

## Кластерообразование в сверхзвуковых струях CO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> с Kr

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

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

Статья поступила в редакцию 23 июня 2009 г.

Впервые проведена экспериментальная проверка термодинамического соотношения [V.P. Krainov and M.V. Smirnov, *Phys. Rep.* **370**, 237 (2002)], связывающего между собой число кластеров, среднее число атомов в кластере и температуру конденсации газа в адиабатически расширяющейся сверхзвуковой струе. Установлена справедливость рассмотренного соотношения как для чистого CO<sub>2</sub>, так и для газовой смеси CO<sub>2</sub>–Kr. Определены температуры конденсации газа в струе чистого CO<sub>2</sub> и в смеси CO<sub>2</sub>–Kr, оказавшиеся равными 95 и 220 К.

Вперше проведено експериментальну перевірку термодинамічного співвідношення [V.P. Krainov and M.V. Smirnov, *Phys. Rep.* **370**, 237 (2002)], яке пов'язує між собою кількість кластерів, середню кількість атомів у кластері та температуру конденсації газу у надзвуковому струмені, який адиабатично розширюється. Встановлено справедливість розглянутого співвідношення як для чистого CO<sub>2</sub>, так і для газової суміші CO<sub>2</sub>–Kr. Визначено температури конденсації газу у струмені чистого CO<sub>2</sub> та у суміші CO<sub>2</sub>–Kr, які дорівнюють 95 та 220 К.

PACS: 61.46.Bc Кластеры;  
81.10.Aj Теория и модели роста кристаллов; физика роста кристаллов, морфология кристаллов, ориентация.

Ключевые слова: сверхзвуковая струя, кластер, размер кластера, температура конденсации.

1. Исследования свободных ван-дер-ваальсовских кластеров вызывают значительный интерес, поскольку эти объекты являются хорошими моделями для апробации теоретических представлений о структуре и свойствах нанообразований. Свободные от подложки атомарные и молекулярные кластеры получают методом объемной конденсации газа при его адиабатическом истечении в вакуум (см., например, [1,2]).

Существует ряд теоретических моделей, описывающих сложный процесс формирования кластеров в сверхзвуковой струе в результате гомогенного зародышеобразования. Например, хорошо известное соотношение Хагены [3,4] связывает между собой среднее число атомов в кластере  $\bar{N}$  с давлением и температурой газа ( $P_0, T_0$ ) на входе в сопло, а также с его геометрическими параметрами. В случае гетерогенного зародышеобразования теоретические модели генерации кластеров для сверхзвуковых струй развиты очень слабо.

Однако и для однокомпонентных, и для смешанных газовых струй уже давно стоит вопрос о том, каким образом связаны между собой две важнейшие характеристики процесса кластерообразования — количество атомов в кластере  $\bar{N}$  и число сформировавшихся кластеров  $n_{cl}$ .

Исходя из термодинамики конденсации атомарного газа в однокомпонентных сверхзвуковых струях, в [5] было получено следующее соотношение, связывающее эти величины, которое, однако, до настоящей работы экспериментально не проверялось:

$$\frac{v_{\text{cryst}}}{v_{\text{cryst}} + v_{\text{gas}}} = \frac{T_c}{\epsilon_0} \ln \bar{N}, \quad (1)$$

где  $v_{\text{cryst}}$  — число сконденсировавшихся атомов, равное  $\bar{N}n_{cl}$ ,  $v_{\text{gas}}$  — число несконденсировавшихся атомов,  $T_c$  — температура конденсации в струе,  $\epsilon_0$  — энергия связи на один атом в кластере.

Основная цель настоящей работы заключалась в экспериментальной проверке электронографическим методом соотношения (1). Среди разнообразных методов исследования физических свойств свободных кластеров особое место занимает электронография, позволяющая изучать структуру и структурные превращения как в однокомпонентных, так и смешанных кластерах [6–8]. Электронографический метод, кроме того, позволяет определить размер кластеров, их температуру, а также среднеквадратичные смещения атомов и молекул в кластерах. В настоящей работе этот метод впервые был использован для определения доли сконденсировавшегося газа в кластерной струе.

Для инертных газов осуществление такой проверки связано со значительными трудностями надежного измерения  $v_{\text{gas}}$ . Поэтому мы провели эксперименты на  $\text{CO}_2$  и смеси  $\text{CO}_2$  с Kr. Как выяснилось, соотношение (1) хорошо выполняется для чистых и смешанных молекулярных струй, что свидетельствует о его весьма общем термодинамическом характере для процессов кластерообразования в адиабатически расширяющихся сверхзвуковых струях.

2. Объектом наших исследований являлись кластеры, сформировавшиеся при объемной конденсации  $\text{CO}_2$  и смеси  $\text{CO}_2$  с 70 ат. % Kr. Выбор газа был обусловлен следующим обстоятельством. Как известно, дифракционная картина атомарно (молекулярно)-кластерного пучка содержит две составляющие. Одна обусловлена рассеянием электронов на кластерах, а другая — на газовой компоненте. В случае  $\text{CO}_2$ , в отличие от инертных газов, максимум первого мономерного «галло» на кривой  $I s^3(s)$  ( $s$  — вектор дифракции,  $I$  — интенсивность дифрагированных электронов) совпадает с положением пика (220) кристаллического  $\text{CO}_2$  [9], не оказывая заметного влияния на максимумы в области меньших значений  $s$ . Такая ситуация позволяет, как будет показано ниже, определить из соотношения интенсивностей дифракционных максимумов долевой вклад сконденсировавшихся молекул  $\text{CO}_2$ , т.е. найти левую часть уравнения (1). Значение  $\bar{N}$  изменялось путем варьирования давления газа  $P_0$  на входе в сопло от 0,5 до 3,5 атм при постоянной температуре  $T_0 = 235$  К и определялось с помощью уравнения Селякова–Шеррера, а также соотношения, связывающего  $\bar{N}$  с линейным размером кластеров\*.

Эксперименты проводились на электронографе с использованием сверхзвукового сопла и водородного крионасоса для откачки газа струи. Наблюдения осуществлялись в области значений  $s$  вплоть до  $6 \text{ \AA}^{-1}$ . Подробное описание установки см. в [10]

3. На рисунке 1,а представлена типичная дифрактограмма от молекулярно-кластерного пучка с указанием индексов отражающих плоскостей. Картина получена при  $P_0 = 1,5$  атм ( $\bar{N} = 1,8 \cdot 10^3$  молекул/кластер). Отметим, что во всей области использованных значений  $P_0$  ( $\bar{N}$  изменялось от  $3 \cdot 10^2$  до  $8 \cdot 10^3$  молекул/кластер) структура кластеров  $\text{CO}_2$  оставалась кристаллической и соответствовала пространственной группе  $Pa\bar{3}$ , характерной для объемных образцов.

Как видно на рис. 1,а, интенсивность отражения (220) составляет примерно 0,8 отражения (200), тогда как в отсутствие газовой составляющей значение

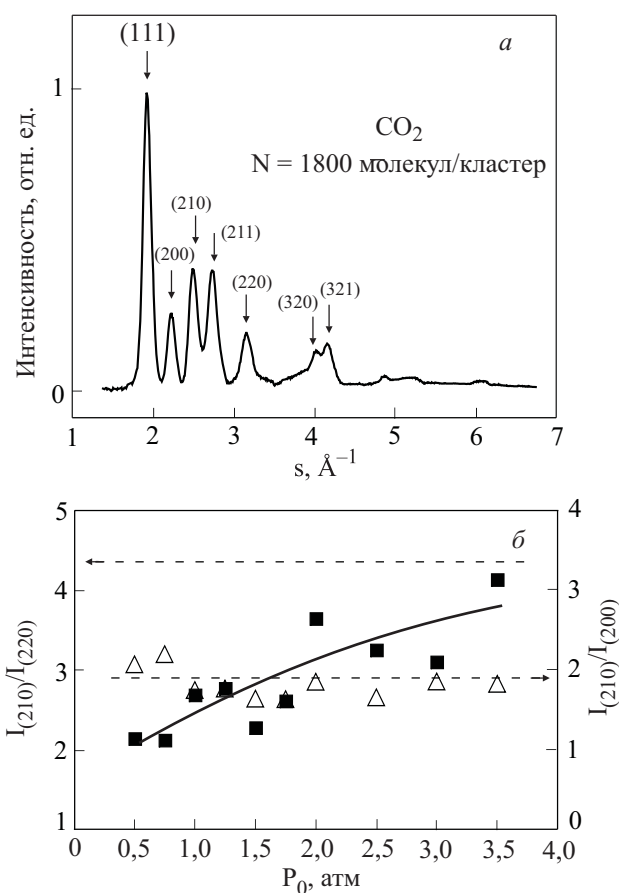


Рис. 1. Дифракционная картина от кластеров, сформировавшихся в сверхзвуковой струе  $\text{CO}_2$  (а). Зависимости отношения интенсивностей дифракционных максимумов  $I_{210}/I_{220}$  (■, левая шкала) и  $I_{210}/I_{200}$  (△, правая шкала) от давления  $P_0$  для кластеров, сформировавшихся в сверхзвуковой струе  $\text{CO}_2$ . Пунктиром обозначены теоретические значения этих отношений, рассчитанные для массивного кристалла. Сплошная кривая иллюстрирует поведение отношения интенсивностей  $I_{210}/I_{220}$  при наличии вклада газовой компоненты в интенсивность пика (220) (б).

\* Молекулярные кластеры  $\text{CO}_2$  остаются кристаллическими даже при  $\bar{N} \approx 10^2$  молекул/кластер. Справедливость применения соотношения Селякова–Шеррера в случае кластеров с кубической структурой и размером до нескольких сотен молекул/кластер показана в работе [J.W. Lee and G.D. Stein, *J. Phys. Chem.* **91**, 2450 (1987)].

$(I_{220}/I_{200})_{\text{cryst}}^t$  должно быть близко к величине 0,42 [9]. Это свидетельствует о присутствии в струе газовой компоненты, для которой максимум первого гало накладывается на пик (220) кристаллической структуры, существенно завышая его интенсивность.

На рис. 1,б представлены зависимости отношения интенсивностей  $I_{210}/I_{220}$  и  $I_{210}/I_{200}$  от давления  $P_0$ . Штрихпунктирными линиями обозначены расчетные значения [9] для кристаллической фазы в отсутствие газовой компоненты,  $(I_{210}/I_{220})^t$  и  $(I_{210}/I_{200})^t$ . Как видно, экспериментальные значения отношения  $I_{210}/I_{200}$  для всех  $P_0$  хорошо согласуются с расчетными, тогда как отношения  $I_{210}/I_{220}$  лежат заметно ниже расчетных, приближаясь к ним с увеличением  $P_0$ . Последнее свидетельствует об уменьшении вклада газовой компоненты в интенсивность пика (220), т.е. об увеличении, как этого и следует ожидать, степени кластеризации  $\text{CO}_2$  с ростом  $P_0$ . Затем для каждого  $P_0$ , т.е.  $\bar{N}$ , измерялось отношение интенсивностей  $I_{200}/I_{220}$ , (экспериментальное значение  $I_{220}$  является суммой вкладов  $(I_{220})_{\text{cryst}} + I_{\text{gas}}$ ). В итоге можно записать:

$$\frac{I_{200}}{(I_{220})_{\text{cryst}} + I_{\text{gas}}} = \frac{(I_{200}/I_{220})_{\text{cryst}}^t}{1 + I_{\text{gas}}/(I_{220})_{\text{cryst}}}, \quad (2)$$

Здесь левая часть целиком определяется из эксперимента, а значение  $(I_{200}/I_{220})_{\text{cryst}}^t = 1/0,42 = 2,38$ , о чем говорилось выше. Из (2) мы находили отношение  $I_{\text{gas}}/(I_{220})_{\text{cryst}} = \beta_{\text{gas}}v_{\text{gas}}/(\beta_{\text{cryst}}v_{\text{cryst}})$ , где  $v_{\text{gas}}$  и  $v_{\text{cryst}}$  — число несконденсировавшихся и сконденсировавшихся молекул соответственно,  $\beta_{\text{gas}}$  и  $\beta_{\text{cryst}}$  — множители интенсивностей, учитывающие структурные факторы отражения для мономера и кристалла. В случае  $\text{CO}_2$  по нашим расчетам при использовании подхода [11] величина  $\beta_{\text{cryst}}/\beta_{\text{gas}} \approx 6,2$ .

Затем в соответствии с (1) мы построили зависимости  $v_{\text{cryst}}/(v_{\text{cryst}} + v_{\text{gas}})$  от  $\ln \bar{N}$  как для чистого  $\text{CO}_2$ , так и для газовой смеси  $\text{CO}_2$  с криптоном. Полученные зависимости представлены на рис. 2. Как видно, в обоих случаях в широкой области значений  $\bar{N}$  экспериментальные точки в полулогарифмических координатах хорошо укладываются на прямые, проведенные по методу наименьших квадратов без учета на каждом рисунке крайней правой точки. Тангенсы углов наклона этих прямых равны 0,03 и 0,07 для  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2$  с Kr соответственно. Согласно (1), указанные коэффициенты равны отношению  $(T_c/\epsilon_0)$ . Для кластеров двуокиси углерода  $\epsilon_0 \approx 3,1 \cdot 10^3$  К [12], поэтому в случае чистого  $\text{CO}_2$  величина  $T_c \approx 95$  К. Это значение весьма близко к теоретическому  $T_c = 110$  К, вычисленному для максимальной скорости зародышеобразования в струе  $\text{N}_2\text{O}$  при  $P_0 = 0,7$  и  $T_0 = 285$  К [13]. Заметим, что  $\text{N}_2\text{O}$  является веществом, которое по своим термодинамическим параметрам весьма близко к  $\text{CO}_2$ .

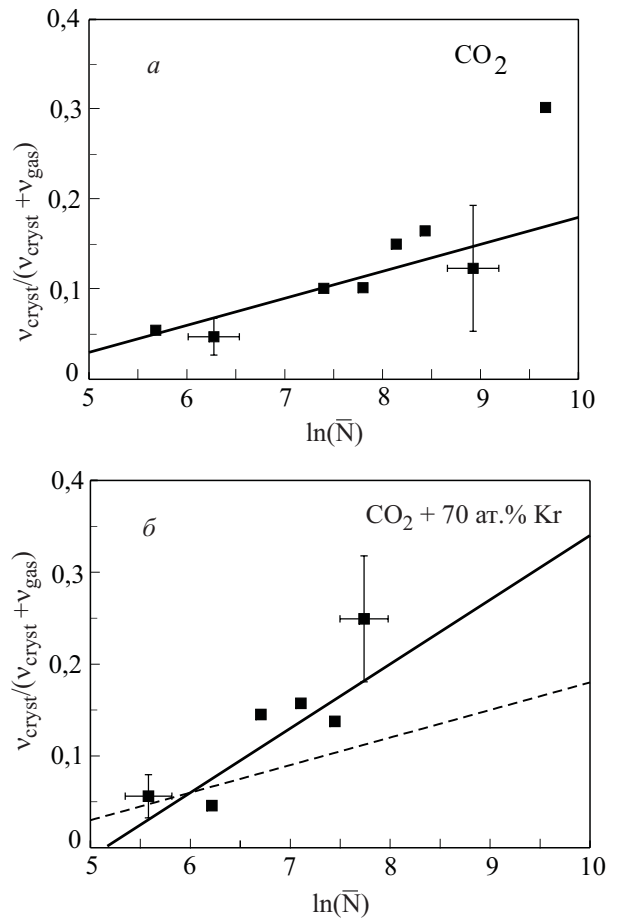


Рис. 2. Зависимость доли сконденсировавшихся молекул в сверхзвуковой струе чистого  $\text{CO}_2$  (а) и смеси  $\text{CO}_2$ -Kr (б) от среднего числа молекул в кластере  $\bar{N}$ . Сплошные прямые отображают ход экспериментальных точек, пунктир на рис. 2,б соответствует сплошной прямой на рис. 2,а.

Наши наблюдения показали, что в сверхзвуковой струе газовой смеси  $\text{CO}_2$  с Kr формируются кластеры  $\text{CO}_2$ . Однако в этом случае величина углового коэффициента указанной выше линейной зависимости более чем в два раза превышает его значение, которое мы определили при конденсации  $\text{CO}_2$  в однокомпонентной струе. В результате  $T_c$  для конденсации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси оказывается равной примерно 220 К.

Как следует из (1), при малой степени кластеризации ( $v_{\text{gas}} \gg v_{\text{cryst}}$ ) увеличение  $T_c$  для газовой смеси свидетельствует, при фиксированном значении  $\bar{N}$ , об увеличении числа кластеров  $n_{\text{cl}}$ , что, в свою очередь, означает рост числа зародышевых центров конденсации. Последнее представляется весьма вероятным, поскольку значительное количество атомов криптона в газовой смеси (70 ат. %) должно способствовать образованию димеров и тримеров Kr, которые могут служить зародышами для последующей гетерогенной конденсации  $\text{CO}_2$ .

4. Таким образом, в работе впервые проведена экспериментальная проверка термодинамического соотноше-

ния (1), связывающего между собой число кластеров  $n_{cl}$ , среднее число атомов в кластере  $\bar{N}$  и температуру конденсации газа  $T_c$  в адиабатически расширяющейся сверхзвуковой струе. Установлена справедливость соотношения (1) как для чистого CO<sub>2</sub>, так и для газовой смеси CO<sub>2</sub> – Kr.

Для чистого CO<sub>2</sub> в области давлений  $P_0$  от 0,5 до 3,5 атм ( $\bar{N}$  от  $3 \cdot 10^2$  до  $8 \cdot 10^3$  молекул/кластер) определена температура конденсации  $T_c = 95$  К. В случае смеси CO<sub>2</sub> + 70 ат. % Kr температура конденсации, определявшаяся в интервале  $P_0$  от 0,5 до 2 атм ( $\bar{N}$  от  $3 \cdot 10^2$  до  $2,3 \cdot 10^3$  молекул/кластер), увеличивается до  $T_c = 220$  К, что, возможно, связано с процессами гетерогенной нуклеации. Верифицированное нами соотношение (1) открывает новые возможности в исследовании процессов кластерообразования в сверхзвуковых струях.

В заключение авторы выражают благодарность В.В. Данчуку и А.П. Конотопу за помощь при расчете интенсивности отражений.

1. Б.М. Смирнов, *УФН* **164**, 665 (1994).
2. Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *ФНТ* **30**, 47 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 34 (2004)].
3. O.F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
4. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма в ЖТФ* **34**, 88 (2008).
5. V.P. Krainov and M.B. Smirnov, *Phys. Rep.* **370**, 237 (2002).
6. I. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, and Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.* **88**, 211 (1984).
7. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 1551 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1182 (2006)].
8. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **34**, 1220 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 1030 (2008)].

9. G. Torchet, H. Bouchier, I. Farges, M.F. Feraudy, and B. Raoult, *J. Chem. Phys.* **81**, 2137 (1984).
10. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 758 (1994)].
11. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов*, Физматгиз, Москва (1961).
12. *Physics of Cryocrystals*, V. Manzhelii and Yu. Freiman (eds.), AIP Press, American Institute Physics, Woodbury, New York (1996).
13. А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, *ЖЭТФ* **125**, 222 (2004).

## Cluster formation in supersonic CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>–Kr jets

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

The thermodynamic relation [V.P. Krainov and M.B. Smirnov, *Phys. Rep.* **370**, 237 (2002)] between cluster number, average number of atoms, and gas condensation temperature in an adiabatically expanding supersonic jet was checked experimentally for the first time. The relation was found to be valid for both pure CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>–Kr gas mixture. The condensation temperatures were determined to be 95 and 220 K for pure CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>–Kr gas mixture.

PACS: 61.46.Bc Clusters;  
81.10.Aj Theory and models of crystal growth; physics of crystal growth, crystal morphology, and orientation.

Keywords: supersonic jet, cluster, cluster size, condensation temperature.