

Диагностика состава и размера кластеров, сформированных в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar–Kr

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

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

Статья поступила в редакцию 7 апреля 2015 г., после переработки 13 мая 2015 г., опубликована онлайн 23 июня 2015 г.

Для бинарных Ar–Kr кластеров размером \bar{N} от $1 \cdot 10^3$ до $9 \cdot 10^4$ атомов/кластер электронографическим методом исследована зависимость содержания компонентов в кластерах от их размера и состава исходной газовой смеси. Впервые представлена диаграмма, показывающая, при каких условиях в струе вместо гетерогенных Ar–Kr кластеров конденсируются однокомпонентные Kr кластеры. Установлено, что ключевыми параметрами для анализа состава кластеров являются критический радиус кластеров R_{cr} и критическая газовая концентрация криптона C_{cr} . Для области формирования гетерогенных кластеров (при $C_{Kr}^{gas} < C_{cr}$ и $R > R_{cr}$) приведено аналитическое соотношение, количественно описывающее эффект обогащения таких кластеров криптоном. Полученные результаты дают возможность в дальнейших экспериментах с бинарными струями инертных и простейших молекулярных газов предсказывать состав формируемых кластеров, а также одновременно управлять размером и составом кластеров.

Для бінарних Ar–Kr кластерів розміром \bar{N} від $1 \cdot 10^3$ до $9 \cdot 10^4$ атомів/кластер електронографічним методом досліджено залежність змісту компонентів в кластерах від їх розміру та складу початкової газової суміші. Вперше представлено діаграму, що показує, за яких умов в струмені замість гетерогенних Ar–Kr кластерів конденсуються однокомпонентні Kr кластери. Встановлено, що ключовими параметрами для аналізу складу кластерів є критичний радіус кластерів R_{cr} та критична газова концентрація криптону C_{cr} . Для області формування гетерогенних кластерів (при $C_{Kr}^{gas} < C_{cr}$ та $R > R_{cr}$) приведено аналітичне співвідношення, що кількісно описує ефект збагачення таких кластерів криптоном. Отримані результати дають можливість в подальших експериментах з бінарними струменями інертних і простих молекулярних газів передбачати склад формованих кластерів, а також одночасно управляти розміром і складом кластерів.

PACS: 36.40.–с Атомные и молекулярные кластеры;
61.05.J– Дифракция и рассеяние электронов;
47.61.Jd Многофазные струи.

Ключевые слова: кластер, аргон, криптон, концентрационный состав, радиус кластера, эффект обогащения.

Введение

Начиная с пионерской работы Э. Беккера и др. [1] по исследованию кластеров H_2 , N_2 , Ar, свободные от подложки атомарные и молекулярные кластеры получают методом адиабатического расширения газа в вакуум через сопло. Метод получил широкое применение для прикладных целей, а также для решения фундаментальных задач физики гомогенных (однокомпонентных) и гетерогенных (смешанных) наносистем.

Гетерогенные кластеры, как и гомогенные, демонстрируют целый ряд необычных свойств, которые относятся к «чисто» кластерным, т.е. присущим только системам с конечным числом частиц. Например, в кластерах Ar–Xe, получаемых методом «co-expansion» (конденсация предварительно приготовленной смеси газов в вакууме), происходит радиальная сегрегация компонентов, когда ксеноновый кор покрывается аргоновой оболочкой [2,3]*. По спектрам катодоллюминесценции этих класте-

* Способом “pick-up” (холодные однокомпонентные кластеры покрывают частицами другого газа) можно формировать неравновесные кластеры с аргоновым кором и ксеноновой оболочкой [4].

ров с числом частиц $\bar{N} \approx 600$ атомов/кластер установлен полный распад на чистые компоненты, что не наблюдается для массивных Ar–Xe образцов, полученных конденсацией газовой смеси на криоподложку. В массивных Ar–Xe образцах с ограниченной растворимостью компонентов имеет место распад на два раствора с содержанием аргона (ксенона) 0,07–0,1 молярных долей единицы в каждом из них [5,6]. Сегрегация компонентов наблюдалась также в кластерах Ar–Ne, где аргоновый кор покрывается атомами неона с образованием резкого интерфейса между кором и поверхностной оболочкой [7]. В [8] вопрос о фазовой сегрегации был рассмотрен теоретически для бинарных кластеров инертных газов с числом атомов от 50 до 240.

При электронографическом исследовании N₂–Ar кластеров наблюдались структурные состояния, которые не были известны для массивных криокристаллов N₂–Ar [9]. Так, для больших кластеров ($\bar{N} \approx 10^5$ атомов/кластер), где можно было ожидать появления ГЦК структуры массивных образцов, наблюдалась или ГПУ, или смешанная ГПУ+ГЦК структура. В чистом виде ГЦК структура формировалась только в кластерах с числом атомов менее $\bar{N} \approx 10^4$ атомов/кластер в результате трансформации икосаэдрической структуры.

Значительное внимание уделяется оптическим свойствам гетерогенных кластеров инертных газов. В работе [10] проведены обширные исследования спектров поглощения кластеров инертных газов (в том числе Ne), получаемых способами со-expansion и pick-up. В кластерах R_mNe_n и R_mHe_n, где R = Ar, Kr, Xe, обнаружены интерфейсные экситоны, причем в случае R = Ar они имеют очень малую глубину проникновения (~0,5 Å) в объем кластера. В последние годы развернулись работы по спектроскопии кластеров инертных газов с использованием очень интенсивных (10¹¹–10¹³ Вт/см²) импульсов ВУФ излучения, перестраиваемых по длине волны. Эксперименты позволяют изучать особенности резонансной передачи большой энергии на уровне объемных и поверхностных экситонов [11]. Представляются интересными подобные эксперименты с гетерогенными кластерами, где имеются переходы на уровне интерфейсных экситонов.

Для икосаэдрических кластеров Xe с малой примесью Ar обнаружены полосы люминесценции, близкие по положению к поверхностным и объемным экситонным переходам в кристаллическом Xe [12,13]. Эффект объясняется образованием экситон-примесных комплексов с гигантскими силами осциллятора (эффект Рашбы), в результате чего экситонные уровни ксенона проявляются в излучении даже в некристаллической среде. В [14] на примере бинарных кластеров SF₆–Ar и SF₆–Kr разработан оптический метод регистрации переходов от икосаэдрической к ГЦК структуре. ИК спектроскопия молекул SF₆ показала, что этот переход проявляется в Ar и Kr кластерах размером $\bar{N} \approx 2 \cdot 10^3$ атомов/кластер.

Важно отметить прикладные работы, выполняемые с гетерогенными кластерами. Уже сравнительно давно атомарно-кластерные пучки используют для создания мощных источников излучения, близких по спектральному распределению к спектру Солнца за пределами земной атмосферы [15,16]. При возбуждении электронами сверхзвуковых пучков на основе смеси Ar–Kr с добавками Ne (используют также смесь Ar–Kr–Xe) в спектральной области 1–140 нм генерируется поток излучения с плотностью энергии на порядок выше плотности солнечной радиации, а в интервале солнечных вспышек 1–10 нм это превышение достигает нескольких порядков. Такие источники применяют в космическом материаловедении для проведения испытаний радиационной стойкости материалов.

Огромный интерес вызывают прикладные эксперименты по изучению наноплазмы, возникающей при воздействии на гомогенные и гетерогенные ван-дер-ваальсовы кластеры мощными лазерными импульсами (> 10¹⁶ Вт/см²) фемтосекундной длительности. Свободные кластеры поглощают в вакууме почти 100% лазерной энергии, которая конвертируется в энергию быстрых электронов (несколько кэВ), многозарядных ионов (вплоть до 1 мэВ), а также в очень интенсивную эмиссию X-фотонов с энергией несколько кэВ и выше (эффективность преобразования лазерного излучения в рентгеновское достигает 1%) [17–22]. Основное число работ в этом направлении выполнено с гомогенными кластерами инертных газов. В качестве примера молекулярных мишеней укажем работу [23], где эксперименты проводились с CO₂ и N₂O кластерами больших размеров. Особый интерес также вызывают эксперименты с кластерами D₂, T₂, CD₄, D₂O и T₂O, в которых за время существования кластерной наноплазмы происходит термоядерный синтез с выходом нейтронов.

В последние годы эксперименты по наноплазме стали проводиться с бинарными кластерами инертных газов, с кластерами на основе смеси инертных газов и различных молекул, в том числе дейтерия. Выяснилось, что используя смешанные кластеры, можно существенно повысить выход частиц и фотонов по указанным каналам реакций, получать новые режимы образования наноплазмы. Так, в кластерах Xe_n(D₂)_m выход нейтронов должен возрасти на несколько порядков по сравнению с кластерами (D₂)_m [24]. Для кластеров Ar–H₂O, относительно чистых Ar кластеров, возрастает интегральное поглощение лазерной энергии, в несколько раз увеличивается выход высокоэнергетических ионов и электронов и на порядок возрастает выход рентгеновских фотонов [25]. Подобные сравнительные измерения проведены также с кластерами Ar–CS₂ [26]. В кластерах Ar–Xe, где происходит, как отмечалось выше, полная радиальная сегрегация компонентов, особенности образования наноплазмы зависят от толщины поверхностного слоя аргона [27].

Методика эксперимента

В отличие от гомогенных кластеров, структурными, фазовыми и оптическими свойствами гетерогенных кластеров можно управлять, меняя не только размер, но также их концентрационный состав. Например, в наноплазме на кластерах Ag–H₂O и Ag–CS₂ варьирование концентраций компонентов приводит к изменению выхода частиц и X-фотонов [25,26]. В кластерах N₂–Ag существование и последовательность структурных переходов зависит от концентрации аргона [9]. Сильное влияние состава на физические свойства кластеров можно проследить и для других бинарных систем.

С этой точки зрения исключительно важным для дальнейшего развития экспериментов с гетерогенными кластерами является вопрос об их концентрационном составе. Результаты экспериментальных работ показывают, что состав бинарных кластеров, получаемых способом «со-expansion», существенно отличается от состава газовой смеси на входе в сопло. Наблюдается так называемый эффект обогащения кластеров тяжелым компонентом газовой смеси. Так, если в исходном N₂–Ag газе концентрацию аргона $C_{\text{Ag}}^{\text{gas}}$ увеличивать от 0,02 до 0,25*, то его концентрация в кластерах $C_{\text{Ag}}^{\text{cl}}$ оказывается существенно выше и изменяется от 0,17 до 0,67 [9]. На основании результатов другого эксперимента [28], также выполненного на системе N₂–Ag, следует, что при $C_{\text{Ag}}^{\text{gas}} = 0,1$ его концентрация в смешанном кластере может достигать 0,35. Эффект обогащения наблюдался также как в больших Ag–Kг и Kг–Xe [29], так и в малых Kг–Xe кластерах размером 30–37 атомов/кластер [30]. В обеих системах коэффициент обогащения криптоном $\eta = C_{\text{Xe}}^{\text{cl}}/C_{\text{Xe}}^{\text{gas}}$ или ксеноном $C_{\text{Xe}}^{\text{cl}}/C_{\text{Xe}}^{\text{gas}}$ заметно превышал единицу и немонотонным образом зависел от суммарного давления газа P_0 и концентрации Kг (Xe) на входе в сопло [29].

Задача настоящей работы состояла в установлении, на основе экспериментальных данных, фундаментальных закономерностей формирования состава бинарных кластеров. В частности, необходимо было исследовать зависимость коэффициента обогащения от размера кластеров. Решение поставленной задачи позволило бы в дальнейших экспериментах с бинарными системами одновременно управлять размерами и составом кластеров, что значительно расширило бы возможности для исследования различных оптических, структурных и других свойств гетерогенных кластеров. Исследования проводили электронографическим методом на Ag–Kг кластерах. Эта бинарная система в твердой фазе характеризуется неограниченной растворимостью и, как следствие, является хорошим модельным объектом для понимания самых общих для ван-дер-ваальсовых кластеров закономерностей процессов обогащения.

Определение состава, размера и структуры Ag–Kг кластеров осуществляли электронографическим методом. Основными элементами использовавшейся установки (подробное описание в [31,32]) были электронограф, генератор сверхзвукового кластерного пучка и охлаждающийся жидким водородом мощный конденсационный насос для откачки газовой струи. Смешанные кластеры формировались методом «со-expansion». Сверхзвуковая газовая струя, адиабатически расширяющаяся в вакуумную камеру электронографа, создавалась при помощи конического сопла с диаметром критического сечения 0,34 мм и углом раствора конуса 8,6°. Для снижения вклада газовой составляющей в дифракционную картину от кластеров на выходе из сопла осуществлялось коллимирование газового потока с помощью скиммера.

Дифракционные картины формировались областью кластерного пучка, находившейся на расстоянии 100 мм от торца сопла, т.е. в той зоне, где кластеры являлись сформировавшимися агрегациями, сосредоточенными преимущественно вдоль осевой линии струи. Регистрация дифракционных картин осуществлялась вплоть до значения вектора дифракции $s = 6 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = 4\pi \sin \nu / \lambda$, где ν — брэгговский угол дифракции) фотографическим методом с последующей компьютерной обработкой полученных электронограмм.

Размер кластеров варьировался изменением давления газовой смеси на входе в сопло P_0 от 0,5 до 6 бар и ее температуры T_0 от 120 до 250 К. Средний линейный характеристический размер кристаллических кластеров δ определялся с помощью соотношения Селякова–Шеррера по размытию дифракционных максимумов с учетом их дополнительного уширения, обусловленного дефектами упаковки деформационного типа [33,34]. Относительная погрешность определения δ не превышала 10%. В предположении сферичности кластеров

среднее число атомов в кластере $\bar{N} = \frac{\pi \delta^3}{6} \cdot \frac{n}{v}$, где v — объем элементарной ячейки, n — число атомов в ячейке, δ — диаметр кластера. В случае гранцентрированной кубической элементарной ячейки $\bar{N} = \frac{2\pi \delta^3}{3a_0^3}$,

a_0 — параметр решетки ГЦК структуры. Величина $\delta = 2R$ (R — радиус кластера) в наших экспериментах варьировалась в интервале от 40 до 190 Å ($\bar{N} \approx 1 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^4$ атомов/кластер).

Приготовление газовых смесей осуществлялось на автономной установке, при этом их состав в молярных долях определяли по парциальному давлению компонентов. Система Ag–Kг обладает неограниченной рас-

* Здесь и далее концентрации компонентов приведены в молярных долях единицы.

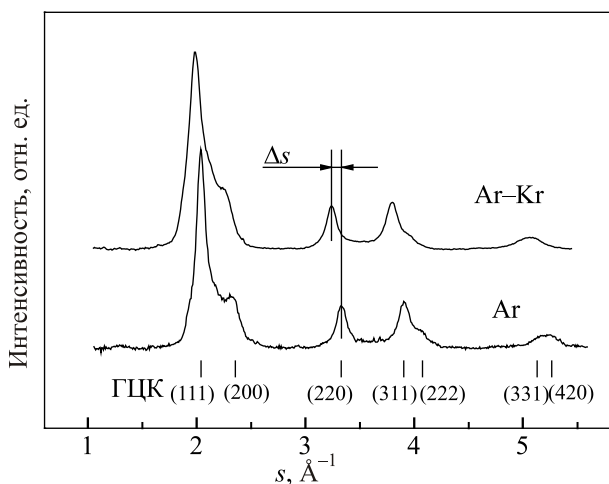


Рис. 1. Дифрактограммы от чистых кластеров Ar и смешанных кластеров Ar–Kr ($C_{Kr}^{gas} = 0,05$) при $P_0 = 4$ бар и $T_0 = 175$ К.

творимостью компонентов с образованием твердых растворов замещения. При этом, как было показано в [6], для данной бинарной системы во всем интервале концентраций компонентов достаточно хорошо выполняется правило Вегарда, связывающее среднее кратчайшее расстояние z между атомами в узлах решетки с концентрационным составом твердого раствора: $z = z_A C_A + z_B (1 - C_A)$, где z_A и z_B — кратчайшие расстояния между атомами в узлах решеток чистых компонентов А и В соответственно, C_A — концентрация компонента А в твердом растворе. Поэтому определение концентрации тяжелых компонентов в кластерах C_{cl}^{Kr} предполагало измерение среднего расстояния между ближайшими атомами. Для ГЦК решетки $z = a_0 \cdot 2^{-0,5}$. Значения параметров решеток определяли по положению дифракционных пиков (220) и (311). Относительная погрешность определения решеточных параметров составляла $\pm 0,1\%$.

На рис. 1 представлена типичная дифракционная картина от смешанных кластеров Ar–Kr (концентрация криптона в газе составляет 0,05) и кластеров чистого Ar. В обоих случаях идентифицируется кристаллическая ГЦК структура, на это указывает наличие присущих ГЦК решетке пиков (111), (200), (220) и др. Смещение дифракционных максимумов Δs при добавлении криптона в газовую смесь свидетельствует об образовании в кластерах твердых растворов замещения.

Результаты и их обсуждение

Размеры однокомпонентных и бинарных кластеров

Перед тем, как приступить к исследованию закономерностей формирования состава бинарных ван-дер-ваальсовых кластеров, необходимо решить вопрос корректного определения их размеров. Рассмотрим случай однокомпонентных кластеров, а затем перейдем к более сложным бинарным. Так как в большинстве исследова-

ний нет возможности определить размеры кластеров непосредственно экспериментальным методом (\bar{N}_{exp}), для оценки размера однокомпонентных кластеров \bar{N}_{calc} длительное время используют следующее общее соотношение:

$$\bar{N}_{calc} = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{2R}{a_0} \right)^3 = \gamma \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^\chi, \quad (1)$$

где a_0 — параметр решетки гомогенного кластера, R — его радиус, коэффициенты γ и χ могут отличаться для различных экспериментальных установок и различных сверхзвуковых сопел, Γ^* — эмпирический параметр Хагены. В случае инертных газов величина Γ^* равна [35–37]:

$$\Gamma^* = k_g \left(\frac{0,74d}{\text{tg } \alpha} \right)^{0,85} \frac{P_0}{T_0^{2,29}} = k_g d_{eq}^{0,85} \frac{P_0}{T_0^{2,29}}, \quad (2)$$

где P_0 (мбар) и T_0 (К) — параметры газа на входе в сопло, d (мкм) — критический диаметр сопла, 2α — угол раствора конуса сопла, d_{eq} — эквивалентный диаметр, k_g — константы, характеризующие сорт газа ($k_{Xe} = 5500$, $k_{Kr} = 2890$, $k_{Ar} = 1650$ [38]).

На рис. 2 приведено сравнение размеров \bar{N}_{exp} кластеров Ar, Kr и Xe, определенных электронографическим методом [39] на нашей установке, с литературными данными для кластеров Ar. Штриховая прямая, описывающая наши экспериментальные точки, проведена по формуле (1) с коэффициентами $\gamma = 19,5$ и $\chi = 1,8$. Данные рамановского рассеяния на кластерах Ar также дают значение $\chi = 1,8$ [40]. Жирными сплошными прямыми на рис. 2 обозначены зависимости $\bar{N}(\Gamma^*)$ для кластеров Ar, полученные другими авторами [41–44]. Основные параметры в (1) и (2), используе-

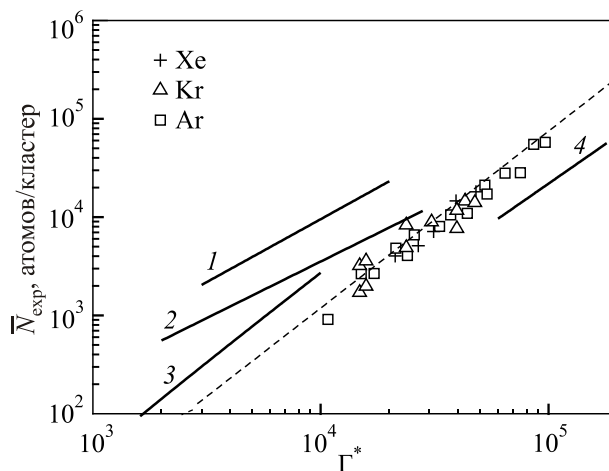


Рис. 2. Среднее число атомов в кластере \bar{N}_{exp} как функция параметра Хагены Γ^* по данным литературы. Экспериментальные точки — данные электронографии для кластеров Ar (\square), Kr (Δ), Xe ($+$), полученных на нашей установке [39]. Сплошные прямые: (Германия) [41] (1), (Китай) [42] (2), (Германия) [43] (3), (США) [44] (4).

Таблица 1. Значения коэффициентов γ и χ из соотношения (1) и параметры сверхзвуковых сопел для экспериментальных данных на рис. 2.

Кривая	γ	χ	d_{eq} , мкм	Ссылка
1	500	1,28	1180	[41]
2	250	1,15	3320	[42]
3	40	1,83	280	[43]
4	13,2	1,61	4230	[44]
Штриховая кривая	19,5	1,8	3345	Наши данные, [39]

мые для описания экспериментальных данных на рис. 2, приведены в табл. 1. Как видно на рис. 2 и данных табл. 1, для сопел с различными геометрическими параметрами размеры гомогенных кластеров инертных газов, представленные соотношениями (1) и (2), могут отличаться в несколько раз. Несмотря на то, что измерения дают истинные размеры кластеров, их анализ в терминах традиционного параметра Хагены может быть неоднозначным. Согласно измерениям в работе [42], параметр Хагены Γ^* должен зависеть от угла раствора конуса более сложным образом, нежели в стандартном соотношении (2). В экспериментах с соплами с разными геометрическими параметрами эти различия могут отображаться в отличии коэффициентов в (1). Это означает, что при определении размеров расчетным методом каждое экспериментальное сопло необходимо предварительно прокалибровать для определения коэффициентов γ и χ .

В случае бинарных кластеров дополнительным параметром, влияющим на их размер, является концентрационный состав исходной газовой струи. Электронографические измерения размеров гетерогенных Ar–Kr кластеров при различных значениях P_0 , T_0 и газовых концентраций криптона $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ были проведены нами в [45]. Было получено обобщенное соотношение, которое мы запишем в следующем виде:

$$\bar{N}_{\text{calc}} = 2 \left(\frac{2R}{a} \right)^3 = 19,5 \left[k_{\text{Ar}}^{1,8} + \frac{C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}}{C_{\text{cr}}} (k_{\text{Kr}}^{1,8} - k_{\text{Ar}}^{1,8}) \right] \times \left\{ \left(\frac{0,74d}{\text{tg } \alpha} \right)^{0,85} \frac{P_0}{1000T_0^{2,29}} \right\}^{1,8 \pm 0,1}, \quad (3)$$

где P_0 — суммарное давление газовой смеси, R — радиус кластера, a — параметр решетки бинарного кластера. Обратим внимание, что (3) содержит значение критической концентрации криптона в газовой смеси $C_{\text{cr}} = 0,205$, выше которой в струе формируются практически чистые кластеры Kr [29]. При $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = C_{\text{cr}}$ и выше отношение концентраций в квадратных скобках следует положить равным единице, что будет отвечать условию конденсации только кластеров крип-

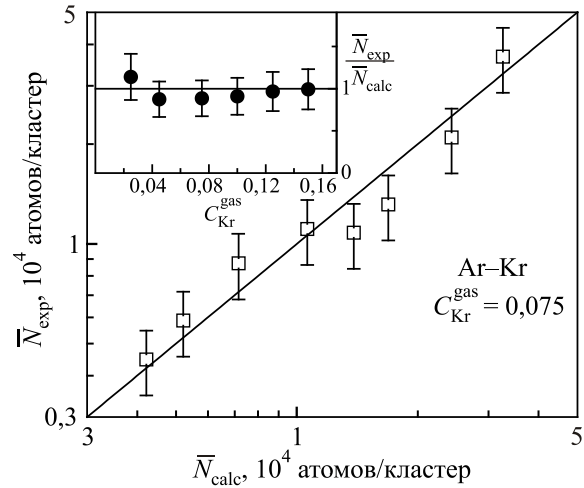


Рис. 3. Сравнение измеренного \bar{N}_{exp} и рассчитанного по (3) \bar{N}_{calc} среднего числа атомов в смешанных Ar–Kr кластерах при $P_0 = 2$ бар, $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,075$ и T_0 от 270 до 140 К. Прямая, описывающая экспериментальные точки \bar{N}_{exp} , проведена под углом 45° к координатным осям. Вставка иллюстрирует соответствие измеренных \bar{N}_{exp} и рассчитанных \bar{N}_{calc} размеров кластеров ($\bar{N}_{\text{exp}}/\bar{N}_{\text{calc}} \approx 1$) при $P_0 = 2$ бар и $T_0 = 160$ К и изменении $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ от 0,025 до 0,15.

тона. В то же время, при $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0$ соотношение для гетерогенных кластеров (3) переходит в соотношение (1) для гомогенных кластеров Ar.

На основном рис. 3 сопоставлены измеренные \bar{N}_{exp} и рассчитанные согласно (3) \bar{N}_{calc} размеры бинарных кластеров Ar–Kr для $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,075$ и $P_0 = 2$ бар для интервала температур T_0 от 120 до 200 К. В пределах точности измерений экспериментальные точки укладываются на прямую, проходящую под углом 45° к координатным осям, что указывает на равенство измеренных \bar{N}_{exp} и рассчитанных \bar{N}_{calc} значений. На вставке к рис. 3 для $P_0 = 2$ бар и $T_0 = 160$ К показана зависимость отношения $\bar{N}_{\text{exp}}/\bar{N}_{\text{calc}}$ от концентрации криптона в газе $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,025-0,15$. Во всем исследуемом интервале концентраций криптона значения $\bar{N}_{\text{exp}}/\bar{N}_{\text{calc}}$ с точностью до ошибок измерений равны единице. Хорошее согласие измеренных размеров с вычисленными по (3) для различных газовых концентраций криптона в области ($C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} < C_{\text{cr}}$) мы наблюдали как при изменении T_0 , так и P_0 .

Согласно нашим измерениям, при использовании соотношения (3) для области образования однокомпонентных кластеров криптона ($C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} > C_{\text{cr}}$) максимальная ошибка определения размера не превышает 25%. Размер кластеров криптона в этом случае определяется суммарным давлением газовой смеси, а не парциальным криптонового компонента.

Зависимость концентрации криптона в кластерах Ar–Kr от их размеров

Варьируя такие параметры сверхзвуковой струи, как P_0 , T_0 и C_{Kr}^{gas} , мы изменяем одновременно размер и состав получаемых кластеров. На рис. 4 представлены результаты измерений C_{Kr}^{cl} от R для двух газовых смесей Ar + 0,05 Kr и Ar + 0,1 Kr. Измерения проведены при нескольких постоянных значениях T_0 , при этом размеры кластеров изменялись варьированием давления P_0 от 1 до 6 бар. Видно, что с ростом размеров сначала конденсируются кластеры чистого криптона, но начиная с критического радиуса R_{cr} , равного (23 ± 3) Å для смеси Ar + 0,05 Kr и (32 ± 3) Å для Ar + 0,1 Kr, образуются смешанные кластеры, в которых концентрация криптона C_{Kr}^{cl} уменьшается с увеличением их радиуса. Такое поведение зависимости $C_{Kr}^{cl}(R)$ оказалось типичным для других газовых концентраций криптона.

Используя данные рис. 4, можно установить термодинамические параметры газовой смеси, которые соответствуют граничным условиям формирования бинарных Ar–Kr и чистых Kr кластеров. На рис. 5 представлена зависимость температурной границы такого перехода, T_0/T_{Kr}^{tr} (где $T_{Kr}^{tr} = 115,8$ K — температура тройной точки криптона) от C_{Kr}^{gas} для двух значений P_0 : 0,75 и 1,3 бар. Для $P_0 = 2$ бар такая граница была представлена ранее [46]. Отметим, что при установлении границ формирования бинарных и чистых кластеров, помимо значения критического радиуса R_{cr} , важную роль играет величина критической газовой концентрации криптона $C_{cr} = 0,205$.

Запишем соотношение, описывающее зависимость $C_{Kr}^{cl}(R)$, и сравним это решение с экспериментальными данными [46]:

$$C_{Kr}^{cl} = \exp \left[\frac{\beta}{4\pi} (C_{cr} - C_{Kr}^{gas}) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{cr}} \right) \right], \quad (4)$$

где β — константа пропорциональности, а члены в круглых скобках учитывают наличие граничных условий перехода от бинарных Ar–Kr к чистым Kr кластерам.

Сплошные кривые на рис. 4 проведены в соответствии с (4) для значений $C_{cr} = 0,205$ и $\beta/4\pi = 210$ Å, что приводит к хорошему согласию с экспериментом. Как показал анализ данных для различных условий эксперимента, величина $\beta/4\pi$ не зависит от газовых концентраций C_{Kr}^{gas} , а также P_0 и T_0 , т.е. является константой, характеризующей данную бинарную систему.

В то же время величина критического радиуса R_{cr} зависит от газовой концентрации криптона. На рис. 6 показаны экспериментальные значения R_{cr} для различных концентраций C_{Kr}^{gas} криптона. Два набора экспериментальных точек соответствуют измерениям при постоянных величинах T_0 (●) и P_0 (□). Сплошная линия проведена через экспериментальные точки согласно соотношению

$$R_{cr} = \mu (C_{Kr}^{gas})^{0,6}, \quad (5)$$

где множитель $\mu = 140$ Å. Из данных рис. 6 следует, что в случае критической концентрации криптона в газе, $C_{Kr}^{gas} = C_{cr} = 0,205$, величина R_{cr} равна радиусу однокомпонентных кластеров Kr в его тройной точке (при $P_0 = 0,72$ бар и $T_0 = 115,8$ K), вычисленному по (1) для нашего сопла, $R_{cr} = R_{Kr}^{tr}$.

Таким образом, согласно соотношениям (4) и (5), для аналитической оценки концентрационного состава Ar–Kr кластеров необходимо знать три характеризующих бинарную систему параметра: критическую кон-

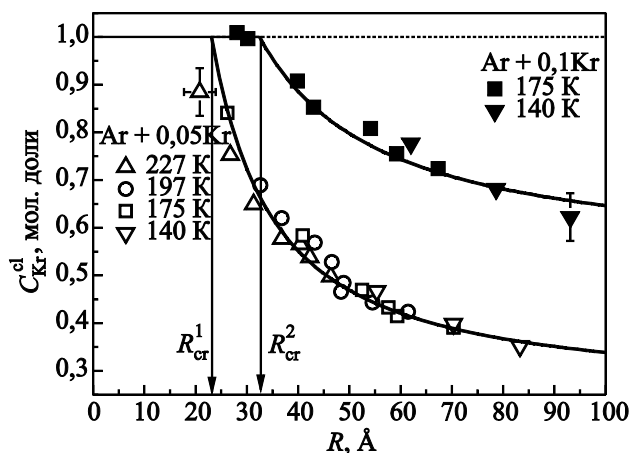


Рис. 4. Зависимость концентрации криптона в смешанных Ar–Kr кластерах от их радиуса для $C_{Kr}^{gas} = 0,05$ (незакрашенные значки) и 0,1 (закрашенные значки) при нескольких значениях T_0 . Сплошные кривые $C_{Kr}^{cl}(R)$ рассчитаны по (4), при $\beta/4\pi = 210$ Å, $C_{cr} = 0,205$, $R_{cr}^1 = 23$ Å, $R_{cr}^2 = 32,5$ Å.

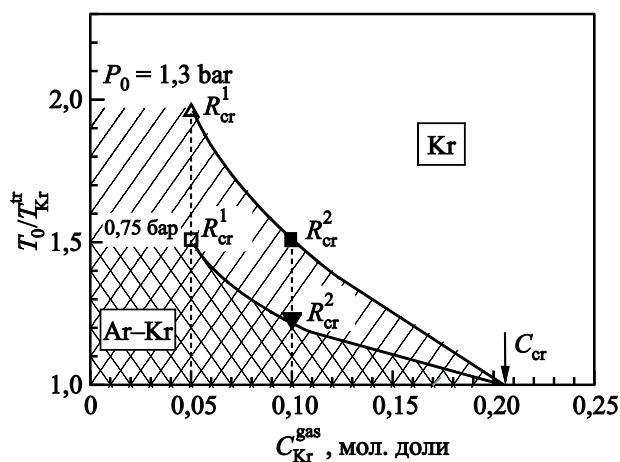


Рис. 5. Зависимость от C_{Kr}^{gas} температурной границы T_0/T_{Kr}^{tr} (где T_{Kr}^{tr} — температура тройной точки криптона) перехода от смешанных Ar–Kr (заштрихованная область) к чистым Kr (незаштрихованная область) кластерам, для двух значений $P_0 = 0,75$ и 1,3 бар. Критическая концентрация криптона в газовой смеси $C_{cr} = 0,205$.

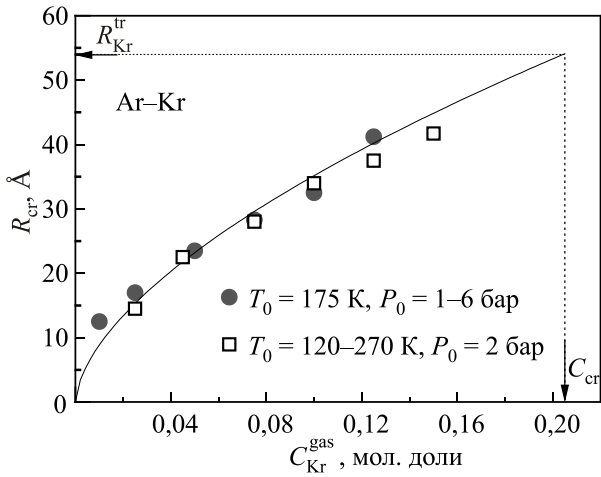


Рис. 6. Зависимость критического радиуса R_{cr} кластеров Ar-Kr от концентрации C_{Kr}^{gas} при изменении размеров кластеров варьированием значений P_0 (●) и T_0 (□). Сплошная кривая $R_{cr}(C_{Kr}^{gas})$ проведена согласно (5) и $\mu = 140 \text{ \AA}$, и при $C_{Kr}^{gas} = C_{cr} = 0,205$ дает значение R_{cr} , равное радиусу кластеров Kr в его тройной точке, вычисленному по (1) для нашего сопла, $R_{cr} = R_{Kr}^{tr} = 54 \text{ \AA}$.

центрацию тяжелого компонента C_{cr} , коэффициент $\beta/4\pi$ и множитель μ , позволяющий для заданного состава исходной газовой смеси определить значение критического радиуса кластера R_{cr} . На рис. 7 приведены зависимости множителя μ от критической концентрации тяжелого компонента C_{cr} (○) и коэффициента $\beta/4\pi$ (■) для бинарных систем Ar-Kr, Kr-Xe ($C_{cr} = 0,2$, $\beta/4\pi = 225 \text{ \AA}$ и $\mu = 143 \text{ \AA}$) и N_2 -Ar ($C_{cr} = 0,75$, $\beta/4\pi = 23 \text{ \AA}$ и $\mu = 63 \text{ \AA}$) (значения взяты из [46]). Как видно на рис. 7, обе зависимости имеют простой линейный вид. Данный результат, по-видимому, может значительно упростить задачу аналитической оценки концен-

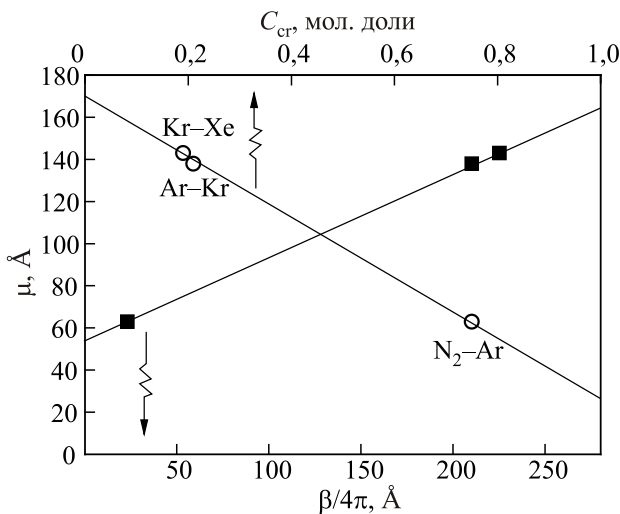


Рис. 7. Зависимости множителя μ от критической концентрации тяжелого компонента C_{cr} (○) и коэффициента $\beta/4\pi$ (■) для бинарных систем Ar-Kr, Kr-Xe и N_2 -Ar.

трационного состава бинарных кластеров. Достаточно знать или экспериментально определить один параметр из трех (C_{cr} или $\beta/4\pi$ или μ), чтобы с помощью данных рис. 7 с некоторой погрешностью подобрать значения двух других параметров.

Эффект обогащения кластеров криптоном

Перейдем к рассмотрению самого эффекта обогащения Ar-Kr кластеров криптоном. На рис. 8 представлены измеренные значения коэффициента обогащения $\eta = C_{Kr}^{cl}/C_{Kr}^{gas}$ в зависимости от радиуса кластеров R , полученные при $T_0 = 143 \text{ K}$ и давлениях газовой смеси на входе в сопло $P_0 = 2, 3$ и 4 бар. Размер кластеров при постоянных значениях T_0 и P_0 увеличивали за счет повышения содержания криптона в газовой смеси C_{Kr}^{gas} от 0,025 до 0,19.

Для количественного описания результатов воспользуемся вышеприведенными соотношениями. Базовым является соотношение (4), в которое следует подставить радиус бинарного кластера R из соотношения (3) и критический радиус R_{cr} из соотношения (5). Сплошными кривыми на рис. 8 показаны результаты расчетов зависимостей η от R . Наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными. Расчетные зависимости проведены для следующих значений: $\beta/4\pi = 210 \text{ \AA}$, $\mu = 140 \text{ \AA}$, $C_{cr} = 0,205$. Величина параметра решетки бинарного кластера, входящая в (3), выбиралась равной $a = 5,51 \text{ \AA}$, что соответствует концентрации криптона в кластере 0,5.

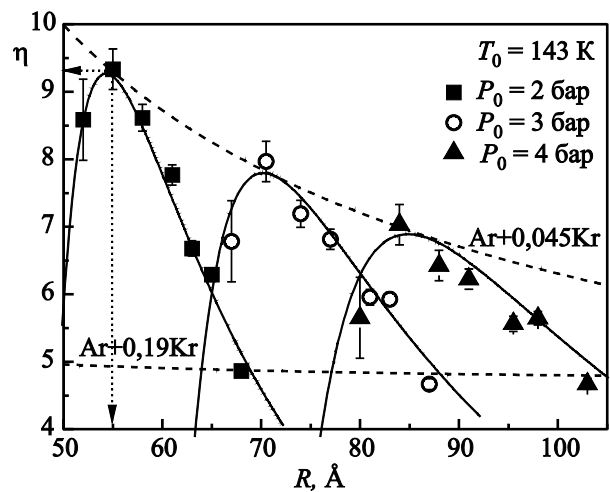


Рис. 8. Зависимость коэффициента обогащения криптоном $\eta = C_{Kr}^{cl}/C_{Kr}^{gas}$ смешанных Ar-Kr кластеров от их радиуса R при $T_0 = 143 \text{ K}$, $P_0 = 2$ бар (■), 3 бар (○), 4 бар (▲), и варьировании C_{Kr}^{gas} от 0,025 до 0,19. Сплошные кривые $\eta(R)$ проведены согласно (4), где $\beta/4\pi = 210 \text{ \AA}$, $C_{cr} = 0,205$, R_{cr} определены по (5) при $\mu = 140 \text{ \AA}$, значения R рассчитаны по (3). Штриховые кривые $\eta(R)$ проведены при варьировании R за счет изменения P_0 согласно (4) для фиксированных значений $C_{Kr}^{gas} = 0,045$ и 0,19. Пунктирными стрелками обозначено положение максимума $\eta(R) \approx 9$ для $P_0 = 2$ бар.

Коэффициент обогащения имеет четко выраженные максимумы при определенных значениях радиуса. Например, при $P_0 = 2$ бар максимум величиной около $\eta = 9$ расположен при $R \approx 55 \text{ \AA}$. С увеличением давления максимум сдвигается в сторону большего радиуса, а коэффициент обогащения в максимуме уменьшается. Для всех использованных P_0 максимумы на зависимости η от R соответствуют значению $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,05 \pm 0,005$. Штриховые кривые на рис. 8 проведены согласно (4) для фиксированных значений $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,045$ и $0,19$, $T_0 = 143 \text{ K}$, и при увеличении R посредством повышения P_0 . В обоих случаях расчетные кривые хорошо описывают экспериментальные точки.

Проведенные измерения позволяют нам представить форму фазовой диаграммы для Ar–Kr кластеров в координатах R от $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$. Заштрихованный участок на рис. 9 соответствует области существования гетерогенных кластеров, характеризующихся эффектом обогащения. Незаштрихованное пространство относится к области существования гомогенных Kr кластеров. На рис. 9 согласно данным рис. 7 для системы $\text{N}_2\text{--Ar}$ [46] также изображены области существования смешанных $\text{N}_2\text{--Ar}$ (затемненная часть) и чистых Ar (незатемненная часть) кластеров. Острые изломы границ находятся в точках $(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = C_{\text{cr}} = 0,205, R_{\text{cr}} = R_{\text{Kr}}^{\text{tr}})$ и $(C_{\text{Ar}}^{\text{gas}} = C_{\text{cr}} = 0,75,$

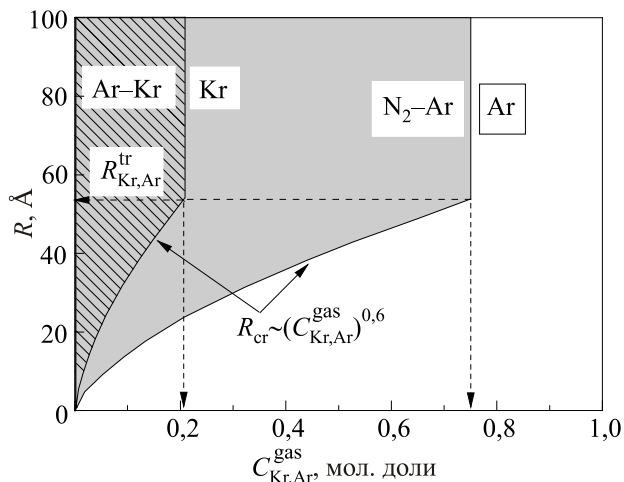


Рис. 9. Диаграмма в координатах $R - C_{\text{Kr,Ar}}^{\text{gas}}$ (радиус кластера и концентрация тяжелого компонента в газовой смеси) для систем Ar–Kr и $\text{N}_2\text{--Ar}$. Гетерогенные Ar–Kr и $\text{N}_2\text{--Ar}$ кластеры — заштрихованный и затемненный участки соответственно. Незаштрихованная и незатемненная области — гомогенные Kr и Ar кластеры. Острые изломы границ Ar–Kr находятся в точках $(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = C_{\text{cr}} = 0,205, R_{\text{cr}} = R_{\text{Kr}}^{\text{tr}})$ и $\text{N}_2\text{--Ar}$ [46] — $(C_{\text{Ar}}^{\text{gas}} = C_{\text{cr}} = 0,75, R_{\text{cr}} = R_{\text{Ar}}^{\text{tr}})$, при этом $R_{\text{Kr}}^{\text{tr}} \approx R_{\text{Ar}}^{\text{tr}} = 54 \text{ \AA}$. Границы ниже C_{cr} определяются критическим радиусом начала формирования бинарных Ar–Kr ($R_{\text{cr}} = 140(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}})^{0,6}$) и $\text{N}_2\text{--Ar}$ ($R_{\text{cr}} = 63(C_{\text{Ar}}^{\text{gas}})^{0,6}$) кластеров соответственно.

$R_{\text{cr}} = R_{\text{Ar}}^{\text{tr}}$), при этом $R_{\text{Kr}}^{\text{tr}} \approx R_{\text{Ar}}^{\text{tr}} = 54 \text{ \AA}$. Границы ниже C_{cr} определяются критическим радиусом начала формирования бинарных Ar–Kr ($R_{\text{cr}} = 140(C_{\text{Kr}}^{\text{gas}})^{0,6}$) и $\text{N}_2\text{--Ar}$ [46] $R_{\text{cr}} = 63(C_{\text{Ar}}^{\text{gas}})^{0,6}$) кластеров соответственно. Мы предполагаем, что такая форма фазовой диаграммы является общей и для других бинарных кластеров с неограниченной растворимостью компонентов. В случае бинарных кластеров с ограниченной растворимостью мы можем предположить, что диаграмма является справедливой в том концентрационном диапазоне, в котором образуются твердые растворы.

Заключение

Проведено электронографическое исследование концентрационного состава свободных от подложки бинарных Ar–Kr кластеров. Наблюдения осуществлялись в диапазоне концентраций криптона в исходной газовой смеси $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ от 0,01 до 0,19 (т.е. при $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} < C_{\text{cr}}$) и широким интервале размеров кластеров ($N \approx 1 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^4$ атомов/кластер). В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. Определены граничные условия перехода от смешанных Ar–Kr кластеров к кластерам, практически полностью состоящим из атомов криптона. Во-первых, границей является критическое значение газовой концентрации криптона $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = C_{\text{cr}} = 0,205$, выше которого в кластерах практически отсутствуют атомы аргона. Во-вторых, при $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} < C_{\text{cr}}$ обнаружен размерный порог, когда малые кластеры представляют собой криптоновые агрегации, но начиная с определенного критического радиуса $R > R_{\text{cr}}$ в струе формируются гетерогенные Ar–Kr кластеры, представляющие собой твердые растворы замещения. Установлена зависимость критического радиуса кластеров от состава исходной газовой смеси, $R_{\text{cr}} \sim (C_{\text{Kr,Ar}}^{\text{gas}})^{0,6}$, при этом в точке C_{cr} величина R_{cr} соответствует радиусу однокомпонентных кластеров криптона в его тройной точке, $R_{\text{cr}} = R_{\text{Kr}}^{\text{tr}}$. На основе установленных граничных условий для систем Ar–Kr и $\text{N}_2\text{--Ar}$ представлены фазовые диаграммы в координатах R от $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ (см. рис. 9), на которых отображены области существования гомогенных и гетерогенных кластеров. Такая форма фазовой диаграммы, по-видимому, является общей и для других бинарных кластеров с неограниченной растворимостью компонентов.

2. Гетерогенные Ar–Kr кластеры, формирующиеся при выполнении двух граничных условий, $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} < C_{\text{cr}}$ и $R > R_{\text{cr}}$, характеризуются эффектом обогащения тяжелым компонентом, когда концентрация криптона в кластере в несколько раз превышает его содержание в исходной газовой смеси. При дальнейшем увеличении размеров кластеров путем изменения давления P_0 и (или) температуры T_0 газа на входе в сопло коэффициент обогащения $\eta = C_{\text{Kr}}^{\text{cl}} / C_{\text{Kr}}^{\text{gas}}$ снижается монотонным образом с ростом R . В то же время зависимость $\eta(R)$

при изменении состава исходной газовой смеси имеет более сложный куполообразный вид с максимумом обогащения при $C_{\text{Kr}}^{\text{gas}} = 0,05 \pm 0,005$.

3. Для гетерогенных Ag–Kr кластеров представлено и проанализировано аналитическое соотношение, связывающее содержание криптона в кластере с его концентрацией в исходной газовой смеси и радиусом кластеров. Помимо учета двух отмеченных выше граничных условий, выражение содержит коэффициент пропорциональности $\beta/4\pi = 210 \text{ \AA}$, который является константой, характеризующей данную бинарную систему, и определяет степень обогащения кластеров тяжелым компонентом. Например, в случае системы Ag–Kr $\beta/4\pi = 210 \text{ \AA}$ и коэффициент обогащения достигает $\eta \approx 20$. Для системы N_2 –Ag $\beta/4\pi = 23 \text{ \AA}$, а максимум значений $\eta < 10$ [9].

4. Отдельное внимание уделено вопросу аналитического определения размеров как однокомпонентных, так и бинарных кластеров инертных газов. Сравнение экспериментальных литературных данных показало, что даже для сопел с близкими геометрическими параметрами размеры гомогенных кластеров инертных газов при одинаковых значениях параметра Хагены Γ^* могут отличаться в несколько раз. Следовательно, часто встречающееся в литературе применение соотношения Хагены с использованием коэффициентов γ и χ , полученных для другого сопла, может давать некорректные результаты. Поэтому при определении размеров расчетным методом каждое экспериментальное сопло необходимо предварительно прокалибровать для определения правильных коэффициентов γ и χ .

1. E.W. Becker, K. Bier, and W. Henkes, *Z. Phys.* **146**, 333 (1956).
2. M. Tchapyguine, M. Lundwall, M. Gisselbrecht, G. Öhrwall, R. Feifel, S. Sorensen, S. Svensson, N. Mårtensson, and O. Björneholm, *Phys. Rev. A* **69**, 031201 (2004).
3. А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 385 (2006) [*JETP Lett.* **84**, 324 (2006)].
4. A. Lindblad, H. Bergersen, T. Rander, M. Lundwall, G. Öhrwall, M. Tchapyguine, S. Svensson, and O. Björneholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1899 (2006).
5. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House, New York (1996).
6. S.I. Kovalenko and E.I. Indan, *Phys. Status Solidi* **13**, 235 (1972).
7. M. Lundwall, W. Pokapanich, H. Bergersen, A. Lindblad, T. Rander, G. Öhrwall, M. Tchapyguine, S. Barth, U. Hergenbahn, S. Svensson, and O. Björneholm, *J. Chem. Phys.* **126**, 214706 (2007).
8. A.S. Clarke, R. Kapral, and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.* **101**, 2432 (1994).
9. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **33**, 1371 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1043 (2007)].
10. R. von Pietrowski, K. von Haeften, T. Laarmann, T. Möller, L. Miseur, and A. Kanaev, *Eur. Phys. J. D* **38**, 323 (2006).
11. T. Laarmann, A.R.B. de Castro, P. Gürtler, W. Laasch, J. Schulz, H. Wabnitz, and T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 143401 (2004).
12. O.G. Danylchenko, Yu.S. Doronin, S.I. Kovalenko, M.Yu. Libin, V.N. Samovarov, and V.L. Vakula, *Phys. Rev. A* **76**, 043202 (2007).
13. В.Л. Вакула, А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, М.Ю. Либин, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **35**, 1215 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 944 (2009)].
14. S. Goyal, D.L. Schutt, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **102**, 2302 (1995).
15. E.T. Verkhovtseva, V.I. Yaremenko, and V.D. Telepnev, in: *The Proceedings of 7th International Symposium on Materials in Space Environment*, Toulouse (1997), p. 119.
16. Б.И. Веркин, Э.Т. Верховцева, Я.М. Фогель, в кн.: *Физика вакуумного ультрафиолетового излучения*, Наукова Думка, Киев (1974), с. 38.
17. A. McPherson, B.D. Thompson, A.B. Borisov, K. Boyer, and C.K. Rhodes, *Nature* **370**, 631 (1994).
18. T. Ditmire, J. Zweiback, V.P. Yanovsky, T.E. Cowan, G. Hays, and K.B. Wharton, *Nature* **398**, 489 (1999).
19. P.B. Parks, T.E. Cowan, R.B. Stephens, and E.M. Campbell, *Phys. Rev. A* **63**, 063203 (2001).
20. V.P. Krainov and M.B. Smirnov, *Phys. Rep.* **370**, 237 (2002).
21. J.W.G. Tisch, N. Hay, K.J. Mendham, E. Springate, D.R. Symes, A.J. Comley, M.B. Mason, E.T. Gumbrell, T. Ditmire, R.A. Smith, J.P. Marangos, and M.H.R. Hutchinson, *Nuc. Inst. Meth. B* **205**, 310 (2003).
22. K.W. Madison, P.K. Patel, M. Allen, D. Price, R. Fitzpatrick, and T. Ditmire, *Phys. Rev. A* **70**, 053201 (2004).
23. A.Ya. Faenov, Y. Fukuda, T.A. Pikuz, M. Kando, H. Kotaki, T. Homma, K. Kawase, T. Kameshima, I. Daito, Y. Hayashi, H. Sakaki, P. Bolton, A. Pirozhkov, A. Yogo, M. Tampo, T. Nakamura, M. Mori, K. Ogura, T. Kawachi, H. Daido, T. Tajima, S.V. Bulanov, A.Ya. Faenov, T.A. Pikuz, S.V. Gasilov, I.Yu. Skobelev, A.S. Boldarev, V.A. Gasilov, S.V. Bulanov, A.I. Magunov, and Y. Kato, *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 279 (2010).
24. A. Heidenreich, J. Jortner, and I. Last, *Proceed. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 10589 (2006).
25. J. Jha, D. Mathur, and M. Krishnamurthy, *J. Phys. B* **38**, L291 (2005).
26. J. Jha and M. Krishnamurthy, *Pramana-J. Phys.* **75**, 1181 (2010).
27. M. Hoener, C. Bostedt, H. Thomas, L. Landt, E. Eremina, H. Wabnitz, T. Laarmann, R. Treusch, A.R.B. de Castro, and T. Möller, *J. Phys. B* **41**, 181001 (2008).
28. Shenghong Yang, L. Philippe, and M. Châtelet, *J. Clust. Sci.* **18**, 855 (2007).
29. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, А.П. Конотоп, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **37**, 670 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 532 (2011)].

30. M. Nagasaka, N. Kosugi, and E. Rühl, *J. Chem. Phys.* **136**, 234312 (2012).
31. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 758 (1994)].
32. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 166 (2004)].
33. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 140 (1997)].
34. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **27**, 921 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 681 (2001)].
35. O.F. Hagena, *Surf. Sci.* **106**, 101 (1981).
36. O.F. Hagena, *Z. Phys. D* **4**, 291 (1987).
37. O.F. Hagena, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2374 (1992).
38. R.A. Smith, T. Ditmire, and J.W.G. Tisch, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3798 (1998).
39. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма в ЖТФ* **34**, 87 (2008) [*Tech. Phys. Lett.* **34**, 1037 (2008)].
40. A. Murakami, J. Miyazawa, T. Murase, K. Yasui, H. Tsuchiya, T. Morisaki, N. Tsutagawa, and H. Yamada, in: *Proceedings of 18th International TOKI Conference 18*, Toki (2008), p. 339.
41. O.F. Hagena, and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
42. Haiyang Lu, Guoquan Ni, Ruxin Li, and Zhizhan Xu, *J. Chem. Phys.* **132**, 124303 (2010).
43. R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt, and J. Wörmer, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2838 (1993).
44. K.Y. Kim, V. Kumarappan, and H. M. Milchberg, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3210 (2003).
45. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, А.П. Конотоп, В.Н. Самоваров, *Письма в ЖТФ* **38**, 64 (2012) [*Tech. Phys. Lett.* **38**, 332 (2012)].
46. O.P. Konotop, S.I. Kovalenko, O.G. Danylchenko, and V.N. Samovarov, *J. Clust. Sci.* **26**, 863 (2015).

Diagnostics of composition and size of clusters formed in supersonic jets of Ar–Kr gas mixtures

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

The electron diffraction technique is employed to study the component composition of binary Ar–Kr clusters with $\bar{N} = 1 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^4$ atoms/cluster as a function of cluster size and primary gas mixture composition. A diagram showing the conditions under which homogeneous Kr clusters rather than heterogeneous Ar–Kr clusters are generated in the jet is presented for the first time. It is found that the key parameters to analyze the composition of clusters are critical cluster radius R_{cr} and critical Kr gas concentration C_{cr} . For the parameter range of heterogeneous cluster formation ($C_{Kr}^{gas} < C_{cr}$ and $R > R_{cr}$), an analytical expression is provided which describes quantitatively the enrichment of such clusters with krypton. The results obtained allow one to predict the composition of clusters produced in experiments with binary jets of rare and simple molecular gases, as well as to control simultaneously their size and composition.

PACS: **36.40.-c** Atomic and molecular clusters;
61.05.J- Electron diffraction and scattering;
47.61.Jd Multiphase flows.

Keywords: cluster, argon, krypton, concentration composition, cluster radius, enrichment effect.