

## Кинетика гомогенной кристаллизации азота по данным электронографии свободных кластеров

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 24 апреля 2005 г.

Проведено электронографическое исследование структуры свободных кластеров азота  $(N_2)_{\bar{n}}$  в интервале средних размеров:  $10^2 \leq \bar{n} \leq 10^5$  молекул/кластер. Впервые получены кластерные пучки азота, состоящие из моноструктурных агрегаций с гексагональной плотной упаковкой молекул. На основании анализа полученных результатов предложена последовательность структурных превращений, приводящая к образованию высокотемпературной  $\beta$ -фазы азота в массивных образцах при гомогенной нуклеации.

Проведено електронографічне дослідження структури вільних кластерів азоту  $(N_2)_{\bar{n}}$  в інтервалі середніх розмірів:  $10^2 \leq \bar{n} \leq 10^5$  молекул/кластер. Вперше отримано кластерні пучки азоту, які складаються з моноструктурних агрегацій з гексагональним щільним пакуванням молекул. На підставі аналізу отриманих результатів запропоновано послідовність структурних перетворень, що призводить до утворення високотемпературної  $\beta$ -фазы азоту в масивних зразках при гомогенній нуклеації.

PACS: 36.40.-c, 36.40.Ei

### Введение

Значительный научный интерес к кластерам обусловлен их промежуточным положением между изолированной микрочастицей и макросистемой. Это позволяет использовать кластеры для изучения механизмов и скоростей формирования структуры и свойств массивного вещества на самых начальных этапах его образования. Для осуществления такого рода исследований обычно используются агрегации, содержащие от нескольких атомов (молекул) до нескольких сот микрочастиц.

Наряду с этими объектами несомненный интерес представляет изучение крупных агрегаций (нанокластеров), содержащих от  $10^3$  до  $10^5$  атомов(молекул)/кластер. Линейные размеры таких агрегаций лежат в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем. Структура и свойства коров нанокластеров, несмотря на значительное количество поверхностных атомов, являются хорошей аппроксимацией свойств и структуры массивных систем. Если нанокластеры сформированы в адиабатически расширяющейся газовой струе и свобод-

ны от подложки, то с их помощью удобно изучать структурные превращения, которые могут происходить в конденсированном веществе в условиях глубокого переохлаждения и гомогенной нуклеации. В этих условиях возможна реализация метастабильных структур, формирование которых обусловлено кинетикой их роста.

Структуру кластеров азота ранее исследовали в работах [1–4]. В результате проведенных наблюдений были оценены размерные границы существования икосаэдрических кластеров и высказано предположение относительно механизма трансформации икосаэдрической структуры в кристаллическую. Необходимо, однако, отметить, что все наблюдения в цитированных выше работах выполнялись на кластерах  $(N_2)_{\bar{n}}$  малых ( $\bar{n} \leq 10^2$ ) и промежуточных ( $\bar{n} \sim 10^3$ ) размеров, тогда как для получения достаточно полной и адекватной информации о механизмах формирования кристаллической фазы требуются надежные данные о структуре более крупных агрегаций.

Целью настоящей работы являлось проведение исследований структурных превращений в свобод-

ных кластерах азота в широком интервале их размеров. Область средних размеров  $\bar{n}$  изучаемых агрегаций была существенно увеличена в сторону больших кластеров, вплоть до  $\bar{n} \sim 10^5$  молекул/кластер. В результате впервые были получены моноструктурные нанокластеры  $N_2$  с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ) молекул, а также подробно прослежена последовательность превращений, приводящая к формированию высокотемпературной  $\beta$ -фазы азота.

### Методика эксперимента

Свободные от подложки кластеры азота формировались в процессе изоэнтропийного расширения сверхзвуковой струи  $N_2$ , истекающей в вакуум. Наблюдения проводили на установке, состоявшей из стандартного электронографа, генератора сверхзвукового кластерного пучка и охлаждаемого жидким водородом криогенного конденсационного насоса, откачивавшего газ струи. Для создания сверхзвуковой струи использовали коническое сопло с диаметром критического сечения 0,34 мм, углом раствора конуса  $8,6^\circ$  и отношением площадей входного сечения к критическому, равным 36,7. Подробное описание установки дано в работе [3]. Здесь отметим только наиболее существенные моменты, касающиеся методики эксперимента.

Как известно, величина кластеров, плотность их потока и распределение по размеру задаются параметрами сопла, температурой  $T_0$  и давлением  $P_0$  газа на входе в сопло, а также термодинамическими свойствами самого газа. При неизменной геометрии сопла размер кластеров и плотность их потока возрастают с увеличением  $P_0$  и уменьшением  $T_0$  [5]. В нашем случае, из соображения удобства эксперимента, изменение среднего размера кластеров осуществлялось путем варьирования  $P_0$  вплоть до 0,6 МПа включительно при постоянной  $T_0 = 100$  К. Впервые реализованная для азота достаточно низкая температура  $T_0$  позволяла создавать кластерные пучки с большим  $\bar{n}$  при относительно невысоких  $P_0$ . В работе исследовали структуру агрегаций с  $\bar{n}$  в интервале  $5 \cdot 10^2 \leq \bar{n} \leq 1 \cdot 10^5$  молекул/кластер. В зоне дифракции, удаленной от среза сопла на 100 мм, температуру кластеров определяли путем сравнения измеренных значений параметров решетки с известной из [6] зависимостью этих параметров от температуры. В результате для кластеров исследованных размеров температура составляла  $T_{\text{eq}} = (38 \pm$

$\pm 5)$  К, причем 5 К — это максимальная ошибка в отдельных измерениях. Отметим, что средняя температура кластеров 38 К превышала температуру фазового превращения  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  в массивном  $N_2$ , равную 35,6 К. Независимым аргументом в пользу достоверности определения средней температуры кластеров являлось то, что кристаллическая структура больших агрегаций с  $\bar{n} \geq 10^4$  соответствовала структуре  $\beta$ -фазы массивного  $N_2$ \*.

Средний размер кристаллических кластеров с  $10^3 \leq \bar{n} \leq 10^4$  молекул/кластер определялся с помощью формулы Селякова — Шеррера (СШ). Для малых «некристаллических» агрегаций ( $\bar{n} < 10^3$  молекул/кластер), а также крупных кристаллических нанокластеров ( $\bar{n} \geq 10^4$  молекул/кластер), в которых возможна реализация поликристаллического состояния, использовалось соотношение  $\bar{n} = kP_0^{2,00}$ , справедливое при  $T_0 = \text{const}$ . Хорошее выполнение указанной зависимости в широкой области значений  $\bar{n}$  была подтверждена для кристаллических кластеров азота в работе [3] электронографическим методом и масс-спектрометрическим в [5] для «некристаллических» кластеров ( $\bar{n} \sim 10^2$ ). Значение коэффициента  $k$  определяли из расчетов  $\bar{n}$  по формуле СШ для кристаллических кластеров промежуточного размера.

В процессе эксперимента осуществляли фотографическую регистрацию дифракционных картин. Полученные электронограммы сканировали с разрешением 600 точек/дюйм и обрабатывали на компьютере. Из полученных денситограмм по методике, описанной в [7], выделяли фон, обусловленный некогерентной и газовой составляющими рассеянных электронов.

На рис. 1 представлена серия полученных нами денситограмм, иллюстрирующих эволюцию дифракционной картины с изменением среднего размера кластеров. Дифрактограмма 1 соответствует наиболее малым кластерам, сформировавшимся при  $P_0 = 0,075$  МПа. Средний размер кластеров в данном случае составлял 500–600 молекул/кластер. Распределение интенсивности, иллюстрируемое кривой 1, в основных чертах соответствует дифракционной картине, характерной для многослойных икосаэдрических кластеров. Наряду с этим наблюдается некоторая особенность, ранее не зафиксированная в работах [2–4]. Суть этой особенности в том, что левое «крыло» наиболее интенсивного максимума ( $s = 1,92 \text{ \AA}^{-1}$ ) имеет слабый перегиб, отмеченный на рисунке стрелкой. Положение перегиба

\* Значение  $T_{\text{eq}}$  не изменялось с размером кластеров, о чем свидетельствовало совпадение положений дифракционных максимумов в случае разных  $\bar{n}$ .

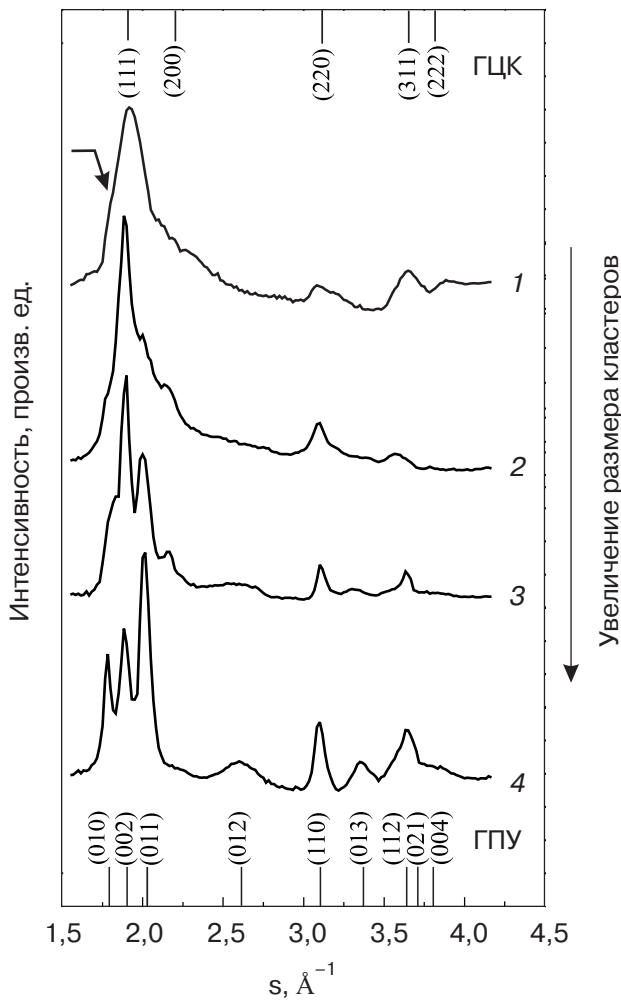


Рис. 1. Дифракционные картины после вычитания фона от кластерных пучков азота с различным  $\bar{n} \cdot 10^3$ , молекул/кластер: 0,55 ( $P_0 = 0,075$  МПа) (1); 2,2 ( $P_0 = 0,15$  МПа) (2); 10 ( $P_0 = 0,3$  МПа) (3); 50 ( $P_0 = 0,55$  МПа) (4).  $s = (4\pi \sin \theta) / \lambda$  — вектор дифракции,  $\theta$  — угол Брэгга,  $\lambda$  — длина электронной волны.

$s = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$  соответствует положению дифракционного максимума (100) высокотемпературной  $\beta$ -фазы азота, обладающей ГПУ структурой. Таким образом, характер дифракционной картины свидетельствует о том, что в кластерном пучке наряду с преобладающим количеством икосаэдрических кластеров присутствует незначительное число ГПУ агрегаций, размер которых должен превышать среднее значение 500–600 молекул/кластер.

С увеличением  $\bar{n}$  наблюдаются существенные изменения дифрактограмм. Это иллюстрирует кривая 2, соответствующая кластерному пучку азота, сформированному при  $P_0 = 0,15$  МПа. Средний размер кластеров в этом случае составлял 2200 молекул/кластер. На дифрактограмме отчетливо фиксируются ГПУ максимумы (100), (101), (103)  $\beta$ -фазы азота. Весьма интересно, что наряду с этим дифракционная картина свидетельствует о присут-

ствии в кластерном пучке агрегаций с кубической структурой. На это указывает наличие свойственного только этой упаковке молекул максимума (200), а также anomalously большая высота  $H_{\Sigma}$  пика при  $s = 1,92 \text{ \AA}^{-1}$ , что можно объяснить наложением ГПУ пика (002) на наиболее интенсивный пик (111) кубической фазы. Эти пики совпадают по положению. Заметим, что отношение высоты пика (200) кубической структуры  $H_{200}$  к разности высот суммарного пика  $H_{\Sigma}$  и ГПУ пика  $H_{002}$  хорошо коррелирует с отношением интенсивностей  $I_{200}/I_{111}$  максимумов (200) и (111) кубической фазы, т.е.

$$\frac{H_{200}}{H_{\Sigma} - H_{002}} \approx \frac{I_{200}}{I_{111}}$$

При этом высоту  $H_{002}$  рассчитывали по наблюдаемым нами высотам  $H_{100}$  и  $H_{101}$  ГПУ пиков (100) и (101). Полученное равенство является дополнительным подтверждением присутствия пика (111) кубической фазы.

Дальнейшее увеличение среднего размера кластеров сопровождалось ростом интенсивностей ГПУ пиков и уменьшением их полуширин (см. кривую 3). Наблюдавшаяся трансформация дифракционной картины указывает на увеличение количества и размеров агрегаций с ГПУ структурой. Как видно из сравнения кривых 2 и 3, с ростом  $\bar{n}$  также обостряются пики кубической фазы, однако при этом заметно снижается их интенсивность, свидетельствуя, тем самым, об уменьшении количества агрегаций с кубической структурой. В тех случаях, когда размер  $\bar{n}$  превышал  $1 \cdot 10^4$  молекул/кластер, в кластерных пучках обнаруживались наночастицы только с ГПУ структурой, стабильной для  $T = 38$  К. Сказанное наглядно иллюстрирует кривая 4, относящаяся к кластерным пучкам с  $\bar{n} \approx (4-5) \cdot 10^4$  молекул/кластер. Следует отметить, что наблюдение сверхзвуковых пучков азота, состоящих только из агрегаций с равновесной для данной температуры ГПУ структурой, было осуществлено впервые в настоящей работе.

Прежде чем анализировать данные эксперимента, следует подробно остановиться на особенностях электронографии кластерных пучков, которая в отличие от исследований на подложке позволяет получать важную информацию о структурных превращениях, происходящих за очень короткий промежуток времени. Рисунок 2 качественно иллюстрирует развитие во времени процессов в кластерах сверхзвуковой струи, формируемых из жидких капель, которые, как известно, образуются внутри сверхзвукового сопла на первом этапе конденсации газа. Время  $t_0 \approx (2-4) \cdot 10^{-6}$  с на этом рисунке обозначает суммарное время формирования кластеров

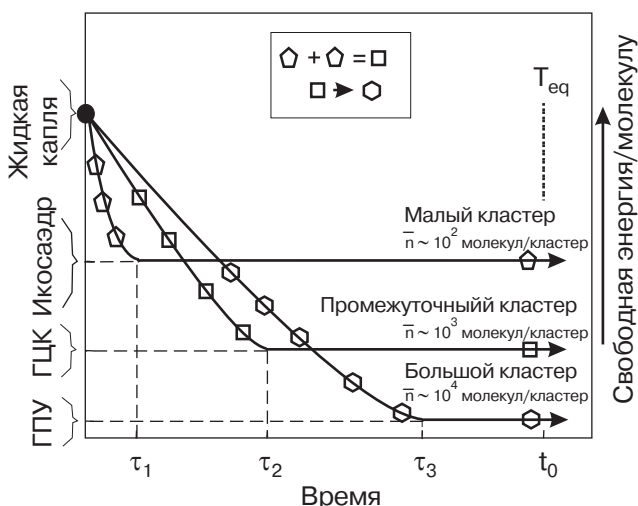


Рис. 2. Схема развития во времени процессов, протекающих в кластерах сверхзвуковой струи. Структура кластеров: икосаэдрическая (◇), кубическая (□), ГПУ (○).  $\tau_i$  — характеристические времена охлаждения кластеров до фиксируемой в зоне дифракции равновесной температуры  $T_{eq}$ ;  $t_0 \approx (2-4)$  мкс — суммарное время формирования кластеров и прохождения ими зоны дифракции. Горизонтальные жирные линии соответствуют температуре  $T = T_{eq}$ .

и прохождения ими зоны дифракции электронов. Времена  $\tau_i$  — характерные времена охлаждения кластеров до фиксируемой в зоне дифракции температуры  $T_{eq}$ . На оси ординат показаны различные состояния кластеров (фактически по оси отложена свободная энергия на одну молекулу). В случае  $T = T_{eq}$  равновесной является ГПУ структура. Для кластеров больших размеров время охлаждения ( $\tau_3$ ) наибольшее, поскольку скорость охлаждения  $v$  обратно пропорциональна характеристическому линейному размеру кластера  $r$  ( $v \propto 1/r$  или  $v \propto \sqrt[3]{1/\bar{n}}$ ). Это связано с тем, что охлаждение свободных от подложки агрегаций происходит только за счет испарения образующих их микрочастиц. В случае малых кластеров может иметь место эффект «закалки», обеспечивающий возможность наблюдения в зоне дифракции метастабильных структур\*. В рамках этой картины можно достаточно подробно воссоздать кинетику процесса формирования высокотемпературной ГПУ структуры азота в условиях гомогенной нуклеации.

Еще до достижения зоны дифракции при низких значениях  $P_0$  (малая плотность кластерных пучков и малые размеры агрегаций  $\bar{n} \approx 10^2$  молекул/клас-

тер) формируются практически не взаимодействующие между собой кластеры с икосаэдрической структурой. По мере роста  $P_0$  увеличивается как средний размер кластеров, так и плотность кластерных пучков. Вероятность столкновений кластеров с последующей их коалесценцией становится значительной. Вследствие коалесценции икосаэдрических образований возникают области ГЦК структуры с дефектами упаковки [8,9]. Пересечение таких областей создает на поверхности агрегаций незарастающие в процессе роста кластера атомные ступени, обеспечивающие в дальнейшем быстрый и бездефектный рост кубической фазы. Специфика такого роста, а также кратковременность пребывания кластера в перегретом состоянии ( $\tau \ll t_0$ ) обеспечивают условия для наблюдения метастабильной при  $T = 38$  К кубической структуры. С ростом  $\bar{n}$  увеличивается продолжительность пребывания кластера при температурах, значительно превышающих  $T_{eq}$ , и, таким образом, увеличивается вероятность перехода кластера в равновесное состояние. Именно с этим обстоятельством связано наблюдавшееся с ростом  $\bar{n}$  увеличение долевого вклада равновесной ГПУ структуры и уменьшение доли метастабильной кубической, полностью исчезавшей при  $\bar{n} \geq (4-5) \cdot 10^4$  молекул/кластер.

По нашему мнению, результаты электронографии сверхзвукового кластерного пучка освещают кинетику формирования высокотемпературной  $\beta$ -фазы  $N_2$  в условиях гомогенной нуклеации в массивных образцах. Действительно, согласно гипотезе Франка [10], недавно подтвержденной экспериментально в работе [11] для металлов и авторами [7] для инертных газов, в переохлажденной жидкой капле возникают области с икосаэдрической структурой. Мы считаем, что коалесценция таких областей приводит к быстрому росту метастабильной при  $T > 35,6$  К ГЦК фазы, трансформирующейся в дальнейшем в равновесную ГПУ  $\beta$ -фазу азота.

### Выводы

В работе впервые зафиксированы моноструктурные кластеры азота с гексагональной плотной упаковкой молекул и прослежена размерная эволюция структуры кластеров. Анализ результатов эксперимента позволил воссоздать кинетику формирования  $\beta$ -фазы азота в массивных образцах в условиях гомогенной нуклеации. Этот процесс имеет следующие этапы: жидкость — возникновение областей с

\* Согласно [2], для кластеров с  $\bar{n} \leq 10^2$  молекул/кластер равновесной является структура с осью симметрии 5-го порядка.

икосаэдрической структурой — формирование метастабильной кубической фазы — образование стабильной  $\beta$ -фазы азота. Полученные результаты дают основание полагать, что в случае криокисталлов с малым вкладом анизотропной составляющей в суммарную энергию решетки указанная последовательность превращений имеет фундаментальный характер.

1. I. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, and Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.* **88**, 211 (1984).
2. F. Calvo, G. Torchet, M.F. de Feraudy, *J. Chem. Phys.* **111**, 4650 (1999).
3. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
4. S.I. Kovalenko, D.D. Solnyshkin, E.T. Verkhovtseva, and V.V. Eremenko, *J. Cryst. Growth* **191**, 553 (1998).
5. O.F. Hagen and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
6. *Physics of Cryocrystals*, V. Manzhelii and Yu. Freiman (eds.), AIP Press, American Institute Physics, Woodbury, New York (1996).
7. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 262 (2004).
8. B.W. van de Waal, *J. Cryst. Growth* **158**, 153 (1996).

9. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **26**, 279 (2000).
10. F.C. Frank, *Proc. R. Soc. London* **A215**, 43 (1952).
11. K.F. Kelton, G.W. Lee, A.K. Gangopadhyay, R.W. Hyers, T.J. Rathz, J.R. Rogers, M.B. Robinson, and D.S. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 195504 (2003).

#### The kinetics of homogeneous crystallization of nitrogen from electron diffraction data for free clusters

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

The structure of free clusters of nitrogen,  $(N_2)_{\bar{n}}$ , in the range of medium sizes,  $10^2 \leq \bar{n} \leq 10^5$  molecule/cluster, was studied by the electron diffraction technique. The nitrogen cluster bundles consisting of monostructure aggregations with a hexagonal close packing of the molecules were obtained for the first time. The analysis of the measured data made it possible to suggest a sequence of structural transformations resulting finally in the formation of a high temperature  $\beta$ -phase of nitrogen in bulk samples on homogeneous nucleation.