

02;12

Формирование кластерных пучков фреона 22 и измерение их характеристик

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

Институт спектроскопии РАН, Троицк

E-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

Поступило в Редакцию 26 сентября 2003 г.

При газодинамическом охлаждении фреона 22 (CF_2HCl) в импульсном сверхзвуковом пучке обнаружено образование кластеров этих молекул. Разработана методика диагностики кластерных пучков этих молекул на основе ультрафиолетовой многофотонной ионизации (УФ МФИ) в сочетании с времяпролетным масс-спектрометром и инфракрасной (ИК) фотодиссоциации 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 . Оценена степень кластеризации.

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 продолжают 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 [2–5]. Однако глубокое охлаждение пучка может приводить к его кластеризации, значительному изменению его параметров [6] и в результате вести 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.

Измерения осуществлялись на установке, подробное описание которой приведено в [7]. Геометрия измерений показана на рис. 1, а. Из сверхзвукового потока, создаваемого импульсным электромаг-

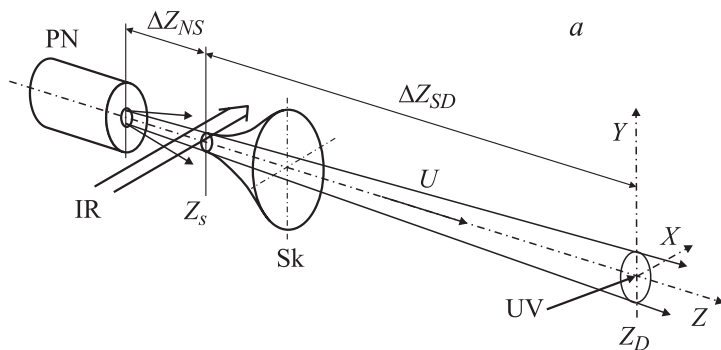


Рис. 1. *a* — геометрия измерений. PN — импульсное сопло, Sk — скиммер, IR и UV — пучки инфракрасного и ультрафиолетового импульсных лазерных излучений; ось OY совпадает с осью времяпролетного масс-спектрометра. *b* — моделирование времяпролетного спектра. $F(t, Z_s)$ — функция „источника“ на входе скиммера с импульсной модуляцией 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). *c* — ● — экспериментальный времяпролетный спектр, $P_0 = 245$ кРА; $E_{UV} = 340 \mu\text{J}$, $\lambda_{UV} = 231.5$ нм; $\Phi_{IR} = 0.4 \text{ J/cm}^2$, $\nu_{IR} = 1037.4 \text{ cm}^{-1}$, $t_{IR} = 604 \mu\text{s}$. Для $t_D = 797.2 \mu\text{s}$ $U = 500 \pm 1.5$ м/с. Линии 1, 2, 3 — модельный расчет для $V_{||} = 17, 9.8$ и 5.4 м/с соответственно.

нитным соплом PN (General Valve, $d = 0.8$ мм, $\Delta T = 200 \mu\text{s}$) при помощи скиммера Sk ($d_s = 0.66$ мм), расположенного на расстоянии $\Delta Z_{NS} = 38.5$ мм от сопла, вырезался молекулярный пучок. Сформированный таким способом пучок попадал в камеру масс-спектрометра, где он на расстоянии $\Delta Z_{SD} = 96.5$ мм от входного отверстия скиммера пересекался с взаимно перпендикулярными осями масс-спектрометра (OY) и пучка фотоионизирующего сфокусированного ($f = 12$ см) импульсного (7 нс) ультрафиолетового (УФ) излучения лазера ($\lambda \approx 232$ нм). Необходимое в ходе экспериментов колебательное возбуждение частиц осуществлялось излучением импульсного (150 нс) CO_2 -лазера. Меняя задержку между запуском сопла и импульсом УФ-излучения, регистрировался времяпролетный спектр пучка $S(t, y = 0)$, т.е. зависимость концентрации частиц в пучке при прохождении ими области детектирования. При фиксированной задержке, перемещением

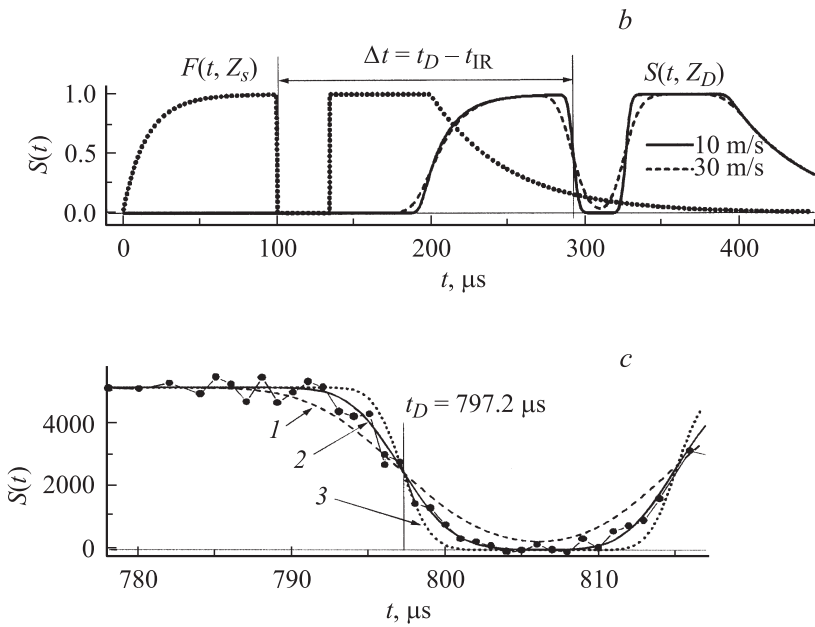


Рис. 1 (продолжение).

области детектирования по оси OY измерялось поперечное распределение концентраций частиц в пучке $S(y)$.

Наличие кластеров в пучке было обнаружено по разрушению пучка под воздействием ИК-излучения с плотностью, много меньшей порога ИК МФД фреона 22 (см. ниже). Кроме того, при УФ МФИ пучка экспериментально было обнаружено, что одними из основных продуктов фотоионизации частиц являются ионы с массовыми пиками $M/e = 31$ (CF^+) и $M/e = 51$ (CF_2H^+). Если вклад в сигнал $S(31)$ дают как мономеры, так и кластеры, то сигнал $S(51)$ при $E_{UV} \approx 100\text{--}270 \mu\text{J}$ ($\Phi_{UV} \approx 10\text{--}27 \text{J/cm}^2$), $\lambda \approx 232 \text{nm}$ обусловлен только мономерами. Это позволяет следить отдельно за поведением мономеров и кластеров в пучке.

Скорость направленного движения кластерного пучка определялась по задержке между временем (t_D) появления (в зоне детектирова-

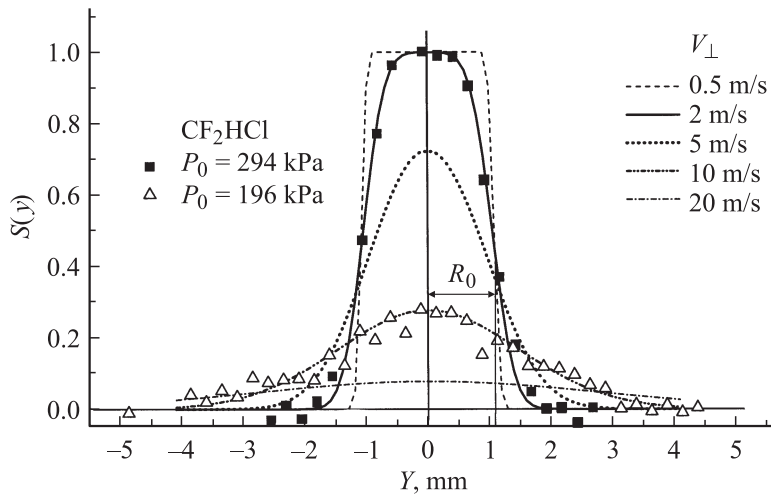


Рис. 2. Поперечные распределения концентраций частиц в области детектирования при различных значениях поперечной составляющей скорости теплового движения V_{\perp} . Линии — модельный расчет; ■, △ — экспериментальные распределения кластерной составляющей сигнала для разных давлений торможения. Для наглядности сопоставления экспериментальные данные приведены в произвольных единицах.

ния Z_D) фронта ступенчатого возмущения — „метки“ и моментом (t_{IR}) ее создания на входе скиммера (Z_S): $U = \Delta Z_{SD} / (t_D - t_{\text{IR}})$ (рис. 1, *b, c*). „Метка“ производилась путем ИК-фотодиссоциации кластеров под действием излучения CO_2 -лазера в стационарном течении потока в области скиммера. Плотность энергии ИК-излучения составляла $\Phi_{\text{IR}} \approx 0.4 \text{ J/cm}^2$, что значительно меньше порога диссоциации самих молекул CF_2HCl ($\approx 3 \text{ J/cm}^2$) [5]. Продольная (V_{\parallel}) и поперечная (V_{\perp}) составляющие скорости теплового движения кластеров в пучке определялись из сравнения экспериментальных данных с соответствующими расчетными зависимостями: V_{\parallel} из $S(t, y = 0)$ по расплыванию ступенчатой метки вдоль оси Z (рис. 1, *b*); V_{\perp} из вида соответствующих поперечных пространственных распределений пучка $S(y)$ (рис. 2). При

P_0 , кПа	ΔQ , Па · м ³	S_C , а. у.	U , м/с	$V_{ }$, м/с	V_{\perp} , м/с	$(S_C/S_M)_D$	k_s
392	$130.26 \cdot 10^{-6}$	9300				14.5	0.22
343	$114.66 \cdot 10^{-6}$	7300	505	10	≤ 1	13.8	
294	$99.99 \cdot 10^{-6}$	6000	506	10	2	10.7	
245	$97.33 \cdot 10^{-6}$	3700	500	9.8	5.5	9.3	
196	$85.33 \cdot 10^{-6}$	1500	497	14	10	4.4	
147	$73.33 \cdot 10^{-6}$	550				2.0	

моделировании полагалось, что установившееся перед скиммером скоростное распределение описывается эллиптическим дрейфовым максвелловским распределением [6]. Для поперечного распределения рассматривался расходящийся пучок с радиусом в зоне детектирования R_0 , определяемым геометрией эксперимента, и дополнительно уширенный из-за теплового поперечного движения частиц в пучке (рис. 2).

На рис. 1, с приведены экспериментальный (для $P_0 = 245$ кПа) и расчетные времяпролетные спектры кластеров. Видно, что экспериментальный спектр достаточно хорошо описывается модельным с $V_{||} = 9.8$ м/с. На рис. 2 приведены экспериментальные поперечные распределения кластерной составляющей сигнала для двух значений давления торможения $P_0 = 196$ и 294 кПа, там же приведены расчетные распределения для ряда значений V_{\perp} . Видно, что эксперимент с хорошей точностью описывается модельными распределениями со скоростями $V_{\perp} = 10$ и 2 м/с соответственно.

В таблице приведены результаты измерений для ряда давлений торможения. Помимо скоростных параметров кластерной составляющей ($U, V_{||}, V_{\perp}$), там представлены: ΔQ — расход газа за импульс, S_C — сигнал кластерной составляющей, $(S_C/S_M)_D$ — отношение кластерной составляющей сигнала к сигналу от мономеров в центральной части пучка области детектирования, $k_s = (C/(C + M))_S$ — доля сконденсированных молекул, существующая на входе скиммера (степень кластеризации потока).

Из таблицы видно, что в условиях развитой кластеризации ($P_0 \geq 190$ кПа) средняя скорость направленного движения кластерного пучка находится в пределах $U = 501 \pm 5$ м/с и слабо зависит от давления торможения ($P_0 = 190$ –380 кПа). Слабая зависимость от P_0

наблюдается и для V_{\parallel} (среднее значение около 10 m/s). В отличие от них, поперечная составляющая тепловой скорости V_{\perp} в этом диапазоне давлений изменяется более чем в 10 раз. Значением V_{\perp} определяется величина падения концентрации частиц в центральной части пучка области детектирования за счет теплового поперечного расплывания пучка (фактор расплывания). Как показывают расчеты для используемой геометрии, влияние этого фактора значительно для скоростей $V_{\perp} > 2$ m/s. При меньших скоростях его влияние пренебрежимо мало. Именно с этим связан быстрый рост сигнала кластерной составляющей S_C от давления (см. таблицу) вплоть до $P_0 = 290$ kPa (при котором $V_{\perp C} = 2$ m/s). При $P_0 = 343$ kPa для кластеров $V_{\perp C} \approx 1$ m/s, и фактор расплывания для них не сказывается. В то же время для мономеров при этом давлении наблюдается широкое поперечное распределение (на рис. 2 не представлено), из которого оценка скорости дает значение $V_{\perp M} \geq 30$ m/s. При такой скорости расплывание мономеров приводит примерно к 50-кратному уменьшению их концентрации в центральной части пучка в зоне детектирования, что отражается на измеряемой величине $(S_C/S_M)_D$. Учитывая это, можно оценить степень кластеризации потока перед скиммером. Так, при $P_0 = 343$ kPa в центральной части потока перед скиммером в конденсированной фазе находится около 22% молекул. Эти молекулы из-за разницы $V_{\perp C}$ и $V_{\perp M}$ (а следовательно, разницы фактора расплывания) в зоне детектирования дают в 14 раз больший вклад в сигнал, чем мономеры. Одна из причин различия скоростей $V_{\perp C}$ и $V_{\perp M}$ связана с разницей масс мономеров и кластеров. Если предположить в области перед скиммером равенство поперечных температур обеих компонент, то мы получим грубую оценку для среднего числа молекул в кластерах $n_C = (V_{\perp M}/V_{\perp C})^2$. При изменении давления торможения в диапазоне от 190 до 340 kPa это число меняется примерно от 10 до 90.

Таким образом, используя предложенный метод на основе УФ МФИ и ИК МФД в сочетании с времяпролетным масс-спектрометром, была обнаружена кластеризация пучка молекул фреона-22 и определены основные его параметры.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Макарову Г.Н. 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. // Proceedings of SPIE. 2000. V. 4165. P. 314–323.
- [2] *Алимбиев С.С., Баронов Г.С., Караваев С.М.* и др. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. С. 376–383.
- [3] *Макаров Г.Н., Малиновский Д.Е., Огурок Д.Д.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 1. С. 35–41.
- [4] *Макаров Г.Н., Лохман В.Н., Малиновский Д.Е.* и др. // Химическая физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 71–78.
- [5] *Lokhman V.N., Ogurok D.D., Ryabov E.A.* // Chem. Phys. 2001. V. 271. P. 357–367.
- [6] *Atomic and Molecular Beam Methods. Vol. 1* / Ed. Scoles G. New York and Oxford: Oxford University Press, 1988; *Atomic and Molecular Beam Methods. Vol. 2.* / Ed. Scoles G. New York and Oxford: Oxford University Press, 1992.
- [7] *Dem'yanenko A.V., Lokhman V.N., Ogurok D.D.* et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 320. P. 594–600.