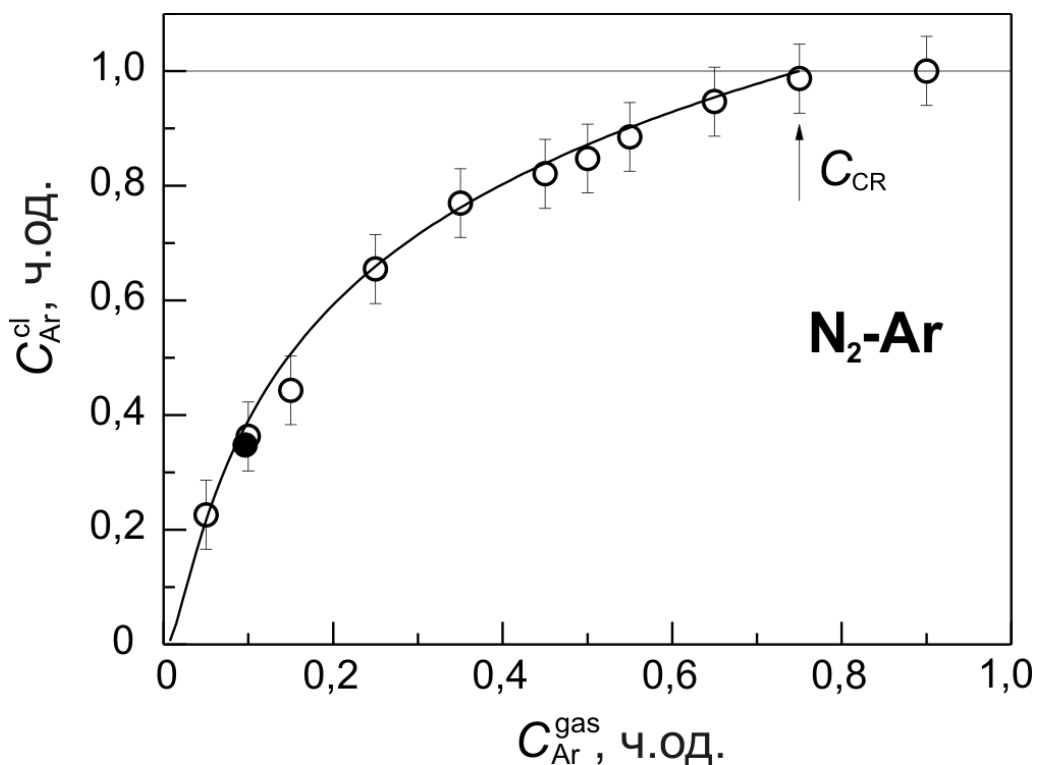


Рисунок 3.18. Залежність молярної частки аргону C_{Ar}^{cl} в змішаних кластерах N_2-Ar від його вмісту у вихідній газовій суміші C_{Ar}^{gas} при $T_0=100$ К і $P_0 > 0,15$ МПа. Експериментальні дані взяті з робіт [82] (○) та [80] (●). Стрілкою відзначено положення C_{CR} (початок конденсації чистого Ar).

На рисунку 3.19 представлені виміряні і розраховані за (3.6) значення коефіцієнта збагачення кластерів аргонном як функція C_{Ar}^{gas} . Нижня крива, розрахована для $R \gg R_{CR}$, тобто для випадку, коли C_{Ar}^{cl} не залежить від R . Як видно з рис., результати розрахунку добре узгоджуються з експериментальними даними. Верхня крива показує теоретичну залежність $\eta(C_{Ar}^{gas})$ для $T_0=100$ К і $P_0=0,05$ МПа, коли C_{Ar}^{cl} залежить від R . Для обох кривих значення параметрів μ та $\frac{\beta}{4\pi}$ були однаковими. Як і в випадку кластерів Ar-Kr та Kr-Xe, збагачення кластерів N_2-Ar має чітко виражений максимум поблизу $C_{Ar}^{gas} = 0,05$ ч.од..

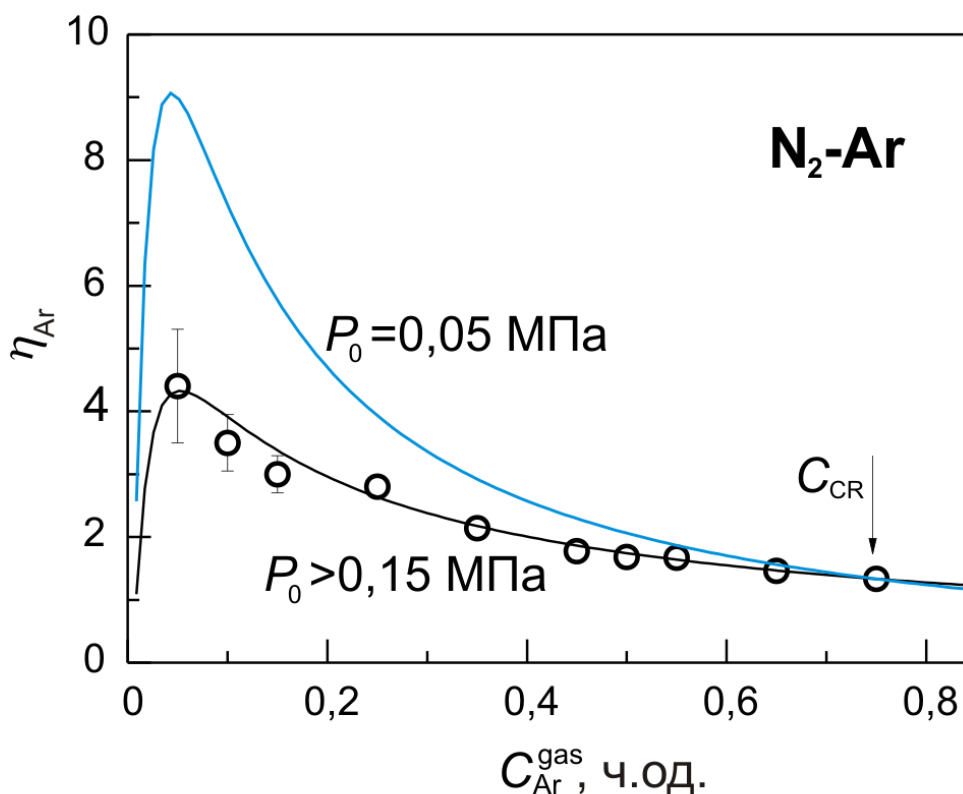


Рисунок 3.19. Коефіцієнт збагачення аргоном η_{Ar} змішаних N_2 - Ar кластерів як функція $C_{\text{Ar}}^{\text{gas}}$ для $T_0 = 100$ К. Суцільні криві розраховані згідно рівнянь (3.4) та (3.6).

Таким чином, в гетерогенних кластерах Ar-Kr , Kr-Xe та $\text{N}_2\text{-Ar}$ було досліджено ефект збагачення їх складу важким компонентом, коли його вміст в кластерах перевищує у декілька разів вміст у вихідній газовій суміші. Встановлено, що залежність коефіцієнта збагачення від вихідного складу газової суміші має складний куполоподібний вигляд, максимум збагачення для трьох бінарних систем, що досліджувалися, спостерігається при концентрації важкого компонента близько 0,05 ч.од. Причина стрімкого падіння коефіцієнту збагачення при концентрації важкого компонента менше 0,05 ч.од. полягає в тому, що при малому вмісті атомів важкої складової в газовій суміші вірогідність їх взаємних зіткнень значно знижується. В результаті цього є досить незначною можливість формування наночасток важкого компоненту, які могли би виступати як центри гетерогенної кластеризації більш легкої складової. Як наслідок, збагачення кластерів

знижується, а при концентраціях важкого компонента в газі $< 0,01$ ч.од. навіть припиняється [96].

3.5. Аналітичний метод визначення компонентного складу бінарних кластерів

Приведені вище порівняння експериментальних даних з розрахунковими залежностями показують, що для аналітичної кількісної оцінки компонентного складу вільних кластерів бінарних систем з необмеженою розчинністю компонентів необхідно знати три параметри, що характеризують дану бінарну систему:

- критичний вміст важкого компонента у вихідній газовій суміші C_{CR} ;
- множник μ , за допомогою якого для заданого складу суміші визначається величина критичного радіусу кластера R_{CR} ;
- коефіцієнт пропорційності $\frac{\beta}{4\pi}$.

Параметри C_{CR} , μ та $\frac{\beta}{4\pi}$ є константами, що не залежать від вихідних умов газової суміші. Перші дві задають граничні умови переходу від конденсації гетерогенних кластерів до конденсації гомогенних кластерів компонента з вищою температурою плавлення. Коефіцієнт $\frac{\beta}{4\pi}$, у свою чергу, визначає міру збагачення кластерів: чим він більший, тим сильніше склад кластерів відрізняється від складу вихідної газової суміші.

На рисунку 3.20 показано взаємозв'язок множника μ з критичною концентрацією важкого компонента C_{CR} (○) і коефіцієнтом $\frac{\beta}{4\pi}$ (■) для бінарних систем Ar-Kr, Kr-Xe і N₂-Ar. З рис. 3.20 видно, що як залежність $\mu(C_{CR})$, так і залежність $\mu(\beta)$, ймовірно мають лінійний вигляд.

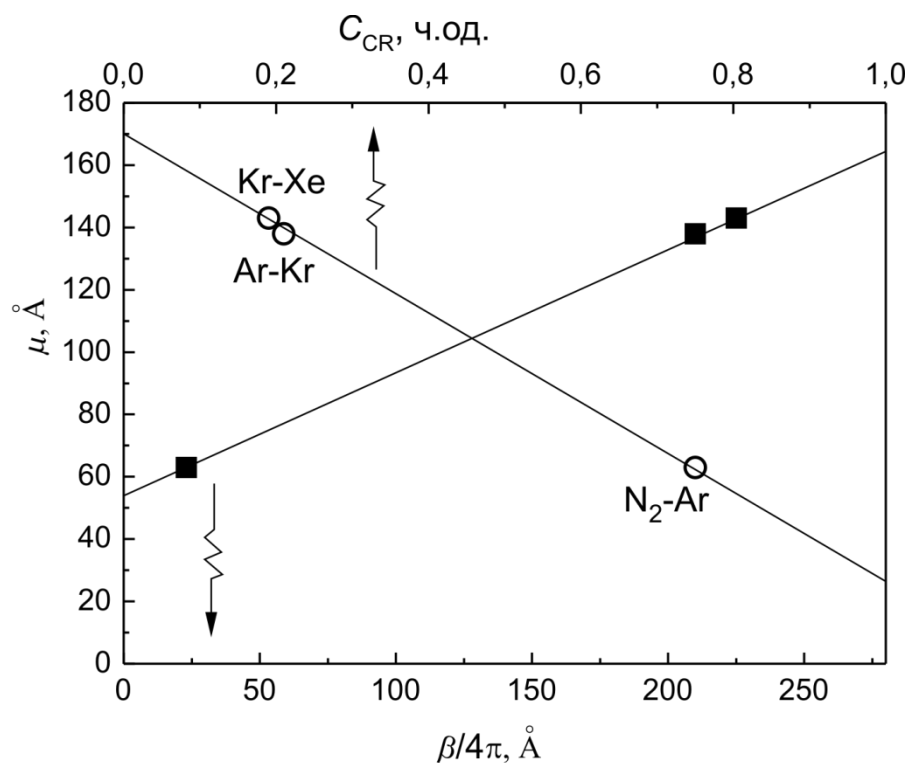


Рисунок 3.20. Залежності множника μ в співвідношенні (3.7) від критичної концентрації важкого компонента C_{CR} (\circ) та коефіцієнта $\beta/4\pi$ (\blacksquare) для бінарних систем Ar-Kr, Kr-Xe і N₂-Ar.

Такий результат може значно спростити процедуру аналітичної оцінки компонентного складу бінарних кластерів. Достатньо експериментально визначити або узяти з літератури лише якийсь один параметр (C_{CR} або μ або $\beta/4\pi$), а потім за допомогою рис. 3.20 з ймовірно досить великою похибкою оцінити значення двох невідомих параметрів.

Проведені виміри також дозволяють представити загальний вигляд діаграми для бінарних ван-дер-ваальсових кластерів з необмеженою розчинністю компонентів, що показує, за яких умов в бінарному струмені замість гетерогенних кластерів конденсуються однокомпонентні кластери важкого компонента. Діаграма в координатах радіус кластера від вихідного вмісту важкого компонента в газовій суміші приведена на рисунку 3.21.

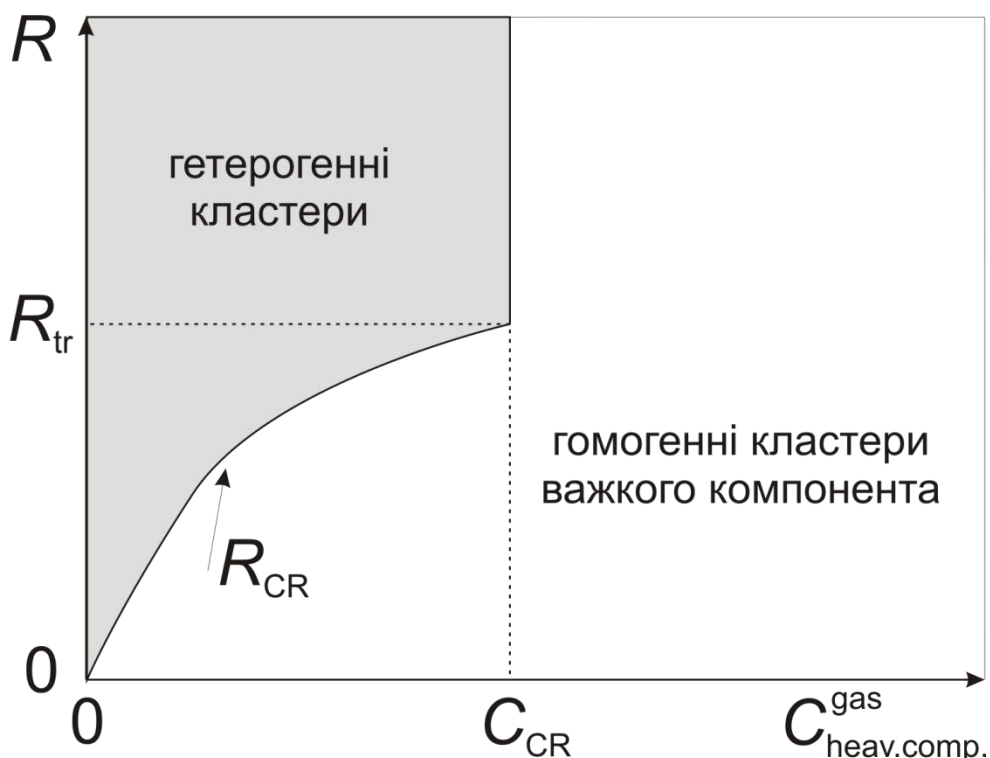


Рисунок 3.21. Діаграма в координатах радіус кластера R від концентрації важкого компонента в газовій суміші $C_{\text{heav.comp.}}^{\text{gas}}$ для бінарних ван-дер-ваальсових кластерів. Гетерогенні кластери – затемнена ділянка, незатемнена ділянка – гомогенні кластери важкого компонента.

Затемнена ділянка на рис. 3.21 позначає умови формування гетерогенних кластерів, що характеризуються ефектом збагачення. Незатемнений простір відноситься до області формування гомогенних кластерів важкого компонента. Гострий злам межі знаходиться в точці ($C_{\text{heav.comp.}}^{\text{gas}} = C_{\text{CR}}, R_{\text{CR}} = R_{\text{tr}}$). Межа нижче C_{CR} визначається критичним радіусом початку формування бінарних кластерів. Такий вигляд фазової діаграми є загальним і для інших бінарних кластерів з необмеженою розчинністю компонентів, наприклад для Ne-Ar, CD₄-Kr, N₂-O₂, Ar-O₂, Kr-N₂, CH₄-CD₄. В разі бінарних кластерів з обмеженою розчинністю компонентів (H₂-Ar, Xe-CO₂, Ar-Xe) такий вигляд діаграми, ймовірно, є справедливим в тому концентраційному діапазоні, в якому утворюються тверді розчини.

3.6. Висновки до розділу 3

Проведені детальні електронографічні дослідження розмірів і компонентного складу вільних від підкладки бінарних кластерів, що формувалися у надзвукових струменях газових сумішей Ar-Kr, Kr-Xe та N₂-Ar, У підсумку були отримані наступні основні результати.

1. Вперше досліджена залежність вмісту компонентів в бінарних кластерах Ar-Kr, Kr-Xe від їх концентрації у початковій газовій суміші, а також від термодинамічних параметрів суміші на вході в надзвукове сопло. Встановлено, що концентрація в кластерах компонента із більшою енергією міжчасткового зв'язку зменшується зі збільшенням сумарного тиску та зниженням температури суміші на вході в сопло. Визначені значення граничних газових концентрацій компонентів, вище за які в струмені формуються лише гомогенні кластери важкого компонента. Запропонована методика знаходження умов формування гомогенних і гетерогенних кластерів залежно від температури, тиску і компонентного складу газових сумішей.

2. В гетерогенних кластерах Ar-Kr, Kr-Xe та N₂-Ar досліджено ефект збагачення їх складу важким компонентом, коли його вміст в кластерах перевищує у декілька разів вміст у вихідній газовій суміші. Залежність коефіцієнта збагачення від вихідного складу газової суміші має складний куполоподібний вигляд, максимум збагачення для трьох бінарних систем, що досліджувалися, спостерігається при концентрації важкого компонента близько 0,05 ч.од..

3. Визначені діагностичні характеристики бінарних кластерних пучків Ar-Kr, які встановлюють залежність середнього розміру кластерів від тиску, температури і концентраційного складу газової суміші на вході в сопло. Показано, що розроблена Хагеною для однокомпонентних струменів модель «співвідносних струменів» є справедливою і для бінарних кластерних пучків. Запропоновано і проаналізовано модифіковане співвідношення Хагени, що

дозволяє розрахунковим методом визначати розміри бінарних кластерів атомарних і молекулярних газів, що створюють тверді розчини заміщення.

4. Вперше встановлено взаємозв'язок між вмістом компонентів в бінарних кластерах і їх розмірами. Виявлений розмірний поріг переходу від гомогенних кластерів до гетерогенних, нижче за який малі кластери являють собою агрегації більш важкого компоненту, а вище – в струмені формуються гетерогенні двокомпонентні кластери. Досліджена залежність критичного радіусу кластерів від компонентного складу початкової газової суміші.

5. Для гетерогенних кластерів встановлено і проаналізовано аналітичне співвідношення, що пов'язує вміст компонентів в кластерах з їх концентрацією у вихідній газовій суміші і радіусом кластерів, та свідчить про те, що модель «співвідносних струменів» поширюється на склад бінарних кластерів. Представлений вираз враховує наявність критичного розміру кластерів і граничної газової концентрації компонентів, а також містить константу, що характеризує дану бінарну систему і визначає міру збагачення кластерів важким компонентом.

6. На основі знайдених граничних умов і аналітично встановлених співвідношень представлена діаграма, що відображає області формування гомогенних і гетерогенних кластерів в координатах розміру кластерів від вмісту компонентів у вихідній газовій суміші. Такий вигляд діаграми є загальним для вільних бінарних ван-дер-ваальсових кластерів з необмеженою розчинністю компонентів.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНИЙ ГЦК-ГЦП ПЕРЕХІД В ГЕТЕРОГЕННИХ КЛАСТЕРАХ Ar-Kr

Інтерес до дослідження структурних перетворень в нанокластерах, зокрема, викликаний необхідністю отримання відповіді на питання, яким чином відбувається трансформація некристалічної будови малих ікосаедричних агрегацій та формується структура масивних твердих тіл. В той же час навіть великі кластери розмірами в десятки і сотні тисяч атомів мають відмінну від твердотільного стану структуру внаслідок значного внеску поверхневої енергії у їхню загальну енергію. Одним з найбільш інтригуючих ефектів, виявлених у вільних кластерах інертних газів і не властивих масивним криокристалам, є реалізація стійкої ГЦП будови в кластерах великих розмірів ($\bar{N} > 10^4$ ат./кл.). Припущення про присутність у великих кластерах аргону поряд з ГЦК фазою малих хаотично орієнтованих областей з ГЦП структурою вперше було зроблено за результатами моделювання дифракційних картин в роботі [100]. Пізніше це припущення було підтверджене експериментально електроннографічним методом в дослідженнях [46], а потім в роботі [47] було простежено перехід від ГЦК до змішаного ГЦК-ГЦП впорядкування при збільшенні розміру для вільних кластерів Ar.

Однак до початку виконання даної дисертаційної роботи механізм появи ГЦП будови в вільних кластерах інертних газів залишався не до кінця з'ясованим. В масивних зразках ГЦК-ГЦП перехід спостерігається в умовах надвисокого тиску в [56, 57, 58] і має мартенситний характер, тобто трансформація відбувається завдяки колективному зсуву атомів щільно пакованої площини з ГЦК положень в ГПУ місця. Проте для такого зсуву необхідно подолати високий бар'єр ентальпії. Згідно розрахунків роботи [101] для кластеру Ar розміром $\bar{N} = 8\ 000$ ат./кл. цей бар'єр становить 578 ± 50 ккал./моль, що на декілька порядків вище енергії теплових коливань

атомів такого кластеру при звичайному тиску та температурі $T = 40$ К ($kT = 0,0795$ ккал./моль.). В той же час в кластерах Ar, що формувалися в надплинному гелію [48], ГЦК-ГЦП трансформація була змодельована через появу проміжної орторомбічної фази. Такий механізм також не підходить для пояснення процесу формування ГЦП фази при генерації кластерів у надзвуковому струмені, адже в останньому випадку ніякої проміжної фази не спостерігається.

Специфіка замерзання нанокрапель у надзвукових струменях спонукає на пошук механізму структурного ГЦК-ГЦП переходу, відмінного від вищенаведених. Дослідження ван де Вааля [100] показали, що формуванню гексагональної структури передують поява в кластері областей хаотичного розташування щільно пакованих шарів атомів. Про це свідчили також дані щодо густини ДП, згідно з якими в ГЦК кластерах розміром менше $\bar{N} < 2 \cdot 10^4$ ат./кл. густина ДП деформаційного типу значно перевищує значення, характерне для масивних зразків, і складає $\alpha \approx 0,05$. На основі цих даних авторами роботи [47] зроблено припущення, що саме ДП виступають зародками нової ГЦП фази. Дане припущення є цілком розумним, проте потребує експериментального підтвердження. Також не до кінця зрозумілими є причини виявленого в роботі [47] припинення росту ГЦП фази в великих ($\bar{N} > 52 \cdot 10^4$ ат./кл.) двофазних кластерах Ar.

Не менш цікавим і гідним вивчення питанням є вплив домішок на структурні перетворення в кластерах, у тому числі і на ГЦК-ГЦП перехід. Дослідження масивних кріоцисталів [66, 102, 103] показали, що домішки N_2 , O_2 і CO до інертного газу можуть стабілізувати ГЦП фазу. Можливим поясненням такого ефекту може бути те, що домішкові молекули, що займали місце на ступенях росту кристала, завдяки своїм розмірам і формі блокували ГЦК-місця для наступних атомів інертних газів і таким чином створювали умови для появи ГЦП пакування [49]. Щодо кластерів, то до початку даної роботи в літературі були відомості лише про структурні ГЦК-ГЦП перетворення в великих (10^4 – 10^5 ат./кл.) кластерах N_2 -Ar [82]. В той же

час інформація про конкуренцію ГЦК і ГЦП фаз в гетерогенних кластерах типу інертний газ – інертний газ була практично відсутня.

Метою даної частини дисертаційних досліджень було порівняння процесів зародження і зростання ГЦП фази в однокомпонентних Ar, Kr і бінарних кластерах Ar-Kr. Середні характеристичні лінійні розміри кластерів варіювалися в межах $\delta \approx 50\text{--}200 \text{ \AA}$ ($\bar{N} \approx 2 \cdot 10^3\text{--}1 \cdot 10^5$ ат./кл.) за допомогою зміни температури T_0 і тиску P_0 в інтервалах від 175 К до 125 К та від 0,1 МПа до 0,8 МПа відповідно. Молярні частки компонентів в гетерогенних кластерах Ar-Kr в усьому досліджуваному інтервалі розмірів склали $0,5 \pm 0,15$ ч.од.. Еквімолярність компонентного складу досягалася за рахунок варіювання складу вихідної газової суміші, її температури і тиску на вході в сопло згідно зі встановленим в розділі 3 даної дисертації співвідношенням (3.6). В результаті були отримані відомості відносно розмірного порогу зародження ГЦП фази і подальшого зростання її об'єму, як в гомогенних кластерах Ar, Kr, так і в гетерогенних кластерах Ar-Kr [104]. Крім того, для встановлення механізму формування ГЦП фази було проведено дослідження залежності кількості дефектів пакування (ДП) в кластерах від їх розмірів.

4.1. Розмірна залежність ГЦК-ГЦП перетворення в гомо- і гетерогенних кластерах

Трансформація ГЦК структури в ГЦК+ГЦП при збільшенні розміру гетерогенних кластерів Ar-Kr і гомогенних кластерів Ar, Kr була простежена за допомогою методу структурної електронографії. На рис. 4.1 представлені отримані дифракційні картини від кластерів Ar-Kr еквімолярного складу з середніми лінійними характеристичними розмірами 80 \AA (нижня дифрактограма, $\bar{N} \approx 6\,400$ ат./кл.) і 170 \AA (верхня дифрактограма, $\bar{N} \approx 60\,000$ ат./кл.). Відтворюваність результатів експерименту підтверджувалась варіюванням часу експозиції від декількох секунд до однієї хвилини для кожного набору параметрів газу/суміші на вході в сопло.

Єдиною зміною на електронограмах при цьому була зміна абсолютних інтенсивностей дифракційних максимумів, в той час як їх положення і відносна інтенсивність залишалися незмінними. Розшифровка дифракційних картин показала, що у всьому досліджуваному інтервалі розмірів в бінарних кластерах Ar-Kr відбувається формування твердих розчинів заміщення. У випадку $\delta = 80 \text{ \AA}$ структура кластерів відповідає ГЦК гратці з дефектами пакування. Про присутність значної кількості ДУ свідчить поганий розділ ГЦК максимумів (111) і (200). Збільшення розмірів кластерів призводить до появи на дифрактограмах нових дифракційних ліній та зміни форми і відносної інтенсивності існуючих. З рис. 4.1 видно, що на дифрактограмі від кластерів з $\delta = 170 \text{ \AA}$ поряд з ГЦК рефlekсами присутні не співпадаючі з ними рефлекси ГЦП фази (100) (101) (103). Така картина свідчить про співіснування в кластерах двох фаз – ГЦК і ГЦП.

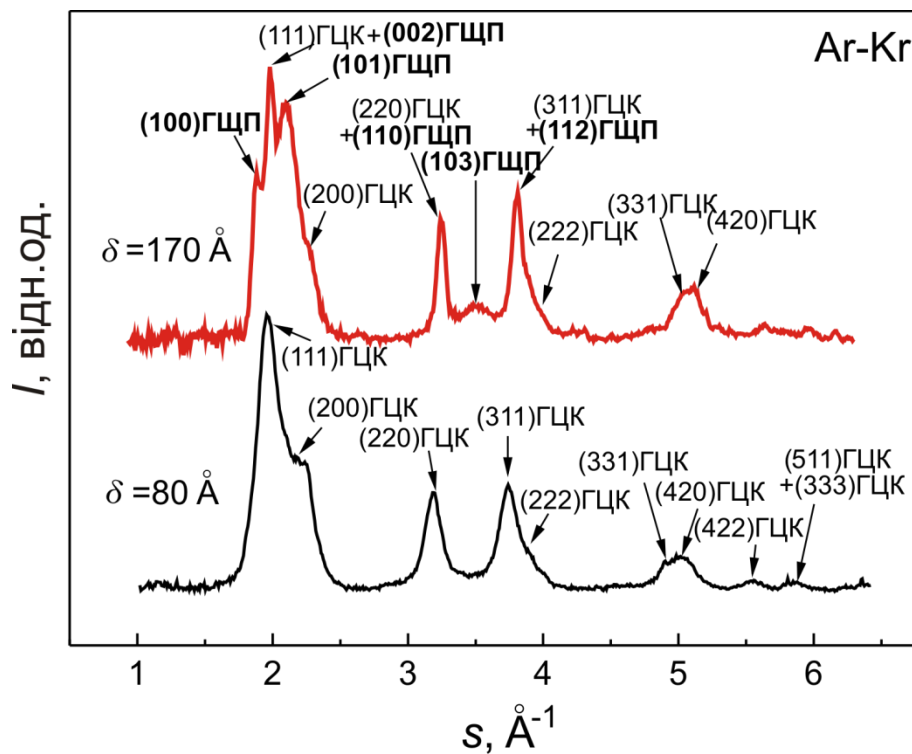


Рисунок 4.1. Дифрактограми від змішаних кластерів Ar-Kr із середніми лінійними розмірами $\delta = 80 \text{ \AA}$ (нижня крива) і 170 \AA (верхня крива). s – вектор дифракції.

Відзначимо, що зафіксований незначний зсув ГЦК максимумів при переході від $\delta = 80 \text{ \AA}$ до 170 \AA , що спостерігається на рис. 4.1, пов'язаний з відмінністю параметрів ГЦК ґратки, що обумовлено зменшенням вмісту криптону в цій фазі при збільшенні розмірів кластерів (з 0,64 ч.од. для $\delta = 80 \text{ \AA}$ до 0,43 ч.од. для $\delta = 170 \text{ \AA}$).

З метою кількісного аналізу процесу ГЦК-ГЦП переходу як функції розміру кластерів, було простежено зміну об'ємів ГЦК і ГЦП фаз із збільшенням δ . Для цього з дифрактограм від кластерів різного розміру визначалися відношення інтегральної інтенсивності ГЦП максимуму (101) до ГЦК (200), $I_{(101)}/I_{(200)}$. З цих даних за допомогою теоретичного співвідношення для інтенсивності дифрагованих електронів (2.11) розраховувалося відношення об'єму ГЦП до об'єму ГЦК фази, $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$. Вказана процедура була виконана як для гомогенних кластерів Ag та Kr, так і для гетерогенних кластерів Ar-Kr. Результати розрахунків з експериментальних даних залежності відношення $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$ для кластерів Ag, Kr та Ar-Kr від їх розмірів представлені на рисунку 4.2. З приведеного графіку видно, що в малих однокомпонентних і бінарних кластерах ($\delta \leq 80 \text{ \AA}$) реалізується лише ГЦК структура (значення $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}} = 0$). З подальшим збільшенням розмірів кластерів виявляються слабкі сліди ГЦП структури. Важливим результатом є той факт, що розмірний поріг виникнення ГЦП фази для чистих і змішаних кластерів виявився однаковим та дорівнює $\delta \approx 95 \text{ \AA}$ ($\bar{N} \approx 11\,000$ ат./кл.). Збільшення розміру кластерів вище за порогове значення супроводжується швидким зростанням інтенсивності ГЦП максимумів, а, відтак, і відношення $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$. При цьому у бінарних кластерах швидкість росту ГЦП фази виявилася значно вищою, ніж в однокомпонентних. Проте повного структурного перетворення ГЦК в ГЦП не спостерігається. З подальшим збільшенням розмірів кластерів відбувається істотне уповільнення швидкості накопичення в них гексагональної фази. І якщо в випадку гетерогенних кластерів Ar-Kr відношення $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$ навіть в найбільш великих досліджуваних агрегаціях,

повільно, але зростає, то в гомогенних кластерах Ar і Kr, починаючи з $\delta \approx 150 \text{ \AA}$ ($\bar{N} \approx 43\,000$ ат./кл.), значення $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$ практично не змінюється. Зупинка росту та навіть слабке зменшення відносної інтенсивності ГЦП максимумів у великих ($\bar{N} > 5 \cdot 10^4$ ат./кл.) кластерах аргону спостерігалось також в роботі [47]. Автори пояснювали цей ефект прискоренням темпу зростання ГЦК фази за рахунок двійникових границь, що перетинаються і створюють на поверхні кластеру незаростаючі атомні ступені. Як було теоретично показано в роботі [42], на такі ступені в подальшому відбувається конденсація нових атомів, що призводить до формування бездефектної ГЦК структури.

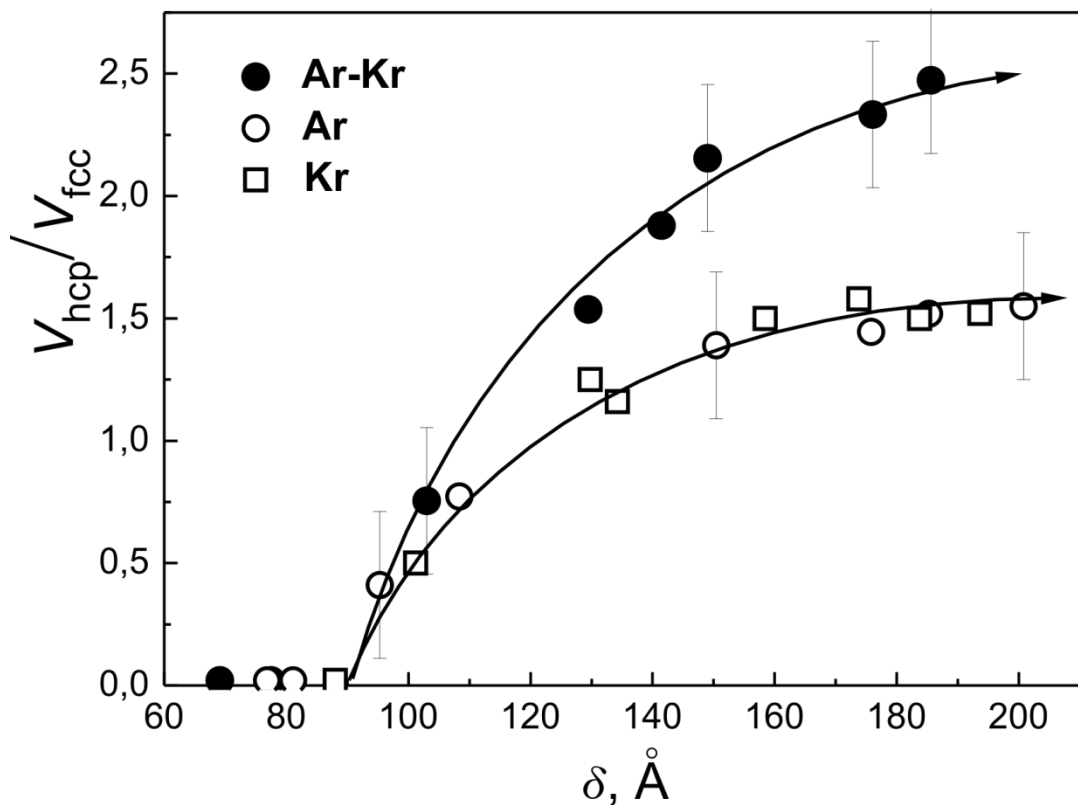


Рисунок 4.2. Залежність відношення об'єму ГЦП фази до об'єму ГЦК фази, $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$, від середнього лінійного розміру δ однокомпонентних Ar (□), Kr (○) та бінарних Ar-Kr (●) кластерів.

Таким чином, в представлених в цьому підрозділі дослідженнях вперше виявлено, що пороговий розмір зародження ГЦП фази в гомогенних і гетерогенних кластерах має однакову величину і складає $\delta \approx 90 \text{ \AA}$ ($\bar{N} \approx 1.1 \cdot 10^4$ ат./кл.). По мірі зростання кластерів відносний вміст ГЦП фази в них істотно збільшується і досягає максимуму при $\delta \approx 150\text{--}160 \text{ \AA}$, ($\bar{N} \approx 4.3 \cdot 10^4$ ат./кл.) після чого подальше збільшення розміру кластерів майже не впливає на відносну кількість ГЦП фази, і кластери навіть найбільшого з досліджуваних розмірів ($\delta \approx 200 \text{ \AA}$, $\bar{N} \approx 1 \cdot 10^5$ ат./кл.) мають двофазну ГЦК-ГЦП структуру. Важливим новим результатом також є те, що для двофазних кластерів однакового розміру вміст ГЦП фази в гетерогенних кластерах значно перевищує її кількість в гомогенних.

4.2. Кількість дефектів пакування в кластерах при ГЦК-ГЦП перетворенні

Для пояснення отриманих даних про розмірну залежність ГЦК-ГЦП переходу в кластерах і, як результат, для розкриття механізму утворення ГЦП фази, була виміряна густина дефектів пакування деформаційного типу α у ГЦК ґратці. Значення α розраховувалися по зміщенням дифракційних ГЦК максимумів відносно їх положень в бездефектному кристалі за методикою, представленою в розділі 2. Варто відзначити, що густина ДП в ГЦК-кластерах Ag, Kг і Хе з розмірами до $\delta \leq 110 \text{ \AA}$ була раніше визначена в роботі [44]. У нашому дослідженні розмірний діапазон визначення α був розширений у бік великих двофазних ГЦК-ГЦП кластерів із значеннями δ аж до 200 \AA . Для гетерогенних кластерів Ag-Kг густина ДП взагалі була визначена вперше. Проведені дослідження показали, що в діапазоні розглянутих розмірів густина ДП в гетерогенних кластерах має такі ж значення, що і в гомогенних. При цьому в малих кластерах ($\delta \approx 60 \text{ \AA}$) значення α складає приблизно 0,05, що більш ніж на порядок перевищує густину ДП в масивних зразках. Проте зі збільшенням розмірів кластерів

спостерігалось неухильне зменшення густини ДП, і в кластерах розміром $\delta \geq 150 \text{ \AA}$ значення α практично дорівнювало нулю.

Визначивши α , а також знаючи розмір кластера, за допомогою співвідношення (2.9) можна встановити середню кількість ДП в одному кластері, або іншими словами, кількість дефектних щільно пакованих площин n_{sf} в ньому. Раніше вже наголошувалося, що області кристалічної ґратки поблизу дефектної площини являють собою тонкі прошарки гексагонального пакування в ГЦК матриці. Перетинання таких прошарків можуть виступати зародками ГЦП фази, як, наприклад, у випадку мартенситних ГЦК-ГЦП перетворень у металевих сплавах на основі Co і Fe [105]. На рисунку 4.3 для гомогенних Ar і гетерогенних Ar-Kr кластерів показана зміна n_{sf} при збільшенні їх середніх лінійних розмірів. Як видно з рисунку, в обох випадках залежність n_{sf} від δ можна описати однією кривою (крива I). Якщо при цьому порівняти дані рис. 4.3 і рис. 4.2, то легко виявити чітку кореляцію залежностей n_{sf} та V_{hcp}/V_{fcc} від розміру кластерів. Дійсно, в області невеликих ГЦК кластерів ($\delta \leq 90 \text{ \AA}$), коли відношення об'ємів фаз V_{hcp}/V_{fcc} дорівнює нулю, кількість дефектних площин також не змінюється. Значення n_{sf} в цьому випадку максимальне і дорівнює чотирьом ($n_{sf}^{max} = 4$), що збігається з даними роботи [44] для малих ГЦК агрегацій. При збільшенні розміру кластерів ($\delta > 90 \text{ \AA}$) поява і зростання гексагональної фази супроводжується безперервним зменшенням кількості ДП. Нарешті, коли лінійний характеристичний розмір кластерів досягає 150 \AA , зростання відношення V_{hcp}/V_{fcc} практично припиняється, а кількість дефектних площин n_{sf} фактично дорівнює нулю. Необхідно зазначити, що величина n_{sf} вказує на число ДП, які залишаються в ГЦК ґратці після утворення в кластері ГЦП структури, а тому різниця $n_{sf}^{max} - n_{sf}$ відповідає числу зародків, що взяли участь у формуванні ГЦП фази. Кількість таких зародків збільшується із зростанням розміру кластерів (штрихова крива II на рис. 4.3), а залежності $n_{sf}^{max} - n_{sf}$ і V_{hcp}/V_{fcc} від δ мають ідентичний характер як для гомо-, так і для гетерогенних кластерів.

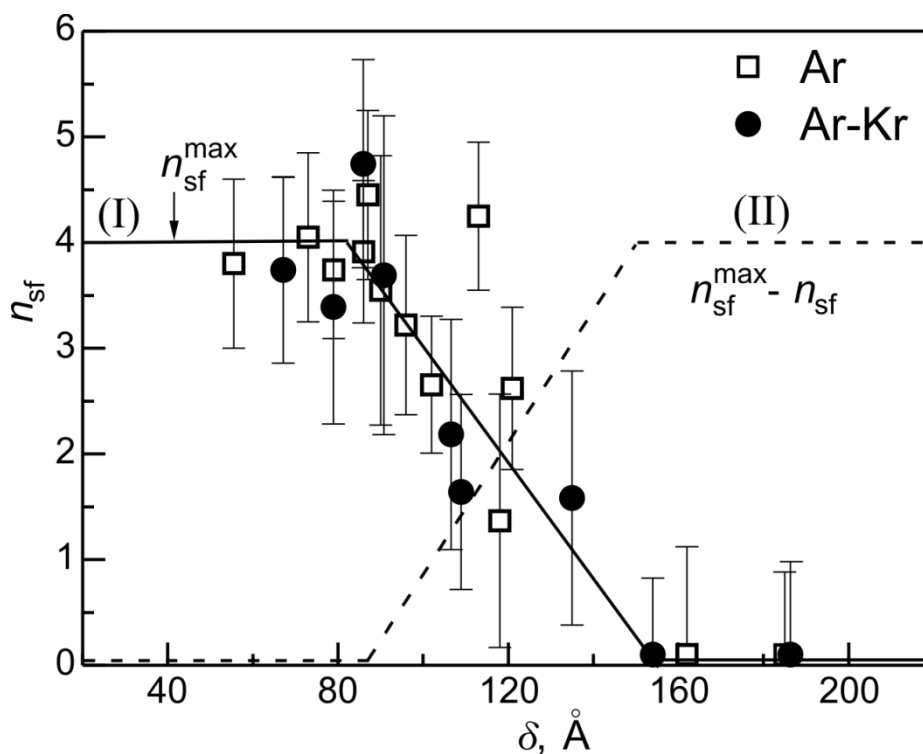


Рисунок 4.3. Кількість «дефектних» площин, n_{sf} , в ГЦК гратці кластерів Ar (\square) і Ar-Kr (\bullet) як функція їх лінійного розміру δ (крива I). Штрихова крива (II) показує кількість «дефектних» площин, що прийняли участь в утворенні ГЦП фази, $n_{sf}^{\max} - n_{sf}$.

Таким чином, проведені виміри густини ДП деформаційного типу α в гетерогенних Ar-Kr і гомогенних Ar кластерах дозволили отримати ряд нових важливих результатів. Було встановлено взаємозв'язок між зародженням і подальшим зростанням ГЦП фази, і зменшенням кількості «дефектних» щільно пакованих площин в ГЦК матриці. Значення густини ДП α , яке в однофазних ГЦК кластерах більш ніж на порядок більше, ніж в масивних зразках, починає стрімко знижуватися, коли розмір кластеру досягає $\delta > 90$ Å і починає формуватися нова гексагональна фаза. Повна відсутність ДП деформаційного типу досягається в великих двофазних ГЦК-ГЦП кластерах розміром 150 Å, після чого припиняється зростання відносного вмісту ГЦП фази.

4.3. Механізм формування двофазної ГЦК-ГЦП структури в вільних кластерах інертних газів

Аналіз представлених в попередніх підрозділах експериментальних результатів дозволяє зробити ґрунтовні припущення щодо механізму ГЦК-ГЦП перетворення в вільних від підкладки гомо- і гетерогенних кластерах інертних газів. Характер залежності кількості ДП від розміру кластерів і її кореляція з кількісним фазовим складом кластерів є беззаперечним експериментальним підтвердженням правильності припущення авторів роботи [47], що саме ДП виступають зародками нової ГЦП фази. Поступове зникнення ДП в ГЦК матриці з ростом вмісту ГЦП фази дає підстави говорити, що формування гексагональної структури починається не в рідких краплях (як припускалось в роботі [46]), а у вже затверділих кластерах, тобто є наслідком розмірного ефекту. Однак сама можливість ГЦК-ГЦП перетворення з'являється завдяки специфіці початкового етапу кластероутворення. На цьому етапі при твердінні нанокрапель, що сконденсувалися в надзвуковому соплі, має місце перебудова вихідної квазікристалічної структури з осями симетрії 5-го порядку, внаслідок чого виникає дефектна ГЦК структура, яка містить велику кількість хаотично розташованих щільно пакованих атомних шарів (ДП). При цьому чим більше розмір сконденсованої нанокраплі, тим меншим стає відношення кількості її «поверхневих» атомів до «об'ємних». Внаслідок цього великі кластери охолоджуються повільніше, ніж малі, і тому довше зберігають високу передплавильну температуру. Саме наявність в ГЦК будові ДП перед початком формування ГЦП фази, а також висока передплавильна температура кластеру дозволяють стверджувати, що ГЦК-ГЦП перетворення в вільних кластерах відбувається дифузійним, а не мартенситним шляхом. Термічно активоване дифузійне переміщення атомів в великих кластерах відбувається значно швидше, ніж в малих. У кластерах, розмір яких більше порогового ($\bar{N} \approx 11\,000$ ат./кл.), швидкість дифузії виявляється достатньою

для зародження в місцях перетину ДП закритичних зародків ГЦП структури. Стрімке зростання вмісту ГЦП фази при подальшому збільшенні кластерів, скоріше за все, також пов'язане із збільшенням тривалості знаходження кластера у розігрітому стані при передплавильних температурах.

Додатковим аргументом на користь дифузійного механізму ГЦК-ГЦП переходу в кластерах є більш швидке зростання вмісту ГЦП фази в гетерогенних кластерах порівняно із гомогенними. Справа в тому, що в бінарних кластерах, які являють собою тверді розчини заміщення, через відмінність атомних розмірів компонентів виникають статичні спотворення ґратки, що, як відомо, сприяє більш швидкому протіканню дифузійних процесів. В зв'язку з цим необхідно відзначити, що згідно з нашими останніми дослідженнями [106], максимальне значення відношення об'ємів ГЦП та ГЦК фаз $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$ в Ag-Kr кластерах спостерігається саме в агрегаціях еквімолярного складу, коли статичні деформації ґратки є максимальними.

Припинення зростання питомої частки гексагональної фази в найбільш великих кластерах може бути пов'язане із декількома чинниками. По-перше, згідно з результатами наших досліджень, причиною цього ефекту ймовірно є відсутність у великих кластерах нових зародків ГЦП фази. Дійсно, коли лінійний розмір кластерів досягає 150 Å, кількість ДП деформаційного типу в них дорівнює нулю (рис. 4.3), а відношення $V_{\text{hcp}}/V_{\text{fcc}}$ стає постійним (рис 4.2). Відсутність нових ДП в ГЦК матриці, в свою чергу, напряду пов'язане з другим можливим чинником припинення процесу ГЦК-ГЦП перетворення, який був вперше запропонований в роботі [47]. Справа в тому, що в великих кластерах збільшується кількість двійників (ДП зростового походження), а відтак, і кількість двійникових границь [42]. Перетини цих границь створюють на поверхні кластера незаростаючі атомні ступені, що забезпечує бездефектне зростання ГЦК структури і, як наслідок, пришвидшує її формування, в той час як швидкість формування ГЦП фази залишається незмінною.

Окрім того, причина «заморожування» фазового складу крупних кластерів може полягати в полікристалічності їх структури. Припущення про полікристалічну будову великих кластерів вперше було зроблено у роботі [76] для кластерів аргону, зростання яких було інтенсифіковане домішкою криптону (див. підрозділ 1.3.2 цієї дисертації та рисунок 1.13 в ньому). Для з'ясування мікроструктури досліджених в даній дисертаційній роботі кластерів була вивчена залежність експериментально виміряного за допомогою співвідношення Селякова-Шерера лінійного розміру чистих Ar та змішаних Ar-Kr кластерів від тиску P_0 на вході в сопло при постійній температурі $T_0 = 140$ К. Варто зазначити, що використання співвідношення Селякова-Шерера дозволяє визначати не розмір досліджуваного об'єкту, а лише середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР). І якщо для монокристалічних об'єктів розмір ОКР відповідає розміру самих об'єктів, то для полікристалічних агрегацій він дорівнює середній величині кристалітів, які утворюють полікристал. Результати виконаних експериментів в логарифмічному масштабі представлені на рисунку 4.4, на якому також відображені аналітично розраховані залежності $\delta(P_0)$. Суцільна лінія проведена згідно із співвідношенням Хагени для однокомпонентних кластерів Ar (вираз (1.5) з розділу 1) із коефіцієнтами A і γ , встановленими в [29] для надзвукового сопла, що використовується у цій дисертаційній роботі. Штрихова лінія на рисунку 4.4 відповідає отриманому раніше модифікованому співвідношенню Хагени для бінарних кластерів Ar-Kr (вираз (3.4) з розділу 3).

Як видно з рис. 4.4, до тиску $P_0 = 0,5$ МПа дані експерименту в межах похибки вимірів достатньо добре описуються теоретичними залежностями. Однак при подальшому підвищенні P_0 експериментальні точки відхиляються від розрахункових у бік менших значень δ і згодом виходять на постійну величину. Такий характер експериментальної залежності $\delta(P_0)$ підтверджує наше припущення про полікристалічну будову великих кластерів Ar-Kr та Ar, що досліджувалися в даній частині дисертаційної роботи.

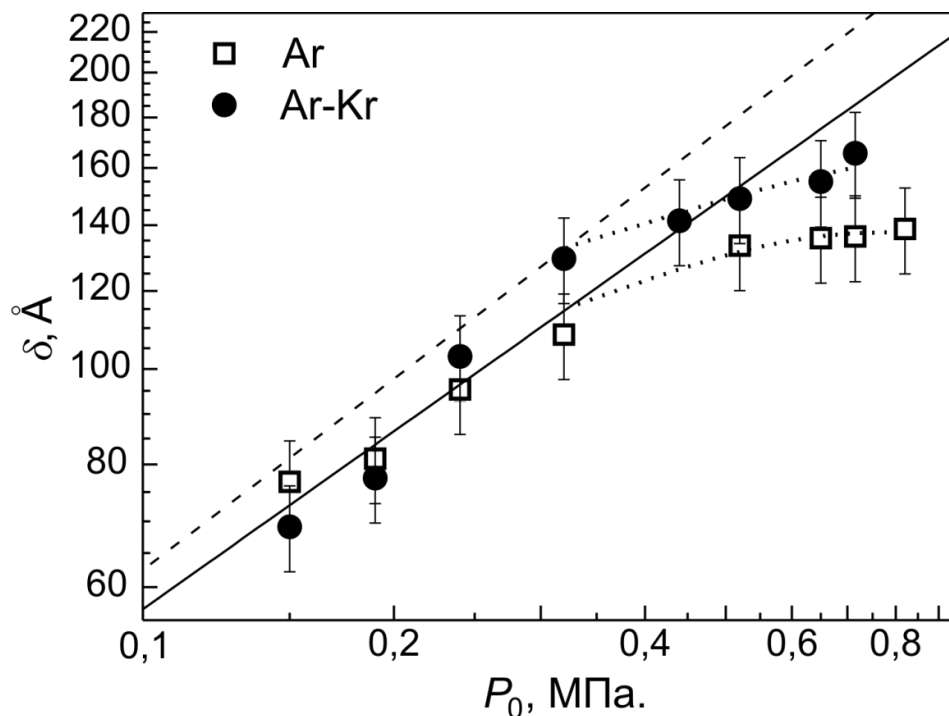


Рисунок 4.4. Залежність виміряного середнього лінійного розміру δ однокомпонентних кластерів Ar (□) і бінарних Ar-Kr (●) еквімолярного складу від вихідного тиску газу (газової суміші) P_0 . Суцільна лінія відповідає теоретичній залежності $\delta(P_0)$ за співвідношенням Хагени для кластерів Ar, штрихова лінія – розрахунковій залежності $\delta(P_0)$ за модифікованим співвідношенням Хагени (3.4) для кластерів Ar-Kr.

Формування полікристалічної будови в кластерах можна пояснити тим, що у великих сконденсованих краплях на ранній стадії твердіння виникає декілька центрів кристалізації. В результаті сформовані кластери складаються з окремих, контактуючих один з одним областей когерентного розсіяння, тобто доменів. По мірі подальшого зростання кластерів середня величина доменів, що утворилися в них, залишається постійною. Звідси випливає, що подальше зростання кластерів здійснюється шляхом збільшення кількості доменів. Аналіз графіків, представлених на рис 4.2 та 4.3, показує, що в окремих областях когерентного розсіяння (доменах)

відношення вмісту ГЦП і ГЦК фаз практично не змінюється, і всі «дефектні» щільно паковані площини, що на початку були присутні в них, вже взяли участь в утворенні ГЦП фази. Подальшому зростанню як ГЦП, так і ГЦК фаз перешкоджає наявність міждоменних границь.

Таким чином, отримані експериментальні дані та критичний аналіз відомих в літературі досліджень природи ГЦК-ГЦП перетворення в кластерах інертних газів підтверджують правильність припущення авторів роботи [47], що зародками ГЦП структури є перетини дефектів пакування, що містяться в ГЦК ґратці. На основі цього був запропонований механізм утворення і подальшого зростання ГЦП фази в кластерах інертних газів. Зародження ГЦП фази при збільшенні розміру кластерів є термічно активованим дифузійним процесом, швидкість якого в великих кластерах збільшується за рахунок їх більш повільного охолодження у надзвуковому струмені, що сприяє підвищенню вмісту в таких агрегаціях ГЦП фази. Інтенсифікація ГЦК-ГЦП перетворення в бінарних кластерах відбувається через зниження енергії активації дифузії атомів завдяки істотним статичним деформаціям кристалічної ґратки таких кластерів.

4.4. Висновки до розділу 4

Вперше проведено порівняльне електроннографічне дослідження процесів зародження і зростання ГЦП фази у вільних від підкладки гомогенних і гетерогенних кластерах інертних газів. Спостереження виконувалися в інтервалі середніх лінійних розмірів чистих аргонових та бінарних Ar-Kr кластерів еквімолярного складу δ від 50 до 200 Å (\bar{N} від $2 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ ат./кл.). За підсумками проведених досліджень можна зробити наступні висновки.

1. Вперше виявлено, що пороговий розмір зародження ГЦП фази в гомогенних та гетерогенних кластерах має однакову величину і складає $\delta \approx 90$ Å ($\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$ ат./кл.).

2. Встановлено, що по мірі подальшого зростання кластерів понад порогового розміру відносний вміст ГЦП фази в них значно збільшується і досягає максимального значення у великих ($\delta \approx 150\text{--}160 \text{ \AA}$, $\bar{N} \approx 4,3 \cdot 10^4$ ат./кл.) агрегаціях полікристалічної будови. Подальше збільшення розміру кластерів аж до $\delta \approx 200 \text{ \AA}$ практично не впливає на відносну кількість ГЦП фази, і кластери навіть найбільшого з досліджуваних розмірів ($1 \cdot 10^5$ ат./кл.) мають двофазну ГЦК-ГЦП структуру.
3. Вперше виявлено значне перевищення вмісту ГЦП фази (майже в два рази) в гетерогенних кластерах порівняно з її кількістю в гомогенних такого ж розміру. Даний ефект пояснюється наявністю в гетерогенних кластерах статичних деформацій ґратки, які сприяють зниженню енергетичного бар'єру дифузійних переміщень атомів.
4. Для гетерогенних кластерів Ar-Kr вперше отримані дані про густину дефектів пакування (ДП) деформаційного типу, а в випадку гомогенних кластерів Ar густина ДП вперше виміряна у великих ГЦК-ГЦП агрегаціях. Встановлена кореляція між зародженням і подальшим зростанням вмісту ГЦП фази, і зменшенням кількості «дефектних» щільно пакованих площин в ГЦК - матриці. У крупних полікристалічних кластерах ДП усередині окремого домена відсутні.
5. На основі аналізу експериментальних даних запропоновано механізм утворення і подальшого зростання ГЦП фази в кластерах інертних газів. Припускається, що зародками ГЦП структури є перетини дефектів пакування, що містяться в ГЦК ґратці. Зародження ГЦП фази при збільшенні розміру кластерів є термічно активованим дифузійним процесом, швидкість якого в великих кластерах збільшується за рахунок їх повільнішого охолодження, що сприяє підвищенню вмісту в таких агрегаціях ГЦП фази.

ВИСНОВКИ

На унікальних властивостях кластерів, що займають проміжне положення між окремими атомами (молекулами) і масивним зразком, сфокусовано значний інтерес сучасної науки, як фундаментальної, так і прикладної. Особливе значення має вивчення кластерів інертних газів. Завдяки простоті міжатомних ван-дер-ваальсових сил взаємодії такі агрегації можна використовувати як модельні об'єкти для апробації теоретичних уявлень про механізми формування структури і властивостей макроскопічних систем.

Бінарні (гетерогенні або змішані) ван-дер-ваальсові кластери, що формуються в результаті гетерогенної нуклеації в надзвуковому струмені двокомпонентної газової суміші, до теперішнього часу залишаються маловивченими. Практично відсутні дослідження механізмів зародження і зростання таких кластерів, які визначають структуру і розмір агрегацій, відносний вміст компонентів і їх розподіл. Відсутність детальних досліджень впливу початкових умов в газовій суміші на характеристики отримуваних наночасток ускладнює синтез гетерогенних кластерів із заздалегідь заданими розміром та концентрацією компонентів. Також практично відсутня інформація про вплив додавання другого компонента на стабільність структурних станів і структурні перетворення в ван-дер-ваальсових кластерах.

Дана дисертаційна робота була орієнтована на вирішення зазначених проблем. З цією метою в дисертації представлені результати експериментальних досліджень складу, розміру і структурних станів гетерогенних ван-дер-ваальсових кластерів, сформованих в надзвукових струменях бінарних сумішей газів Ar-Kr, Kr-Xe та N₂-Ar. Розміри кластерів варіювалися у діапазоні від декілька сотен до декілька десятків тисяч часток на кластер. У експериментах використовувався метод дифракції високоенергетичних ($U = 50$ кеВ) електронів. За допомогою даної методики

був отриманий ряд нових науково обґрунтованих положень, які мають важливе значення для вирішення актуальних завдань фізики кластерів.

1. Вперше експериментально встановлено залежність складу бінарних кластерів Ar-Kr та Kr-Xe від термодинамічних параметрів газової суміші на вході в сопло: вміст важкої складової в кластерах зменшується з ростом тиску та/або зниженням температури суміші. Знайдені граничні значення вмісту важкого компонента в сумішах, при яких в струмені замість гетерогенних кластерів формуються гомогенні.

2. Вперше визначені діагностичні характеристики бінарних кластерних пучків Ar-Kr, які встановлюють залежність розміру кластерів від складу і термодинамічних параметрів газових сумішей на вході сопла. Виконана модифікація співвідношення Хагени, що дозволяє аналітично визначати розміри бінарних кластерів, фазовий склад яких являє собою твердий розчин заміщення.

3. Вперше виявлено взаємозв'язок між розміром вільних бінарних кластерів та їх складом. Вміст компонентів в кластерах погоджується з принципом «співвідносних струменів» Хагени. Отримано співвідношення, яке описує залежність складу кластерів від їх розміру і складу газової суміші, і надає можливість ефективно керувати властивостями наночасток, що формуються в бінарних надзвукових струменях.

4. Встановлено, що перехід від ГЦК до двофазної ГЦК-ГЦП структури у гетерогенних кластерах Ar-Kr та гомогенних кластерах Ar, Kr має однаковий пороговий розмір і складає $\bar{N} \approx 1,1 \cdot 10^4$ ат./кл. Для двофазних кластерів зафіксовано значне перевищення вмісту ГЦП фази в гетерогенних агрегаціях порівняно з її кількістю в гомогенних такого ж розміру.

5. Вперше виявлена кореляція кількості ДП деформаційного типу та фазового складу кластерів Ar і Ar-Kr при зміні їх розміру. На основі цього запропоновано дифузійний механізм зародження і росту ГЦП фази в вільних кластерах інертних газів.

Достовірність отриманих в роботі результатів забезпечувалася вживанням надійно апробованих експериментальних методів, використанням прецизійної вимірювальної апаратури, відтворюваністю результатів експерименту, погодженням з результатами, отриманими іншими авторами. Аналіз даних проводився в рамках сучасних концепцій фізики кластерів, у тому числі розвинених для ван-дер-ваальсових кластерів.

Отримані результати мають велике значення для фундаментальних і прикладних досліджень, в яких використовуються двокомпонентні кластерні струмені, наприклад, для дослідження плазми, що формується при взаємодії кластерного пучка з лазерним випромінюванням. Встановлені в роботі діагностичні характеристики бінарних кластерних пучків і отримані на їх основі феноменологічні співвідношення дозволяють визначати умови синтезу в надзвукових струменях кластерів необхідного розміру і складу. Результати дисертаційної роботи можуть бути використані для побудови теорій гетерогенної кластеризації у газових сумішах, а також механізмів росту змішаних кластерів. Точні значення концентраційних складів також важливі для побудови діаграм стану гетерогенних кластерів. Результати досліджень впливу чинника розміру на склад і структурні стани гетерогенних кластерів можуть бути використані при створенні нових нанорозмірних матеріалів.

Подяка

На закінчення автор висловлює щиру подяку науковому керівнику доктору фізико-математичних наук Камарчуку Геннадію Васильовичу за всебічну підтримку, увагу та неоціненну допомогу на вирішальній стадії виконання даної роботи.

Автор особливо вдячний своїм вчителям і співавторам по науковим публікаціям доктору фізико-математичних наук Самоварову Володимирі Миколайовичу, кандидатам фізико-математичних наук Коваленку Спартаку Івановичу та Данильченку Олександрю Григоровичу за багаторічну співпрацю та передачу великого обсягу знань та досвіду. Без їх допомоги в проведенні експериментів і аналізі отриманих результатів, а також мудрих порад та настанов, цієї роботи би не існувало.

Автор вдячний всім співробітникам відділу «Спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів» за тепле ставлення, постійну підтримку та інтерес до даної роботи. Окрема подяка Дороніну Юрію Степановичу, Ткаченко Ганні Опанасівні та кандидату фізико-математичних наук Вакулі Володимирі Леонідовичу за допомогу, цінні поради та дискусії.

Автору також приємно висловити подяку рецензентам даної роботи, доктору фізико-математичних наук Кривчікову Олександрю Івановичу та кандидату фізико-математичних Солодовнік Ангеліні Олександрівні, чії поради та зауваження зробили її краще.

СПИСОК ВИКОРИТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Physics of cryocrystals / Ed. by V. G. Manzhelii, Yu. A. Freiman. New York: AIP Press, 1997. 691 p.
2. Верховцева Э. Т., Яременко В. И., Телепнев В. Д. Газоструйный имитатор ВУФ- и УМР- излучения Солнца и воздействие его излучения на материалы. *Косм. наука технол.* 1998. Т. 4, № 2. С. 102-109.
3. Веркин Б. И., Верховцева Э. Т., Фогель Я. М. Газоструйный источник вакуумного ультрафиолетового излучения. *Физика Вакуумного Ультрафиолетового Излучения*. К.: Наукова Думка, 1974. С. 38-58.
4. Heidenreich A., Jortner J., Last I. Cluster dynamics transcending chemical dynamics toward nuclear fusion. *Proceed. Natl. Acad. Sci. USA*. 2006. V. 103. P. 10589-10593.
5. Jha J., Krishnamurthy M. Impurities good and bad: Doped cluster nanoplasmas in intense laser fields and characterization of impurity level. *Pramana – J. Phys.* 2010. V. 75. P. 1181-1189.
6. Jha J., Mathur D., Krishnamurthy M. Enhancement of x-ray yields from heteronuclear cluster plasmas irradiated by intense laser light. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2005. V. 38. P. L291-L299.
7. Kantrowitz A., Grey J. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical. *Rev. Sci. Instrum.* 1951. V. 22. P. 328-332.
8. Becker E. W., Bier K., Henkes W. Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum. *Z. Phys.* 1956. V. 146. P. 333-338.
9. Becker E. W. On the history of cluster beams. *Z. Phys. D.* 1986. V. 3. P. 101-107.
10. Масс-спектрометрия сверхзвуковых кластированных потоков метана и аргон-метановых смесей / М. Д. Ходаков [и др.]. *Вестник НГУ. Серия: Физика*. 2012. Т. 7, № 3. С. 84-95.
11. Стулов В. П. Лекции по газовой динамике: Учебник. М.: Физматлит, 2004. 192 с.

12. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
13. Карпенко А. Ю., Батурін В. А. Джерела кластерного пучка. Частина 2. Формування кластерних пучків у соплових джерелах. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2012. Т. 4, № 4. С. 04015.
14. Weiel R. Clustering in expanding nozzle flows. *Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters*. 1993. V. 27. P. 89-92.
15. Valkealahti S., Manninen M. Simulation of cluster growth using a lattice gas model. *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. P. 17564-17574.
16. Kinetics of cluster growth by aggregation / J. Khatouri [et al.]. *Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters*. 1995. V. 34. P. 47-56.
17. Rao B. K., Smirnov B. M. Kinetics of clusterization in expanding vapor. *Phys. Scripta*. 1997. V. 56. P. 439-445.
18. О законе подобия гомогенной конденсации в свободных струях CO₂ / А. А. Востриков [и др.]. *ПМТФ*. 1978. № 1. С. 28-34.
19. Hagen O. F., Obert W. Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas. *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 1793-1802.
20. Hagen O. F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surf. Sci.* 1981. V. 106. P. 101-116.
21. Hagen O. F. Cluster Beams from Nozzle Sources. *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics* / Ed. P.P. Wegener. New York: Marcel Dekker, 1974. P. 93-181.
22. Hagen O. F. Scaling laws for condensation in nozzle flows. *Phys. Fluids*. 1974. V. 17. P. 894-896.
23. Hagen O. F. Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals. *Z. Phys. D*. 1987. V. 4. P. 291-299.
24. Fluorescence excitation spectroscopy of xenon clusters in the VUV / J. Wörmer [et al.]. *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 159. P. 321-326.
25. Buck U., Krohne R. Cluster size determination from diffractive He atom scattering. *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 5408-5415.

26. Krainov V.P., Smirnov M.B. Cluster Beams in the Super-Intense Femtosecond Laser Pulse. *Phys. Reports*. 2002. V. 370. P. 237-331.
27. Smith R.A, Ditmire T., Tisch J.W.G. Characterization of a cryogenically cooled high-pressure gas jet for laser/cluster interaction experiments. *Rev. Sci. Instrum.* 1998. V. 69. P. 3798-3804.
28. Hagen O. F. Cluster ion sources (invited). *Rev. Sci. Instrum.* 1992. V. 63. P. 2374-2379.
29. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Экспериментальная проверка соотношения Хагены для больших кластеров, сформировавшихся в коническом сопле. *ПЖТФ*. 2008. Т. 34, № 23. С. 87-94.
30. An experimental investigation on the performance of conical nozzles for argon cluster formation in supersonic jets / Haiyang Lu [et al.]. *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 124303.
31. CLULU: An experimental setup for luminescence measurements on van der Waals clusters with synchrotron radiation / R. Karnbach [et al.]. *Rev. Sci. Instrum.* 1993. V. 64. P. 2838-2849.
32. Kim K. Y., Kumarappan V., Milchberg H. M. Measurement of the average size and density of clusters in a gas jet. *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. P. 3210-3212.
33. Spatial distribution of cluster size and density in supersonic jets as targets for intense laser pulses. F. Dorchies [et al.]. *Phys. Rev. A*. 2003. V. 68. P. 023201.
34. Experimental investigation on argon cluster sizes for conical nozzles with different opening angles / Guanglong Chen [et al.]. *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 064329.
35. Understanding of cluster size deviation by measuring the dimensions of cluster jet from conical nozzles / Guanglong Chen [et al.]. *AIP Advances*. 2013. V. 3. P. 032133.
36. Sanna G., Tomassetti G. Introduction To Molecular Beams Gas Dynamics. London: Imperial College Press, 2005. 383 p.

37. Anderson J. B. Molecular Beams from Nozzle Sources. *Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics* / Ed. P.P. Wegener. New York: Marcel Dekker, 1974. P. 1-91.
38. Hofmeister H., Fivefold Twinned Nanoparticles. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* / Ed. H.S. Nalwa. Los Angeles: American Scientific Publishers, 2004. V. 3, P. 431-452.
39. Structural models for cluster produced in a free jet expansion / Farges I., [et al.]. *Adv. Chem. Phys.* 1988. V. 70. P. 45-74.
40. Mackay A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Cryst.* 1962. V. 15. P. 916-918.
41. Farges J. Homogeneous nucleation in a free argon jet; Observation of clusters by electron diffraction. *J. Cryst. Growth.* 1975. V. 31. P. 79-86.
42. van de Waal B. W. Cross-twinning model of fcc crystal growth. *J. Cryst. Growth.* 1996. V. 158. P. 153-165.
43. van de Waal B. W. Can the Lennard-Jones solid be expected to be fcc?. *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 3263-3266.
44. Формирование и рост кристаллической фазы в кластерах инертных газов / С. И. Коваленко [и др.]. 1997. Т. 23, № 2. С. 190-196.
45. Коваленко С. И., Солнышкин Д. Д., Верховцева Э. Т. К вопросу о механизме трансформации икосаэдрических кластеров инертных газов в ГЦК агрегации. *ФНТ.* 2000. Т. 26, № 3. С. 279-282.
46. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Электронографическое исследование структурных превращений в свободных кластерах аргона. *ФНТ.* 2004. Т. 30, № 2. С. 226-232.
47. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Электронография ГЦК-ГПУ перехода в кластерах аргона при изменении их размера. *ФНТ.* 2008. Т. 34, № 11. С. 1220-1224.
48. Observation of the fcc-to-hcp Transition in Ensembles of Argon Nanoclusters / N. V. Krainyukova [et al.]. *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. P. 245505.

49. van de Waal B. W. The FCC/HCP dilemma. Enschede: Universiteit Twente, 1997. 162 p.
50. Niebel K. F., Venables J. A. An explanation of the crystal structure of the rare gas solids. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1974. V. 336. P. 365-377.
51. Каган В. С., Лазарев Б. Г., Булатова Р. Ф. Различия в параметрах решеток изотопов неона. *ЖЭТФ.* 1961. Т. 40, № 1. С. 29-31.
52. Peterson O. G., Batchelder D. N., Simmons R. D. X-Ray diffraction study of argon crystal growth. *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 2682-2685.
53. Barret C. S., Meyer L. X-Ray diffraction study of solid argon. *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 1078-1081.
54. Meyer L. Phase transitions in van der Waals lattices. *Adv. Chem. Phys.* 1969. V. 16. P. 343-387.
55. Simon P., Simson C. Die kristallstruktur des argons. *Z. Phys.* 1924. V. 24. S. 160-164.
56. Pressure-induced structural phase transitions in solid xenon / A.P. Jephcoat [et al.]. *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 2670-2673.
57. High-pressure melting curves of argon, krypton, and xenon: deviation from corresponding states theory / R. Boehler [et al.]. *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 5731-5734.
58. Martensitic fcc-to-hcp transformation observed in xenon at high pressure / H. Cynn [et al.]. *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 4552-4555.
59. Barrett C.S., Haasen P.-J. New crystalline phase in solid argon and its solid solutions. *Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 2744-2745.
60. Bostanjoglo O, Kleinschmidt R. Neue kristallstruktur von festem neon. *Z. Naturforsch. A.* 1966. V. 21. P. 2106.
61. Коваленко С. И., Багров Н. Н. Структура тонких поликристаллических пленок аргона и неона. *ФТТ.* 1969. Т. 11, № 10. С. 2724-2731.
62. Возникновение ГПУ фазы в тонких слоях отвердевшего неона / С. И. Коваленко [и др.]. *ФНТ.* 1975. Т. 1. С. 1027-1029.

63. Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals / V. G. Manzhelii [et al.]. New York: Begell house INC, 1996. 236 p.
64. Heastie R. Properties of Solid and Liquid Solutions of Argon and Krypton. *Proc. Phys. Soc.* 1959. V. 73. P. 490-500.
65. Yantsevich L. D., Prokhvatilov A. I., Baryl'nik A. S. Phase diagrams of Ar-Xe, Kr-Xe, and Kr-CO binary alloys. *Low Temp. Phys.* 1996. V. 22. P. 170-173.
66. Barrett C.S., Meyer L.-J. Argon - nitrogen phase diagram. *Chem. Phys.* 1965. V. 42. P.107-112.
67. Kovalenko S. I., Indan E. I., Khudoteplaya A.A. An electron-diffraction study of thin films of the binary mixtures of rare gases. *Phys. Stat. Sol.* 1972. V. 13. P. 235-240.
68. Curzon A. E., Mascall A. I. An electron diffraction study of solidified mixtures of argon and krypton and of argon and neon. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1969. V. 2. P. 220-228.
69. Massalski T. B. Structure and stability of alloys. *Physical Metallurgy (Fourth Edition)* / Ed. R. W. Cahn and P. Haasen. Amsterdam: North Holland, 1996. P. 135-204.
70. Рентгеноструктурные исследования твердых растворов N₂-Ar / Л. Д. Янцевич [и др.]. *ФНТ*. 1986. Т. 12. С. 300-306.
71. Curzon A. E., Eastell M. J. An electron diffraction study of solidified binary mixtures of nitrogen with argon, neon or xenon. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1971. V. 4. P. 689-696.
72. Radial surface segregation in free heterogeneous argon/krypton clusters / Marcus Lundwall [et al.]. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 392. P. 433-438.
73. Surface Segregation in Multicomponent Clusters / Peter A. Dowben [et al.]. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2006. V. 887. P. 209-220.
74. Nagasaka M., Kosugi N., Rühl E. Structures of small mixed krypton-xenon clusters. *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 234312.
75. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Наблюдение сосуществования кристаллического и жидкоподобного состояний в

- кластерах аргона, допированных криптоном. *ФНТ*. 2008. Т. 34, № 12. С. 1308-1312.
76. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Электронография двухкомпонентных кластеров Ar-Kr: особенности нуклеации, механизмов роста и структурных состояний. *ФНТ*. 2006. Т. 32, № 12. С. 1551-1559.
77. Variable surface composition and radial interface formation in self-assembled free, mixed Ar/Xe clusters / M. Tchaplyguine [et al.]. *Phys. Rev. A*. 2004. V. 69. P. 031201.
78. Обнаружение эффекта расслоения на чистые компоненты в смешанных кластерах Ar-Xe / А. Г. Данильченко [и др.]. *ПЖЭТФ*. 2006. Т. 84, № 6. С. 385-389.
79. Luminescence evidence for bulk and surface excitons in free xenon clusters / O. G. Danylchenko [et al.]. *Phys. Rev. A*. 2007. V. 76. P. 043202.
80. Diagnostics of mixed van der Waals clusters / E. Fort [et al.]. *Eur. Phys. J. D*. 1998. V. 1. P. 79-84.
81. Structures of mixed argon-nitrogen clusters / Masanari Nagasaka [et al.]. *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 214305.
82. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Структура смешанных кластеров, сформировавшихся в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar-N₂. *ФНТ*. 2007. Т. 33, № 12. С. 1371-1377.
83. Avilov A. S. Tsirelson V. G. Precision Electron Diffraction Structure Analysis and Its Use in Physics and Chemistry of Solids. *Crystallography Reports*. 2001. V. 46, No. 4. P. 556-571.
84. Размерная зависимость структуры кластеров азота и аргона, сформировавшихся в сверхзвуковых струях / С. И. Коваленко [и др.]. *ФНТ*. 1994. Т. 20, № 9. С. 961-967.
85. Смирнов Б. М. Излучательные процессы с участием фрактальных структур. *УФН*. 1993. V. 163, №7. P. 51-63.

86. Востриков А. А., Дубов Д. Ю. Генерация кластеров при свободном расширении молекулярных газов в вакуум. *ЖЭТФ*. 2004. Т. 125, № 2. С. 222-232.
87. Electron diffraction study on the rise of crystal phase in rare-gas and nitrogen clusters / S. I. Kovalenko [et al.]. *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 191. P. 553-557.
88. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М.: Metallurgizdat, 1963. 256 с.
89. Patterson M.S. Stacking faults in fcc crystals. *J. Appl. Phys.* 1952. V. 23. P. 805-810.
90. Комник Ю. Ф. Наблюдение дефектов упаковки в тонких пленках серебра с помощью электронографии. *ФТТ*. 1964. Т. 6. С. 873-880.
91. Pashley D. W., Stowell M. J. Electron microscopy and diffraction of twinned structures in evaporated films of gold. *Phil. Mag.* 1963. V. 8. P. 1605-1632.
92. Коваленко С. И., Крупский И. Н., Солодовник А. А. Структура твердых бинарных смесей N₂-Ar. *ФНТ*. 1976. Т. 2. №. 5. С. 781-785.
93. Prigogine I. *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North-Holland, 1957. 448 p.
94. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд. МГУ, 1972. 246 с.
95. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я. С. [и др.]. М.: Metallurgiya, 1982. 632 с.
96. 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. *ФНТ*. 2011. Т. 37, № 6. С. 670-676.
97. Размер гетерогенных кластеров при конденсации смесей Ar-Kr в сверхзвуковой струе / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, А. П. Конотоп, В. Н. Самоваров. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38, №. 7. С. 64-32.
98. Composition of Ar-Kr, Kr-Xe, and N₂-Ar Clusters Produced by Supersonic Expansion of Gas Mixtures / O. P. Konotop, S. I. Kovalenko,

- O. G. Danylchenko, V. N. Samovarov. *J. Clust. Sci.* 2015. V. 26. P. 863-875.
99. Диагностика состава и раз мера кластеров, сформированных в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar-Kr / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, А. П. Конотоп, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2015. Т. 41, № 8. С. 820-829.
100. van de Waal B. W., Torchet G., de Feraudy M.-F. Structure of large argon clusters Ar_N , $10^3 < N < 10^5$: experiments and simulations. *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 331. P. 57-63.
101. Mechanism of the fcc-to-hcp phase transformation in solid Ar / Bingxi Li [et al.]. *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. P. 214502.
102. hcp-Argoneinkristalle: Zucht und Messung der Doppelbrechung / W.Hagele. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1971. V. 26. p. 419-422.
103. Barrett C. S. Meyer L.-J. Phase diagram of argon - carbon monoxide. *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 3502-3506.
104. Зарождение и рост ГПУ фазы в гомогенных (Ar) и гетерогенных (Ar-Kr) кластерах по данным электронографии / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, А. П. Конотоп, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2014. Т. 40, № 12. С. 1391-1396.
105. Лободюк В. А., Эстрин Э. И. Мартенситные превращения. М.: Физматлит, 2009. 352 с.
106. The FCC-HCP structural transition in mixed Van der Waals clusters / О. Р. Конотоп, О. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // "Low Temperature Physics – 2017": book of abstr. VIII International Conference for Professionals and Young Scientists, Kharkiv, May 29 - June 2 2017. Kharkiv, 2017. P. 129.

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. 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. *ФНТ*. 2011. Т. 37, № 6. С. 670-676.
2. Размер гетерогенных кластеров при конденсации смесей Ar-Kr в сверхзвуковой струе / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38, №. 7. С. 64-32.
3. Зарождение и рост ГПУ фазы в гомогенных (Ar) и гетерогенных (Ar-Kr) кластерах по данным электронографии / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2014. Т. 40, № 12. С. 1391-1396.
4. Composition of Ar-Kr, Kr-Xe, and N₂-Ar Clusters Produced by Supersonic Expansion of Gas Mixtures / **О. Р. Konotop**, S. I. Kovalenko, O. G. Danylchenko, V. N. Samovarov. *J. Clust. Sci.* 2015. V. 26. P. 863-875.
5. Диагностика состава и раз мера кластеров, сформированных в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar-Kr / А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, **А. П. Конотоп**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2015. Т. 41, № 8. С. 820-829.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Формирование смешанных кластеров в сверхзвуковых струях Ar-Kr / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // 1st International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010”, June 7-11 2010: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2010. – P. 110.

7. Determination of Hagen relation for binary rare gas clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // 2nd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2011”, June 6-10 2011: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 102.
8. State diagram of Ar-Kr clusters from electron diffraction data / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // 3rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2012”, May 14-18 2012: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 131.
9. Размерная зависимость состава свободных кластеров N₂-Ar / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка :: 2013», 22-27 квітня 2013: тези доп. – Україна, Суми, 2013. – С. 60.
10. Size dependence of composition of free Ar-Kr clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2013”, June 3-7 2013: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 137.
11. The role of stacking faults in the fcc-hcp transition in Ar and Ar-Kr clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials “NANO-2013”, August 25 - September 1 2013: book of abstr. – Ukraine, Bukovel, 2013. – P. 271.
12. FCC-HCP Transition in Mixed Ar-Kr Clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2014”, June 2-6 2014: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 170.
13. Механизм формирования ГПУ структуры в свободных гомогенных (Ar) и гетерогенных (Ar-Kr) кластерах / **А. П. Конотоп**, А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров // VIII міжнародна школа-семінар

молодих вчених «Рост кристалів», 14-17 вересня 2014: тези доп. – Україна, Харків, 2014. – С. 12.

14. Diagnostics of the composition and size of Ar-Kr clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015”, June 2-5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 119.
15. Composition of heterogeneous clusters: comparison of electron diffraction and spectroscopic data / O.Y. Tkachenko, **O. P. Konotop**, Yu.S. Doronin // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015”, June 2-5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 132.
16. An experimental setup for investigating free clusters / Yu.S. Doronin, O.G. Danylchenko, E.V. Gnatchenko, G.V. Kamarchuk, S.I. Kovalenko, **O. P. Konotop**, A.N. Nechay, V.N. Samovarov, A.A. Tkachenko, V.L. Vakula // 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26-29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 463.
17. Specific features formation of heterogeneous clusters in a supersonic gas jet / O.Y. Tkachenko, Yu.S. Doronin, O.G. Danylchenko, **O. P. Konotop** // 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26-29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 490.
18. The FCC-HCP structural transition in mixed Van der Waals clusters / **O. P. Konotop**, O. G. Danylchenko, S. I. Kovalenko, V. N. Samovarov // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics – 2017", May 29 - June 2 2017: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 129.