

02;03;12

Формирование кластерных пучков при газодинамическом охлаждении молекул CF_2HCl и измерение их характеристик

© В.Н. Лохман, Д.Д. Огурок, Е.А. Рябов

Институт спектроскопии РАН,
142190 Троицк, Московская область, Россия
e-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

(Поступило в Редакцию 17 мая 2004 г.)

При газодинамическом охлаждении молекул CF_2HCl (фреон 22) в импульсном сверхзвуковом пучке обнаружено образование кластеров этих молекул. Разработана методика диагностики кластерных пучков CF_2HCl на основе ультрафиолетовой многофотонной ионизации (УФ МФИ) в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией и инфракрасной (ИК) фотодиссоциацией кластеров. Измерены скорости направленного движения, а также продольные и поперечные составляющие скоростей теплового движения кластеров $(\text{CF}_2\text{HCl})_n$ в пучке для различных давлений торможения P_0 . Оценены средний размер кластеров и степень кластеризации в струе в зависимости от условий сверхзвукового истечения.

Введение

В настоящее время лазерное разделение изотопов (ЛРИ) углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) на основе инфракрасной многофотонной диссоциации (ИК МФД) молекул фреона 22 под действием излучения импульсного CO_2 лазера доведено до практической реализации [1]. При этом продолжаются исследования, направленные на повышение производительности и селективности процесса ЛРИ. Одна из возможностей повышения селективности процесса состоит в сужении спектра ИК поглощения молекул при их газодинамическом охлаждении в сверхзвуковых импульсных пучках [2–7]. Однако глубокое охлаждение пучка может приводить к его кластеризации [8,9], значительному изменению его параметров и в результате к потере изотопической селективности в процессе ЛРИ. В связи с этим актуально развитие методов определения параметров сверхзвуковых пучков молекул фреона 22 и исследования их характеристик в условиях возможной кластеризации. В данной работе представлен один из таких методов на основе фотоионизационного времяпролетного масс-спектрометра. Предварительные результаты исследования кластеризации молекул CF_2HCl приведены в [10].

Процессы газодинамического охлаждения и кластеризации при сверхзвуковом истечении газа в вакуум исследовались во многих работах (см., например, [11] и обзоры [8,9,12,13]). Было показано, что их протекание зависит от термодинамических свойств газа (или смеси), параметров торможения (T_0, P_0), а также конструкции сопла (диаметра, наличия насадки). Для процесса кластеризации необходимы 1) быстрое охлаждение струи с переходом газовой системы в неравновесное пересыщенное состояние, 2) наличие центров конденсации, в однородном газе это образование сверхмалых кластеров ($n < 5$) с участием тройных столкновений; 3) существование в струе столкновительной области, в которой происходит относительно медленный процесс

конденсации, прекращающийся при переходе струи к бесстолкновительному движению.

Основной целью представленных исследований является определение условий возникновения конденсации молекул CF_2HCl , а также нахождение основных параметров кластерного пучка (степень конденсации q , средний размер кластеров N , скорость направленного движения U , а также продольные V_{\parallel} и поперечные V_{\perp} составляющие скоростей теплового движения кластеров в пучке) в зависимости от условий сверхзвукового истечения.

1. Установка и методика измерений

Измерения осуществлялись на установке, подробное описание которой приведено в [14]. Все эксперименты проводились со звуковым типом сопла (без конических насадок) при его температуре $T_0 = 298 \text{ K}$ с чистым фреоном 22 (без газа-носителя). Геометрия измерений показана на рис. 1, а. В камере источника из сверхзвукового потока (струи), создаваемого импульсным электромагнитным соплом PN (General Valve, $d = 0.8 \text{ mm}$, $\Delta T = 200 \mu\text{s}$), при помощи скиммера Sk („Beam Dynamics“ Model 1, $D_S = 0.66 \text{ mm}$), расположенного на расстоянии $\Delta Z_{NS} = 38.5 \text{ mm}$ от сопла, вырезался молекулярный пучок. Сформированный таким способом пучок попадал в камеру масс-спектрометра, где он на расстоянии $\Delta Z_{SD} = 96.5 \text{ mm}$ от входного отверстия скиммера пересекался с взаимно перпендикулярными осями масс-спектрометра (OY) и пучка фотоионизирующего сфокусированного ($f = 12 \text{ cm}$) импульсного (7 ns) ультрафиолетового (УФ) излучения лазера ($\lambda \approx 232 \text{ nm}$). Необходимое в ходе экспериментов колебательное возбуждение частиц осуществлялось излучением импульсного (150 ns) CO_2 лазера. Изменение задержки между запуском сопла и импульсом УФ излучения позволяло регистрировать времяпролетный

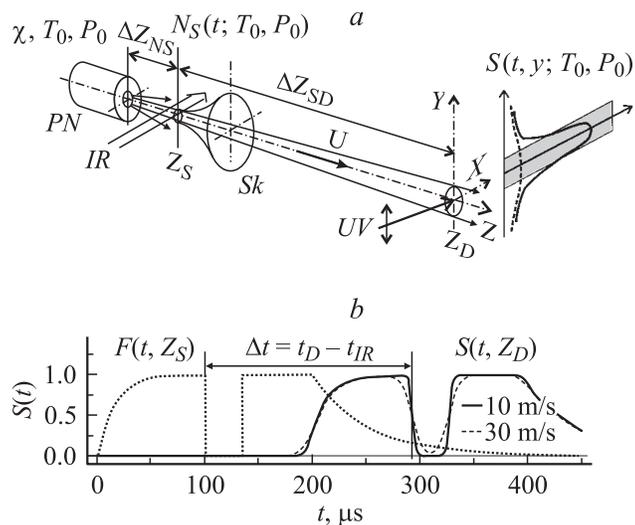


Рис. 1. *a* — геометрия измерений. *PN* — импульсное сопло, *Sk* — скиммер, *IR* и *UV* — пучки ИК и УФ импульсного лазерного излучения; ось *OY* совпадает с осью времяпролетного масс-спектрометра, $S(t, y; T_0, P_0)$ — поперечное пространственное распределение сигнала по оси *OY*. *b* — моделирование времяпролетного спектра: $F(t, Z_S)$ — функция „источника“ на входе скиммера с фотодиссоциационной меткой в момент времени t_{IR} ; $S(t, Z_D)$ — расчетный времяпролетный сигнал в области детектирования при различных значениях продольной составляющей скорости теплового движения $V_{||}$ (10 и 30 м/с), $U = 500$ м/с.

спектр (ВПС) пучка $S(t, y = 0)$, т.е. зависимость концентрации частиц в пучке от времени при прохождении ими области детектирования (рис. 1, *b*). При фиксированной задержке перемещением области детектирования по оси *OY* измерялось поперечное распределение концентраций частиц в пучке $S(y)$. Это давало возможность получать пространственно-временные характеристики пучка в зависимости от параметров лазерных излучений и выбираемых нами условий формирования пучка (T_0, P_0) для сигналов с различными массовыми числами $S(t, y; T_0, P_0; E_{UV}, \lambda_{UV}; \Phi_{IR}, \nu_{IR}; M/e)$.

Начало развитой конденсации обычно проявляется характерным резким ростом интенсивности пучка от давления торможения [15,16]. В нашем случае, кроме того, наличие кластеров в пучке обнаруживалось по разрушению кластерной составляющей пучка под воздействием ИК излучения (см. ниже). В ходе экспериментов было обнаружено, что при достаточной интенсивности УФ излучения имеют место многофотонная фрагментация и ионизация (МФИ) частиц. При этом одними из основных продуктов фотоионизации частиц являются ионы с массовыми пиками $M/e = 31$ (CF^+) и $M/e = 51$ (CF_2H^+). Специальные измерения показали, что вклад в сигнал $S(31)$ дают как мономеры, так и кластеры, в то время как сигнал $S(51)$ (при $E_{UV} \approx 100-270 \mu J$ ($\Phi_{UV} \approx 10-27 J/cm^2$), $\lambda \approx 232 nm$) обусловлен только мономерами. Это обстоятельство

позволяет отдельно следить за поведением мономеров и кластеров в пучке.

Скорость направленного движения кластерного пучка U определялась по задержке между временем (t_D) появления (в зоне детектирования Z_D) фронта ступенчатого возмущения — „метки“ и моментом (t_{IR}) ее создания на входе скиммера (Z_S): $U = \Delta Z_{SD} / (t_D - t_{IR})$ (рис. 1, *b*). „Метка“ производилась путем ИК фотодиссоциации кластеров в области скиммера при резонансном воздействии излучения CO_2 лазера на колебания ν_3, ν_8 молекул CF_2HCl ($\nu_{las} = 1037.4 cm^{-1}$). Плотность энергии ИК излучения составляла $\Phi_{IR} \approx 0.4 J/cm^2$, что значительно меньше порога ИК многофотонной диссоциации самих молекул CF_2HCl ($\Phi_{th} \approx 3 J/cm^2$) [7]. Продольная ($V_{||}$) и поперечная (V_{\perp}) составляющие скорости теплового движения кластеров в пучке определялись из сравнения экспериментальных данных с соответствующими расчетными зависимостями: $V_{||}$ — из $S(t, y = 0)$ по расплыванию фронта ступенчатой метки вдоль оси *Z* (рис. 1, *b*), V_{\perp} — из эволюции соответствующих поперечных пространственных распределений пучка $S(y)$ (рис. 1, *a*).

Доля сконденсированных молекул в струе (q) и средний размер кластеров (N) определялись из анализа поведения совокупности измеряемых зависимостей при различных давлениях торможения.

Были выполнены измерения зависимости производительности импульсного сопла ΔQ от давления торможения P_0 . Результаты приведены на рис. 2. Исходя из расхода газа, оценка эффективного сечения сопла дает примерно в 30 раз меньшее значение, чем реальная

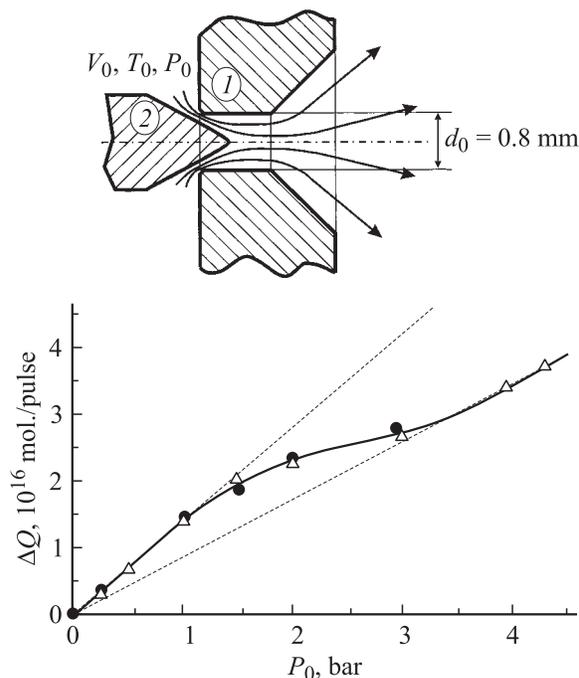


Рис. 2. Расход газа за импульс от давления торможения. В верхней части — фрагмент импульсного клапана: 1 — тело клапана, 2 — тефлоновый запирающий керн.

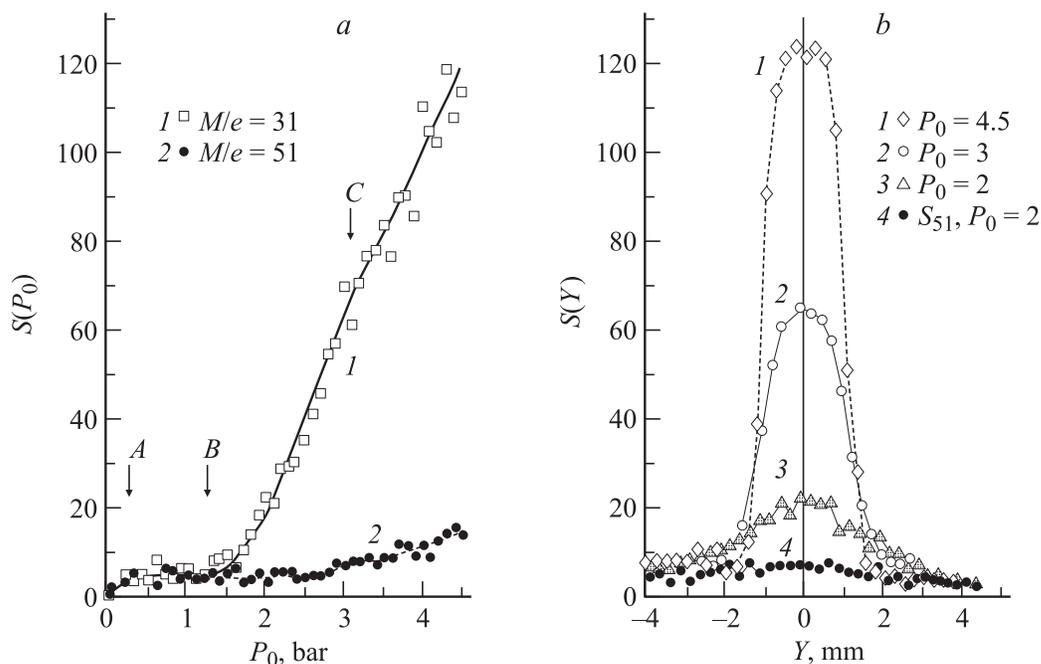


Рис. 3. *a* — зависимости от давления торможения фотоионных сигналов $S(P_0, M/e)$ с массовыми числами $M/e = 31$ (CF^+) (1) и $M/e = 51$ (CF_2H^+) (2). *b* — профили поперечных распределений $S(Y)$ для давлений $P_0 = 4.5, 3, 2$ bar ($M/e = 31$) (1–3 соответственно); $M/e = 51$ (4) при давлении $P_0 = 2$ bar. Данные приведены без учета аппаратных функций.

площадь отверстия. По всей видимости, при открытии клапана газ истекает через узкую кольцевую щель между телом клапана 1 и коническим тефлоновым керном 2 в короткий цилиндр (рис. 2), при расширении в который происходит часть процессов газодинамического охлаждения, продолжающихся при дальнейшем расширении струи в камере источника. Такие условия истечения газа и приводят, по-видимому, к нелинейной зависимости производительности сопла от давления торможения $\Delta Q(P_0)$ (рис. 2). Так как в диапазоне используемых давлений CF_2HCl (0.1–4.5 bar) сколь-нибудь значительного изменения длительности пучка не наблюдалось, а скачек давления в камере масс-спектрометра при этом пропорционален ΔQ , то следует полагать, что общая концентрация молекул в струе, по крайней мере на входе скиммера (N_S), пропорциональна расходу газа за импульс ($N_S \propto \Delta Q(P_0)$), а не непосредственно P_0 . Это обстоятельство учитывалось при интерпретации результатов измерений.

2. Результаты измерений

Экспериментальные зависимости фотоионного сигнала от давления торможения для $S(P_0, M/e = 31)$ и $S(P_0, M/e = 51)$, а также поперечные пространственные распределения $S(y)$ для ряда давлений торможения представлены на рис. 3, *a* и *b* соответственно.

Зависимость $S(P_0, M/e = 31)$ (кривая 1 на рис. 3, *a*) имеет характерный вид, обусловленный различными стадиям конденсации. Подобные зависимости типичны

при конденсации молекулярных газов в расширяющихся струях, например (CO_2, SF_6, CF_2Cl_2) [15,16]. Для давлений выше некоторого значения P_B (на рис. 3, *a* отмечено значком $\downarrow B$) наблюдается резкий рост интенсивности центральной части пучка, что связано с эффективным образованием стабильных кластеров выше критического размера ($n > 5-10$). Это соответствует так называемой стадии „развитой конденсации“, при которой рост кластеров в основном происходит (за счет конденсации молекул) при двойных соударениях в условиях пресыщения струи и наличия зародышевых кластеров. Участок зависимости ($\downarrow A - \downarrow B$) с более низким давлением соответствует условиям стадии „предконденсации“. Эта стадия характеризуется генерацией кластеров сверхмалого ($n < 5$) размера, протекает с участием тройных столкновений, способствующих отводу скрытой теплоты парообразования и сбросу энергии колебательного возбуждения молекул через каталитическое воздействие на скорость колебательной ($V-T$) релаксации [17].

Из сравнения зависимостей от давления ионных сигналов разных масс ($M/e = 31$ и 51) (кривые 1 и 2 на рис. 3, *a*) видно явное различие поведения общей (куда входит кластерная) 1 и мономерной 2 составляющих пучка. Кроме того, из рис. 3, *b* следует, что на участке с давлением выше P_B резкий рост интенсивности пучка сопровождается сужением его поперечного распределения, которое приближается к ширине, определяемой геометрией эксперимента (т.е. диаметром и положением скиммера). Как будет показано далее, такое поведение в основном определяется кластерной составляющей

сигнала. Сигнал $S(51)$, соответствующий мономерной составляющей, имеет значительно меньшую интенсивность, более слабую зависимость от давления и широкое поперечное распределение во всем диапазоне используемых давлений (на рис. 3, b $S(31)$ приведен только для $P_0 = 2$ bar).

Как отмечалось выше, вклад мономерной части сигнала в $S(M/e = 31)$ может быть учтен, что дает возможность получить соответствующие зависимости отдельно для кластерной составляющей сигнала. На рис. 4 приведена зависимость кластерной составляющей сигнала от расхода газа за импульс. При построении этой зависимости использовались данные рис. 2. Быстрый рост сигнала на участке зависимости $\downarrow B - \downarrow C$, что будет показано позднее, обусловлен как ростом общей концентрации молекул в составе кластеров, так и уменьшением поперечного расплывания пучка. Последнее обстоятельство приводит к быстрому увеличению концентрации частиц в центральной части пучка из-за уменьшения поперечной составляющей скорости теплового движения. При дальнейшем повышении давления — выше точки $\downarrow C$ фактор расплывания становится несущественным и зави-

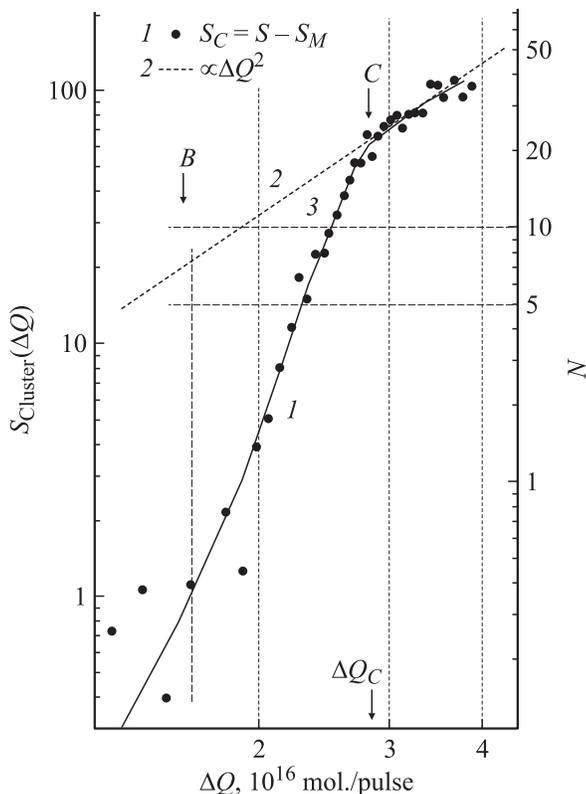


Рис. 4. 1 — кластерная составляющая сигнала в зависимости от расхода газа за импульс; 2 — зависимость общей концентрации молекул в составе кластеров в зоне скиммера $q \cdot N_s$ (произвольные единицы) как функция расхода газа за импульс $q \cdot N_s \propto (\Delta Q)^2$; 3, правая ось — оценочная зависимость среднего размера кластера от расхода газа за импульс $N(\Delta Q) = N_B \cdot (\Delta Q / \Delta Q_B)^2$ (представлена пунктиром, совпадающим с 2).

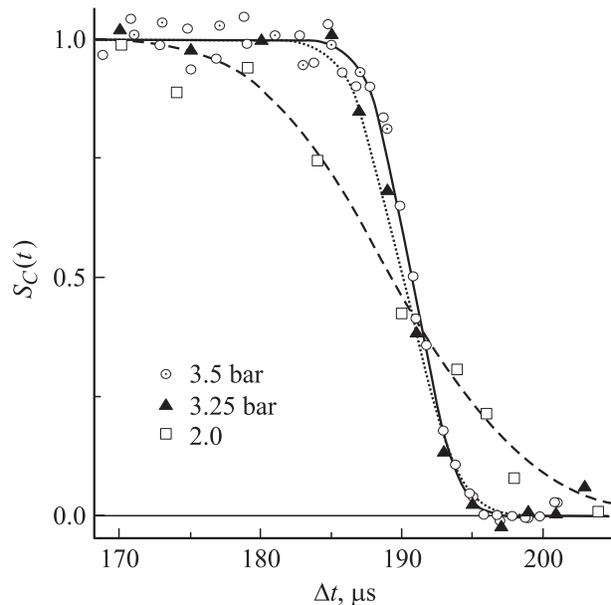


Рис. 5. Нормированные экспериментальные и расчетные времяпролетные спектры кластерной составляющей пучка в области фронта ступенчатой метки для $P_0 = 2.0, 3.25$ и 3.5 bar; Δt — время задержки зондирующего УФ импульса относительно фотодиссоциирующего ИК импульса. Значения скоростей направленного движения, определяемые по времени прихода фронта (на полувысоте), $U = 509.5, 507.4, 505.6$ м/с соответственно. Расчетные спектры получены при значениях продольной составляющей скорости теплового движения кластеров $V_{\parallel} = 30.4, 9.4$ и 7.3 м/с соответственно.

симость $S_C(\Delta Q)$ характеризует поведение концентрации молекул в составе кластеров в зоне скиммера ($q \cdot N_s$) как функцию расхода газа за импульс. Здесь N_s — общая концентрация молекул струи в области скиммера, а q — доля сконденсированных молекул. Видно, что в этой области $q \cdot N_s \propto S_C(\Delta Q) \propto (\Delta Q)^2$, а следовательно степень кластеризации $q \propto \Delta Q$.

Скоростные характеристики продольного движения кластерного пучка (U и V_{\parallel}) определялись из модулированных времяпролетных спектров $S(t, y = 0)$. На рис. 5 приведены фрагменты времяпролетных спектров кластерной составляющей сигнала в области фронта „ступенчатой метки“ для ряда давлений, там же представлены соответствующие модельные спектры. Видно их достаточно хорошее согласие. Подробно проблемы определения параметров пучка обсуждаются ниже.

3. Моделирование и анализ результатов экспериментов

При обработке и анализе результатов измерений использовалась следующая модель. Будем считать, что суммарная концентрация молекул на входе скимме-

ра N_S определяется вкладом мономеров и молекул, входящих в состав кластеров, так что $N_S(\Delta Q(P_0)) = (1 - q) \cdot N_S + q \cdot N_S$. Предполагается, что молекулы кластерной составляющей распределены между кластерами различного размера n с неким нормированным распределением $f(n)$, так что $\sum_n f(n) = 1$. Тогда концентрация кластеров заданного размера n будет

$$C_n = f(n) \cdot qN_S / \sum_n n \cdot f(n) = f(n) \cdot qN_S / N,$$

где N — средний размер кластеров, а концентрация молекул в составе таких кластеров — $n \cdot C_n$, при этом $\sum_n n \cdot C_n = q \cdot N_S$.

Величина измеряемого сигнала $S(M/e = 31)$ в наших экспериментах определяется суммарной концентрацией молекул в объеме детектирования

$$\begin{aligned} S(t, y; T_0, P_0) &= S_1 + S_C \\ &= \xi_1 \cdot \varphi_1^2 \cdot B_1(t, y; U_1, V_1) \cdot (1 - q) \cdot N_S \\ &+ \sum_n \xi_n \cdot \varphi_n^2 \cdot B_n(t, y; U_n, V_n) \cdot n \cdot C_n. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь ξ_1, ξ_n — параметры, учитывающие эффективность ионизации и аппаратную функцию для мономеров и кластеров, состоящих из n молекул соответственно; φ^2 — геометрический фактор, учитывающий падение концентрации из-за геометрической расходимости пучка $N_D/N_S = (D_S/2R_0)^2 = \varphi^2$, D_S — диаметр входного отверстия скиммера, R_0 — геометрический радиус пучка в области детектора; $B_n(t, y; U_n, V_n)$ — соответствующие нормированные функции, которые описывают пространственное поведение концентраций частиц различного размера (n) при бесстолкновительном движении в пространстве после скиммера согласно их скоростным распределениям $f_n(v)$. В данной модели использовалось эллипсоидальное дрейфовое максвелловское распределение [6]

$$\begin{aligned} f(v) &\propto \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot V_{\parallel}} \right) \\ &\times \exp\left(\frac{-(v_{\parallel} - U)^2}{V_{\parallel}^2} \right) \left(\frac{1}{\pi \cdot V_{\perp}^2} \right) \exp\left(\frac{-v_{\perp}^2}{V_{\perp}^2} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где U — скорость направленного движения пучка, V_{\parallel} и V_{\perp} имеют смысл соответствующих компонент наиболее вероятной скорости теплового движения частиц в пучке.

Для корректного моделирования сигнала кластерной составляющей необходимо знание конкретного вида распределения кластеров по размерам $f(n)$ и скоростных характеристик частиц различного размера $V(n)$ в ансамбле кластеров (при фиксированном ΔQ). Зависимость

$V = V(n)$ косвенно отражает неравновесность энергетического распределения частиц разного размера на момент перехода струи к бесстолкновительному движению. Возможны два предельных случая.

1) Существенно неравновесный, при котором, как получено для ансамбля малых кластеров воды ($5 < n < 40$), скорость хаотического движения при фиксированных условиях истечения для кластеров разного размера (этого ансамбля) можно характеризовать единым параметром $V_n = \sqrt{(2 \cdot n \cdot kT^*) / (n \cdot m)} = \sqrt{2kT^*/m} = V^*(\Delta Q)$, где m — масса молекулы [18]. Отсюда следует, что в этом случае температура зависит от размера кластера $T_n = n \cdot T^*$. В принципе значения T^* могут различаться для V_{\parallel} и V_{\perp} .

2) Полностью равновесный, когда устанавливается единая температура для частиц разного размера $T_n = T(\Delta Q)$ со скоростями, зависящими от размера $V(n) \propto 1/\sqrt{n}$.

Как следует из [18], где получены экспериментальные данные о распределении кластеров воды сверхмалых ($n < 5$) и малых ($5 < n < 40$) размеров, общее распределение частиц по размерам с хорошей точностью можно приблизить суммой двух экспонент (для каждой из подсистем кластеров) со своими весами и параметрами среднего размера (N). В условиях наших экспериментов вклад в измеряемые сигналы от сверхмалых кластеров незначителен, что, по-видимому, связано с относительно малой долей молекул в их составе и высокими скоростями теплового движения, способствующими уходу таких кластеров из пучка, поэтому их влияние учитываться не будет. В дальнейшем ограничимся рассмотрением только ансамбля малых кластеров, в необходимых случаях для него будем использовать экспоненциальный вид распределения по размерам. Если пренебречь влиянием кластеров с „магическими“ числами, то это распределение для кластеров с параметром среднего размера N можно представить в виде

$$f_N(n) = \frac{1}{N} \exp\left(\frac{-n}{N} \right). \quad (3)$$

Поперечная составляющая скорости теплового движения кластеров

При моделировании кластерной составляющей сигнала S_C , полагая параметр $\xi_n \cdot \varphi_n^2 = \xi_N \cdot \varphi_N^2$ неизменным для кластеров всех размеров, а для неравновесного случая также и $V_{n\perp} \equiv V_{\perp}(\Delta Q)$, из (1) имеем

$$\begin{aligned} S_C &= \sum_n \xi_n \varphi_n^2 B_n n C_n = \xi_N \varphi_N^2 B(V_{\perp}) \sum_n n C_n \\ &= \xi_N \varphi_N^2 B(V_{\perp}) (q \cdot N_S). \end{aligned} \quad (4)$$

При определении $B(V_{\perp})$ рассматривался расходящийся пучок, поперечный размер которого в зоне детектирования определяется геометрическим фактором R_0 (рис. 1, а) и который дополнительно уширен из-за теплового поперечного движения частиц в пучке.

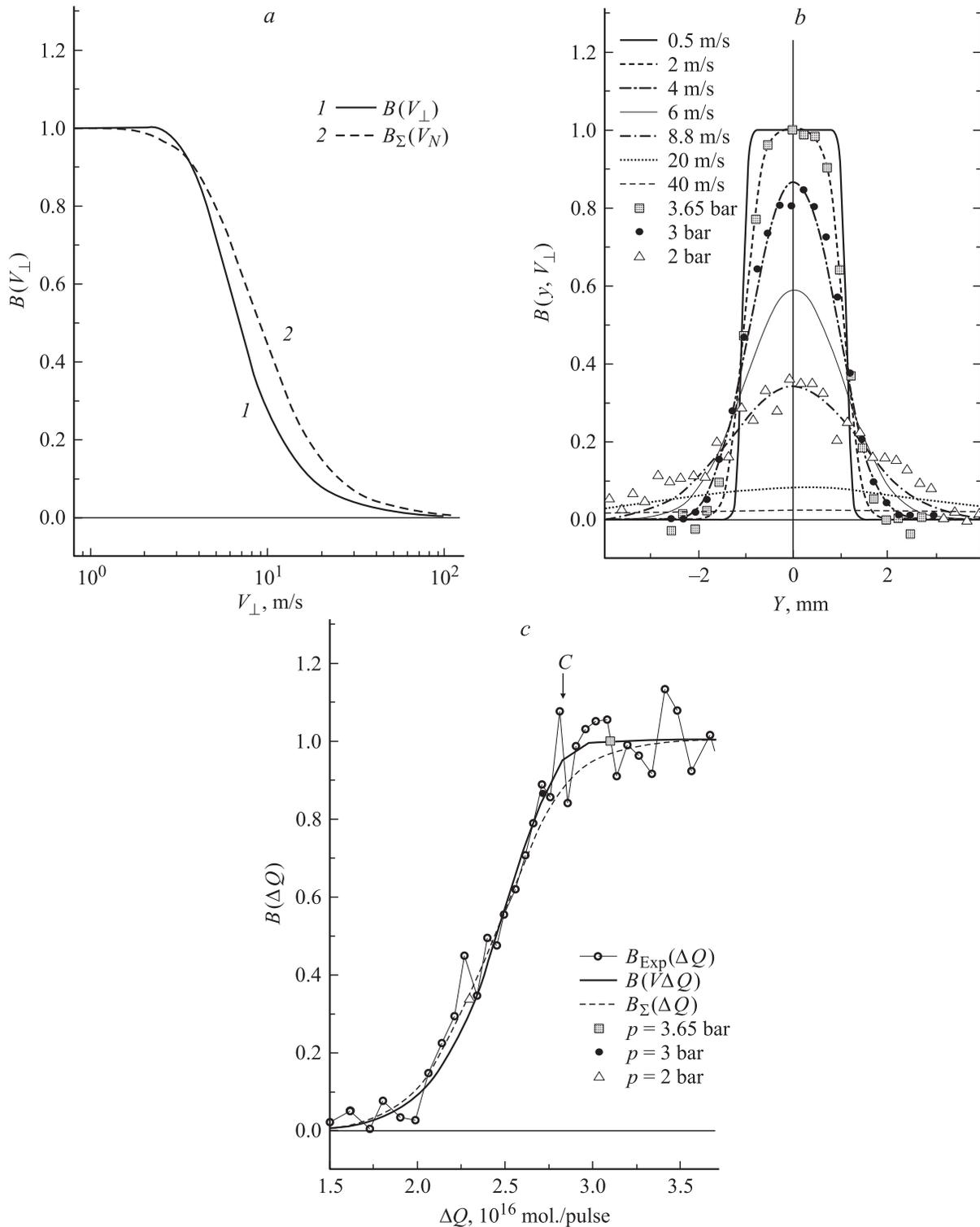


Рис. 6. Фактор поперечного расплывания B в зависимости от условий истечения. *a* — модельные зависимости фактора расплывания от значения V_{\perp} , 1 — неравновесный, 2 — равновесный случаи. *b* — модельные профили поперечных распределений $B(y; V_{\perp})$ (плавные кривые) для ряда значений V_{\perp} (неравновесный случай), там же приведены нормированные экспериментальные поперечные распределения кластерной составляющей сигнала для давлений торможения $P_0 = 2.0, 3.0$ и 3.65 bar. *c*: 1 — экспериментальная зависимость кластерной составляющей сигнала от расхода за импульс, нормированная на общую концентрацию молекул в кластерах на входе скиммера; 2 — расчетные значения фактора расплывания $B(\Delta Q)$ с учетом $B(V_{\perp})$ и подгоночной зависимости $V_{\perp}(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-5}$ (неравновесный случай); 3 — $B_{\Sigma}(\Delta Q)$, расчет для равновесного случая, $V_N(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-5}$; 4–6 — нормированные сигналы при давлениях торможения, для которых приведены соответствующие экспериментальные поперечные распределения (см. *b*).

Нормированное распределение концентрации частиц в поперечном сечении пучка на расстоянии ΔZ_{SD} от скиммера в момент времени $\Delta t = \Delta Z_{SD}/U$ имеет вид

$$B(y, V_{\perp}) = \frac{1}{\pi \cdot \Delta t^2 \cdot V_{\perp}^2} \times \left[\int_0^{2\pi} \left(\int_0^{R_0} R \exp\left(\frac{-(y^2 + R^2 - 2Ry \cos(\varphi))}{\Delta t^2 \cdot V_{\perp}^2}\right) dR \right) d\varphi \right]. \quad (5)$$

В частности, при $y = 0$ $B(y = 0, V_{\perp})$ характеризует относительное изменение концентрации частиц в центральной части пучка за счет его теплового расплывания как функцию поперечной скорости

$$B(y = 0, V_{\perp}) = 1 - \exp\left(\frac{-R_0^2}{\Delta t^2 \cdot V_{\perp}^2}\right). \quad (6)$$

Функциональная зависимость этого фактора расплывания от скорости $B = B(V_{\perp})$ представлена на рис. 6, а, а на рис. 6, б приведены пространственные распределения $B(y, V_{\perp})$, рассчитанные для ряда скоростей. Как видно, влияние фактора расплывания на концентрацию частиц в центральной части пучка значительно лишь для скоростей с $V_{\perp} > 3$ м/с. При меньших скоростях его влияние в наших условиях пренебрежимо мало. Поэтому для давлений выше P_C (или соответствующих расходов ΔQ_C), при которых частицы имеют достаточно малую тепловую скорость, $B(y = 0) \cong 1$, и, согласно (4), кластерная составляющая сигнала имеет вид $S_C = \xi_N \varphi_N^2 (q \cdot N_S)$. Тогда, исходя из экспериментальной зависимости $S_C(\Delta Q)$, представленной на рис. 4, получаем, что общая концентрация молекул в кластерах в районе скиммера как функция расхода (при $\Delta Q > \Delta Q_C$) имеет квадратичный вид

$$(q \cdot N_S) = \frac{S_C(\Delta Q(P_0))}{\xi_N \cdot \varphi_N^2} = \xi_C (N_S(\Delta Q) \propto (\Delta Q)^2).$$

Полагая верность этой закономерности ($\xi_C(N_S(\Delta Q))$) для концентрации молекул в кластерах в зоне скиммера и при меньших расходах и нормируя сигнал кластерной составляющей на $(q \cdot N_S) = \xi_C(\Delta Q)$, мы можем выявить отдельно влияние фактора расплывания на концентрацию экспериментально регистрируемых молекул кластерной составляющей в зоне детектора как функцию расхода за импульс

$$\frac{S_C(\Delta Q)}{\xi_N \varphi_N^2 \xi_C(\Delta Q)} = B_{\text{Exp}}(y = 0; \Delta Q). \quad (7)$$

Экспериментальные данные, нормированные таким образом, приведены на рис. 6, б, с. Как видим, они находятся в хорошем соответствии с расчетным поведением относительной концентрации частиц в зоне детектора, учитывающим фактор расплывания пучка в зависимости от поперечной скорости V_{\perp} (зависимости

$B(V_{\perp})$ и $B(y, V_{\perp})$). Если использовать функциональную зависимость $B(y = 0, V_{\perp})$ (6) и ввести туда вместо V_{\perp} подгоночную зависимость $V_{\perp}^*(\Delta Q)$, то из подгонки расчетной зависимости $B(V_{\perp}^*(\Delta Q))$ к нормированной экспериментальной зависимости $B_{\text{Exp}}(\Delta Q)$ можно получить функциональный вид зависимости $V_{\perp}^*(\Delta Q)$. Приведенная на рис. 6, с (кривая 2) подгоночная зависимость получена при $V_{\perp}^*(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-5}$.

Заметим, что при осуществленном выше рассмотрении не использовался конкретный вид функции распределения по размерам кластеров в ансамбле.

В равновесном случае при расчете кластерной составляющей сигнала возникает необходимость суммирования вкладов частиц разного размера с учетом их индивидуальных разлетных характеристик и конкретного вида распределения по размерам частиц в ансамбле кластеров $S_C = \sum_n \xi_n \varphi_n^2 B_n(v_{\perp}(n)) n C_n(n)$.

Для равновесного случая нормированный фактор расплывания имеет вид

$$B_{\Sigma}(y, V_N) = \frac{\sum_n B_n(y, v_n) n \cdot f_N(n)}{\sum_n n \cdot f_N(n)}. \quad (8)$$

Здесь тепловая скорость частиц зависит от размера n и равна $v_n = V_N \cdot \sqrt{N/n}$, где V_N — параметр скорости для частиц данного ансамбля с $n = N$. При экспоненциальном распределении кластеров по размерам выражение для фактора расплывания в центральной части пучка может быть получено в аналитическом виде

$$B_{\Sigma}(y = 0, V_N) = 1 - \left(\frac{\Delta t^2 \cdot V_N^2}{R_0^2 + \Delta t^2 \cdot V_N^2} \right)^2. \quad (9)$$

Поведение этой зависимости $B_{\Sigma}(V_N)$ представлено пунктирной линией на рис. 6, а, а соответствующая зависимость фактора расплывания от ΔQ ($B_{\Sigma}(\Delta Q)$ при $V_N \propto \Delta Q^{-5}$) пунктиром на рис. 6, с. Видно, что для условий начальной стадии развитой конденсации (вблизи метки $\downarrow B$) характер зависимости не противоречит равновесному случаю, а в условиях более глубокой конденсации эксперимент лучше описывается расчетом для неравновесного случая (рис. 6, а–с). Анализ результатов показывает, что без учета зависимости от равновесности и кластерной системы зависимость поперечной составляющей скорости теплового движения кластеров от ΔQ может быть приближена степенным законом $V(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-m}$. Отметим, что с учетом возможных экспериментальных и методических погрешностей показатель m может принимать значения от 4 до 5. Соответствующие зависимости V_{\perp} от ΔQ для неравновесного случая приведены на рис. 7 (кривые 2 и 3). Видно, что при изменении расхода газа ΔQ в пределах $2.2\text{--}3.5 \cdot 10^{16}$ mol/pulse величина V_{\perp} меняется от 11 до 1.4 м/с.

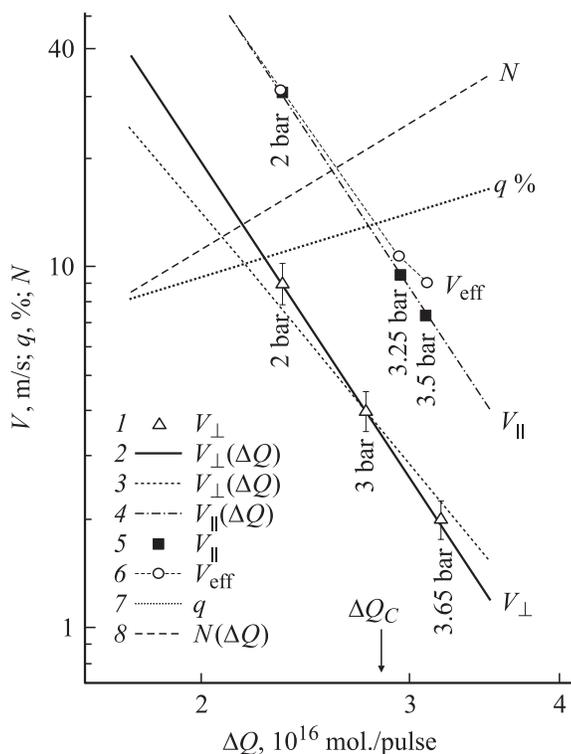


Рис. 7. Основные параметры кластерной составляющей пучка в зависимости от расхода газа за импульс: 1 Δ — экспериментальные значения V_{\perp} , полученные из соответствующих поперечных распределений для ряда давлений торможения (рис. 6, b); 2 — модельная зависимость $V_{\perp}(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-5}$, получающаяся при подгонке расчетных значений $B(\Delta Q)$ к $B_{\text{Exp}}(\Delta Q)$; 3 — для сравнения та же зависимость при $V_{\perp} \propto \Delta Q^{-4}$; 4 — зависимость продольной составляющей тепловой скорости кластеров $V_{\parallel}(\Delta Q)$; 5 \blacksquare — значения V_{\parallel} , соответствующие экспериментальным условиям рис. 5; 6 \oplus — значения эффективной скорости V_{eff} , формально получаемые из ширины фронта (рис. 5) при $\gamma_K = 0$; 7 — степень конденсации молекул струи в области скиммера (q); 8 — оценочная зависимость среднего размера кластеров струи от расхода газа за импульс (N).

Средний размер кластеров

Во многих работах, где исследовались процессы образования кластеров в зависимости от свойств газа, конструкции сопла, а также условий истечения (температуры и давления торможения), было получено, что средний размер кластеров и приведенный параметр Γ^* (scaling parameter by Hagena [19]) связаны простым степенным законом, при котором $N \propto (\Gamma^*)^a$. Приведенный параметр характеризует условия истечения при заданной конструкции сопла и свойствах газа. Отметим, что плотность газа в источнике (n_0) входит в этот параметр линейным образом, следовательно $N \propto (n_0)^a$. Измерения, проведенные различными методами, показали справедливость такой закономерности как для кластеров благородных (атомарных) газов (Xe_N , Ar_N , Kr_N) [20], (Ar_N) [21,22], так и молекулярных газов

($(\text{H}_2\text{O})_N$, $(\text{NH}_3)_N$) [23], ($(\text{CO}_2)_N$) [24,25]. Анализ экспериментальных данных показывает, что в области кластеров малых средних размеров ($N < 100$) с приемлемой для нас точностью показатель степени a можно взять равным 2 ($a = 2$).

Если считать, что с увеличением расхода ΔQ (давления P_0) резкий рост сигнала связан с процессами конденсации (образованием устойчивых кластеров с $n > 5$) и при этих условиях средний размер кластеров (N_B) составляет 5–10 молекул [15], то можно получить оценочную зависимость среднего размера кластера от расхода за импульс в виде $N(\Delta Q) = N_B(\Delta Q/\Delta Q_B)^2$. Она представлена пунктиром на рис. 4 (3, правая ось), где для определенности взято $N_B = 7.5$ (также рис. 7, кривая 8). Как видно, при данных экспериментальных условиях и сделанных выше допущениях средний размер кластеров не превышает $N = 30$ –50 молекул.

Теперь, учитывая $N \propto \Delta Q^2$ и полученную ранее зависимость для неравновесного случая $V_{\perp}(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-5}$, можно установить взаимосвязь параметра скорости со средним размером кластеров, генерируемых при различных начальных условиях, она получается $V_{\perp}(N) \propto 1/N^{2.5}$.

Степень конденсации

Степень конденсации потока в области скиммера может быть определена из отношения мономерной и кластерной составляющих сигнала (1)

$$\frac{S_M}{S_C} = \frac{B_1(1-q)}{B_C \cdot q}, \text{ откуда } q = \frac{1}{1 + \frac{B_C}{B_1} \cdot \frac{S_M}{S_C}}. \quad (10)$$

Для $\Delta Q > \Delta Q_C$ фактор расплывания кластерной составляющей близок к единице ($B_C \approx 1$), а значение этого фактора для мономерной составляющей находится из зависимости $B_1(V_{\perp})$, при этом значение соответствующей поперечной составляющей скорости определяется из профиля поперечного распределения мономеров в пучке. К сожалению, во всей области используемых давлений для мономерной составляющей наблюдаются широкие поперечные распределения, из которых трудно с хорошей точностью определить значение V_{\perp} . Так, при $\Delta Q = 3.4 \cdot 10^{16}$ mol./pulse ($P_0 = 4$ bar) для мономеров оценка скорости из ширины распределения дает величину более 40 m/s, что соответствует $B_1 < 1/50$. Оценка доли сконденсированных молекул (для области скиммера) при данном расходе дает $q < 0.16$. Заметим, что при этих условиях истечения в области детектирования на оси пучка средняя концентрация молекул в кластерах в 10 раз больше, чем мономеров ($S_C/S_M \approx 10$). Так как $q \cdot N_S \propto (\Delta Q)^2$, а $N_S \propto \Delta Q$, тогда в условиях развитой конденсации $q \propto \Delta Q$. Соответствующая оценочная зависимость приведена на рис. 7 (кривая 7).

Скорость направленного движения (кластеров) и ее разброс

Скорость направленного движения кластерного пучка (U) и продольная ($V_{||}$) составляющая скорости теплового движения кластеров в пучке определялись из сравнения экспериментальных данных с соответствующими расчетными зависимостями модулированного времяпролетного спектра $S(t, y = 0)$.

Модельный времяпролетный спектр (ВПС) в области детектора для частиц с заданными скоростными параметрами ($U, V_{||}$) определяется сверткой

$$S(t, V_{||}) = \int_{t_0}^t Y(t - \tau) \cdot F(\tau) d\tau, \quad (11)$$

где $F(t)$ — модулированная прямоугольным импульсом функция „источника“,

$$Y(t, U, V_{||}) = \frac{4}{\sqrt{\pi} \cdot V_{||}} \frac{(z_d - z_0)^3}{(t - t_0)^4} \times \exp\left(-\frac{1}{V_{||}^2} \left(\frac{(z_d - z_0)}{(t - t_0)} - U\right)^2\right) \quad (12)$$

— отклик „объемного“ детектора (с координатой z_d) на источник типа $\delta(z_0, t_0)$ [26] (решение приведено в нормированном виде).

Для корректного расчета ВПС необходимо просуммировать вклады в сигнал от кластеров различного размера с учетом плотности распределения их по размерам ($f(n)$) и индивидуальных для каждого размера средней скорости направленного движения U_n и ее статистического разброса $V_{||n}$, нормированный сигнал в этом случае имеет вид

$$S_{\Sigma}(t) = \frac{\sum_n n \cdot f(n) \int_{t_0}^t Y_n(U_n, V_{||n}, (t - \tau)) \cdot F(\tau) d\tau}{\sum_n n \cdot f(n)}. \quad (13)$$

При дальнейшем рассмотрении будем считать, что для рассматриваемого ансамбля малых кластеров плотность распределения их концентрации по размерам $f_N(n)$ имеет экспоненциальный вид с соответствующим параметром N , зависящим от условий истечения $N(\Delta Q)$. Для простоты расчетов ограничимся неравновесным случаем, при котором статистический разброс скоростей в кластерном ансамбле характеризуется единым параметром $V_{N||}(\Delta Q)$, зависящим лишь от условий истечения. Зависимость скорости направленного движения от размера кластера в ансамбле $U(n)$ возьмем подобной экспериментально полученной в работе [18] для малых кластеров воды. Из анализа приведенных в работе [18] экспериментальных данных следует, что зависимость можно аппроксимировать выражением вида

$$U(n) = U_K \left(1 - \gamma_K \frac{n - n_K}{n + n_K}\right), \quad (14)$$

где значения U_K и γ_K в общем случае могут зависеть от условий истечения, а $n_K = 6$.

Фрагменты ВПС в области фронта ступенчатой метки для ряда давлений ($P_0 = 2.0, 3.25$ и 3.5 bar) приведены на рис. 5. Значение скорости направленного движения, определяемое по приходу фронта метки на полувысоте, слабо уменьшается с ростом давления ($2-3.5$ bar) и находится в пределах $509.5-505.6$ m/s. При этом с ростом давления наблюдается сужение ширины фронта ступенчатой метки, что соответствует уменьшению разброса скорости направленного движения кластеров в пучке. Следует заметить, что в решении (13) распыление фронта метки обуславливается как значением продольной составляющей скорости хаотического движения кластеров в пучке ($V_{||}$), так и наличием зависимости $U = U(n; U_K, \gamma_K, n_K)$. При заданном распределении $f_N(n)$ это ведет к добавочному распылению метки даже при $V_{||} = 0$. Если ширину фронта метки формально характеризовать через некую эффективную скорость V_{eff} , соответствующую суммарному разбросу скорости продольного движения, то вклад обоих факторов можно приближенно выразить через $V_{\text{eff}} \approx \sqrt{V_{||}^2 + \Delta_{||}^2}$. Величина добавочного вклада ($\Delta_{||}$) в модельных расчетах зависит от параметра γ_K . Наличие этого вклада приводит к некоторой (заметной) асимметрии формы фронта. При подгонке модельного спектра к экспериментальным зависимостям относительный вклад каждого из факторов в распыление метки определяется взаимосвязанным набором подгоночных параметров. При этом в рамках используемых модельных приближений и имеющихся экспериментальных погрешностей возможно несколько наборов комбинаций этих параметров, которые более или менее удовлетворительно описывают экспериментальные ВПС. Для приведенных на рис. 5 расчетных спектров значения средних размеров кластеров ($N = 15, 24, 26.5$) при используемых условиях ($P_0 = 2.0, 3.25$ и 3.5 bar) взяты согласно ранее полученной оценочной зависимости $N(\Delta Q)$ с учетом $\Delta Q(P_0)$. Вариацией γ_K достигалось наилучшее совпадение расчетного фронта ступеньки с экспериментальным. Хорошее приближение получено при $\gamma_K = 0.04$, которое подходит для каждого из спектров в данном диапазоне давлений. При этом удовлетворяющие подгонке значения соответствующих скоростей теплового движения ($V_{||} = 30.4, 9.4, 7.3$ m/s) оказываются связанными со средним размером кластеров как $V_{||} \propto N^{-2.5}$ (или $V_{||} \propto \Delta Q^{-5}$). Такая же закономерность была получена ранее для V_{\perp} . Поведение соответствующих скоростей в зависимости от ΔQ приведено на рис. 7. Там же приведены значения эффективной скорости (V_{eff}), формально полученные из ширины фронта при моделировании с $\gamma_K = 0$. Так как эта скорость $V_{\text{eff}} \approx \sqrt{V_{||}^2 + \Delta_{||}^2}$, то можно получить значение добавочного скоростного вклада $\Delta_{||} \approx 5.3$ m/s (при $P_0 = 3.5$ bar, $V_{||} = 7.3$ m/s, $V_{\text{eff}} = 9$ m/s). Как видно, с ростом давления этот вклад становится соизмеримым со вкладом скорости хаотического движения.

Полагая, что получаемое отношение скоростей $V_{||}/V_{\perp}$ связано с уменьшением V_{\perp} из-за геометрического фак-

тора охлаждения на отрезке между границей замораживания поступательных степеней свободы (границей перехода к бесстолкновительному движению) и скиммером, можно получить местонахождение этой границы (~ 11 mm от сопла или ~ 27.5 mm до скиммера). Отсюда можно оценить время существования условий конденсации для частиц струи ($\Delta t_c \approx 22 \mu s$).

Заключение и выводы

Таким образом, в представленной работе исследован процесс образования кластеров молекул CF_2HCl при истечении последних из сверхзвукового сопла. С помощью разработанной методики диагностики кластерных пучков, основанной на УФ МФ ионизации, ИК фотодиссоциации и времяпролетной масс-спектрометрии, а также развитой нами модели определены основные характеристики кластерных пучков $(CF_2HCl)_n$.

Показано, что для используемой конструкции импульсного сопла при его штатном режиме работы в случае молекул CF_2HCl (без газа-носителя) уже при давлении торможения $P_0 = 1.25$ bar возникают условия развитой конденсации. При этом в условиях развитой конденсации общая концентрация молекул в составе кластеров струи $q \cdot N_S \propto \Delta Q^2$.

Установлено, что изменение интенсивности кластерной составляющей пучка в зоне детектирования в зависимости от расхода газа за импульс $S_C(\Delta Q)$ обусловлено как изменением доли молекул в конденсированной фазе струи $q(\Delta Q) \propto \Delta Q$, так и поперечным расплыванием кластерного пучка. Величина последнего определяется поперечной составляющей скорости хаотического движения кластеров в пучке. Получено, что без учета зависимости от предполагаемой при моделировании равновесности кластерной системы зависимость этой скорости от ΔQ может быть приближена степенной функцией $V(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-m}$, показатель которой m с учетом возможных экспериментальных и методических погрешностей может принимать значения от 4 до 5. Наилучшее согласие между измеренными и рассчитанными зависимостями достигается в предположении неравновесности внутри ансамбля малых кластеров, при которой скорость хаотического движения для кластеров разного размера характеризуется единым параметром $V_n = V^*(\Delta Q)$ (а $V(\Delta Q) \propto \Delta Q^{-5}$).

Получено, что средняя скорость направленного движения ансамбля малых кластеров слабо уменьшается с ростом давления (2–3.5 bar) и находится в пределах 509.5–505.6 m/s. При этом продольная составляющая скорости теплового движения быстро падает с ростом давления $V_{||} = (30.4 \rightarrow 7.3)$ m/s для давлений $P_0 = (2 \rightarrow 3.5)$ bar. Зависимость этой скорости от расхода имеет вид $V_{||}(\Delta Q) \propto 1/\Delta Q^5$.

Сделан вывод, что имеется зависимость скорости поступательного движения $U(n)$ от размера кластера

внутри ансамбля, это, в частности, приводит к дополнительному несимметричному уширению фронта метки при времяпролетных измерениях.

Оценены средний размер кластеров (N) и степень кластеризации струи (q). В зависимости от давления $1.5 < P_0 < 4$ bar значение N меняется в пределах от ~ 10 до 30, а степень кластеризации струи (q) при $P_0 = 4$ bar не превосходит 0.16.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Макарову за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-17080).

Список литературы

- [1] Baranov V.Yu., Dyad'kin A.P., Malyuta D.D. et al. // Proc. SPIE. 2000. Vol. 4165. P. 314–323.
- [2] Амбарцумян Р.В., Горохов Ю.А., Летохов В.С. и др. // ЖЭТФ. 1975. Т. 42. С. 993.
- [3] Jensen R.Y., Judd O.F., Sullivan Y.A. // Los Alamos Sci. 1982. Vol. 3(1). P. 2.
- [4] Алимбиев С.С., Баронов Г.С., Караваев С.М. и др. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. С. 376–383.
- [5] Макаров Г.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 1. С. 35–41.
- [6] Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е. и др. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 71–78.
- [7] Lohman V.N., Ogurok D.D., Ryabov E.A. // Chem. Phys. 2001. Vol. 271. P. 357–367.
- [8] Atomic and Molecular Beam Methods / Ed. G. Scoles. New York; Oxford: Oxford University Press, 1988. Vol. 1. 1992. Vol. 2.
- [9] Pauly H. // Atom, Molecule and Cluster Beams. Vol. 2. New York: Springer Verlag, 2000. 374 p.
- [10] Лохман В.Н., Рябов Е.А., Огурок Д.Д. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 8. С. 88–94.
- [11] Hagen O.F., Obert W. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. P. 1793–1802.
- [12] Castleman A.W., Bowen K.H. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 12911–12944.
- [13] Смирнов Б.М. // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 609–647.
- [14] Dem'yanenko A.V., Lohman V.N., Ogurok D.D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 320. P. 594–600.
- [15] Физика кластеров. Сб. научн. трудов / Под ред. А.А. Вострикова, А.К. Реброва. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1987. 177 с.
- [16] Востриков А.А., Ребров А.К., Семячкин Б.Е. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 11. С. 2425–2427.
- [17] Востриков А.А., Миронов С.Г., Семячкин Б.Е. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 1. С. 81–89.
- [18] Dreyfuss D., Wachman H.Y. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76(4). P. 2031–2042.
- [19] Hagen O.F. // Surf. Sci. 1981. Vol. 106. P. 101.
- [20] Karnbach R., Joppien M., Stapelfeldt J. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1993. Vol. 64. P. 2838.
- [21] Hagen O.F. // Z. Phys. 1987. Vol. D4. P. 291.
- [22] Buck U., Krohne R. // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105(13). P. 5408.

- [23] *Bobbert C., Schütte S., Steinbach C., Buck U.* // Eur. Phys. J. 2002. Vol. D19. P. 183–192.
- [24] *Stein G.D., Armstrong J.A.* // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. P. 1999.
- [25] *Torchet G., Bouchier H., Farges J. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 2137.
- [26] *Eldridge B.N., Yu. M.L.* // Rev. Sci. Instrum. 1987. Vol. 58. N 6. P. 1014–1026.