

02;07;12

Электронно-индуцированная флюоресценция кластеров двуокиси углерода

II. Молекулярный пучок с кластерами

© С.Я. Хмель, Р.Г. Шарафутдинов

Институт теплофизики СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 8 февраля 1996 г.)

Исследовалась флюоресценция кластеров CO_2 , возбужденная пучком электронов, в молекулярном пучке, сформированном из свободной струи конденсирующегося углекислого газа. Данные о флюоресценции кластеров получены путем сравнения электронно-индуцированного излучения с сигналом электронно-флюоресцентного детектора, возникающим в результате отражения кластерного пучка от преграды за электронным пучком, а также с интенсивностью кластерного пучка. Установлено, что в отличие от струи конденсирующегося газа для кластеров CO_2 в молекулярном пучке выход излучения из кластера существенно уменьшается при увеличении его размера и для кластеров большого размера он весьма мал.

По результатам исследования флюоресценции кластера CO_2 сделано заключение об использовании электронно-пучковой флюоресцентной диагностики для измерений в молекулярных пучках с кластерами CO_2 .

Введение

В предыдущей работе [1] авторы рассматривали проблемы использования электронно-пучковой флюоресцентной диагностики (ЭПФД) в свободных струях конденсирующегося газа, т.е. потоках газа с кластерами. Однако ЭПФД также применяется и в молекулярных пучках, выделяемых из свободных струй, для измерения плотности газа и заселенностей вращательных уровней молекул [2–4].

В молекулярном пучке с кластерами, так же как и в струе, необходимо учитывать их влияние на результаты электронно-пучковых измерений и прежде всего электронно-индуцированную флюоресценцию кластеров. Вклад кластеров в излучение молекулярного пучка, с одной стороны, может приводить к искажению результатов измерений параметров мономера, с другой стороны, он может быть использован для получения информации о самих кластерах.

В данной работе рассматриваются ван-дер-ваальсовы кластеры, конкретно кластеры CO_2 . Вследствие малой энергии связи в таких кластерах молекула как бы сохраняет свою "индивидуальность" внутри кластера и его флюоресценцию в большинстве случаев можно рассматривать как флюоресценцию отдельной молекулы, на которую воздействует остальная часть кластера [5,6].

Как известно ЭПФД основана на прямой последовательности процессов возбуждения молекул электронным ударом и спонтанного излучения. Отличия во флюоресценции мономеров и кластеров можно ожидать из-за изменений на любом этапе последовательности процессов возбуждение–излучение. Возможных следующие изменения. Во-первых, сечение возбуждения молекул в кластере может отличаться от сечения возбуждения свободных молекул. Во-вторых, интенсивность излучения в расчете на одну молекулу кластера может отличаться от таковой

для свободных молекул из-за следующих причин: изменение вероятности перехода из возбужденного состояния молекулы в кластере, гашения флюоресценции возбужденной молекулы в кластере, эжекции возбужденной молекулы из кластера при его фрагментации. В-третьих, спектр излучения может измениться, так как из-за воздействия кластерного остатка на молекулу могут поменяться величины термов основного и возбужденных состояний молекулы.

Для изучения флюоресценции кластеров в молекулярном пучке надо оптический сигнал сравнивать с величиной пропорциональной полной плотности смеси газ–конденсат, т.е. суммарному количеству молекул в единице объема в свободном и связанном состоянии. В струе флюоресценция кластеров исследовалась аналогичным образом, а в качестве величины пропорциональной полной плотности использовался рентгеновский сигнал [1]. В данном случае предполагается использовать интенсивность молекулярного пучка I (число молекул, пересекающих единицу площади поперечного сечения пучка в единицу времени). Эта величина измеряется датчиком интенсивности [7], в том числе и в молекулярном пучке с ван-дер-ваальсовыми кластерами [8], где она определяется следующим выражением:

$$I = n_m v_m + n_{cl} v_{cl}, \quad (1)$$

где v_m и v_{cl} — скорость направленного движения мономеров и кластеров; n_m и n_{cl} — численная плотность мономеров в газовой фазе и связанном состоянии (т.е. в кластерах); $n_{cl} = \sum_N N n_N$, N — размер кластера (число мономеров в кластере), n_N — численная плотность кластеров размера N .

В струе конденсирующегося газа скорость возрастает из-за выделения теплоты конденсации в поток [8]. Например, в работах [9,10] показано, что при изменении

давления торможения $P_0 = 8\text{--}609$ кПа в струе углекислого газа скорость мономеров возрастает примерно на 22%, скорость кластеров немного меньше скорости мономеров и тоже слабо увеличивается. Соответственно в молекулярном пучке аналогичная картина, это значит, что

$$I \approx (n_m + n_{cl}) v_m \approx nV, \quad (2)$$

где $n = n_m + n_{cl}$ — полная плотность; V — скорость газа при малых давлениях, до начала конденсации.

Таким образом, интенсивность молекулярного пучка действительно пропорциональна полной плотности смеси газ-конденсат с точностью до изменения скорости.

Кратко опишем некоторые особенности формирования кластерного пучка из струи конденсирующегося газа. Доля конденсата и размер кластера в струе конденсирующегося газа определяются параметрами торможения P_0 , T_0 и размером сопла d_* [11,12]. Доля конденсата даже при больших давлениях, или, как говорят, в режиме с развитой конденсацией, составляет величину порядка 30% и слабо увеличивается с дальнейшим ростом давления. Размер кластера не имеет ограничений на свою величину при увеличении давления. Эти же величины слабо зависят от расстояния до сопла, если оно заметно больше расстояния сопло-фронт конденсации. В молекулярном пучке, выделенном из струи конденсирующегося газа, средний размер кластера несколько больше, а доля конденсата значительно больше, чем в струе, из-за обогащения пучка кластерами вследствие разного теплового разлета мономеров и кластеров, т.е. легкого и тяжелого компонентов. По этой же причине резко возрастает его интенсивность. Доля конденсата в молекулярном пучке, как правило, превышает 90% [8,13] при достаточно больших P_0 . В этом заключается основное преимущество использования молекулярного пучка для исследования флюоресценции кластеров перед свободной струей. Главный же недостаток в слабости сигнала.

Впервые электронно-индуцированная флюоресценция кластеров N_2 в молекулярном пучке исследовалась указанным выше образом в работе [4]. Затем эта методика была развита в серии работ [14–18] при исследовании флюоресценции кластеров CO_2 , N_2O , H_2O , N_2 , возбужденной низкоэнергетическим электронным пучком, в молекулярном пучке. В работе [10] оптический сигнал кластерного пучка CO_2 , возбужденный электронным ударом, сравнивался с расчетной величиной полной плотности. Флюоресценцию кластеров можно возбуждать не только электронным ударом, но и облучением фотонами. Поэтому упомянем обзор работ по исследованию флюоресценции кластеров инертных газов в молекулярных пучках, возбужденной синхротронным излучением [5].

Цель настоящей работы — исследование электронно-индуцированной флюоресценции кластеров CO_2 применительно к диагностике в молекулярном пучке с кластерами.

Эксперимент

Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности ВС-4 Института теплофизики СО РАН [19]. Используемое в данной работе оборудование схематически показано на рис. 1.

Источником газа I служило осесимметричное звуковое сопло диаметром $d_* = 0.95$ мм. Давление в форкамере сопла или давление торможения изменялось в пределах 8–609 кПа, при этом температура торможения поддерживалась на уровне комнатной температуры и контролировалась с помощью термомпары 2. Газ из источника расширялся в вакуумную камеру, откачиваемую бустерными насосами с производительностью 35 000 л/с и криогенным насосом на жидком азоте с производительностью по CO_2 до 20 г/с. Это позволяло в рабочих режимах с расходом газа поддерживать давление в вакуумной камере на уровне 0.1–1 Па. В качестве рабочего газа использовался технически чистый углекислый газ без дополнительной очистки.

Для времяпролетных измерений внутри рабочей камеры ВС-4 была установлена молекулярно-пучковая система. Молекулярный пучок формировался из струи с помощью скиммера 3 и коллиматора 4. Диаметр скиммера (конической диафрагмы) составлял 3.23 мм, коллиматор имел прямоугольную форму размером 2.5×9.6 мм. Времяпролетный анализ проводился по обычной схеме. Прерыватель 5 — вращающийся с частотой 180 Гц диск с двумя щелями "вырезал" пакеты молекул, которые после пролета определенного расстояния, называемого времяпролетной базой, регистрировались детектором.

В данном случае вместо традиционного ионизационного детектора использовался разработанный авторами электронно-флюоресцентный детектор [3]. Он состоит из электронного пучка 6 (диаметр $\approx 1\text{--}2$ мм, энергия электронов 5.5 кэВ и ток ≈ 20 мА, расстояние от места выхода пучка из электронной пушки до коллектора > 190 мм), оптической системы для сбора излучения 7, детали которой были изготовлены из кварца и ФЭУ-39А 8. Расстояние между прерывателем и электронным пучком или времяпролетная база равнялась 220 мм, а расстояние между скиммером и прерывате-

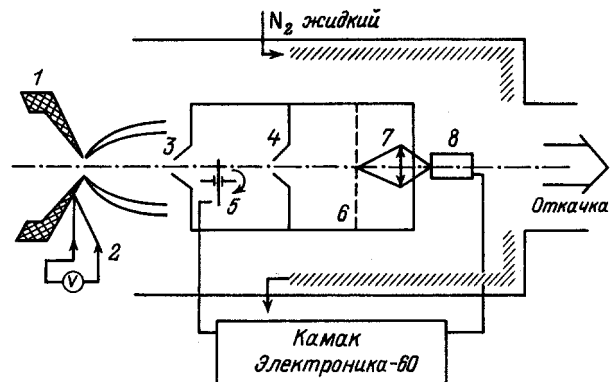


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

лем 245 мм. ФЭУ установлено на двухкомпонентном координатнике, что позволяло юстировать его и получать поперечные профили молекулярного пучка. Оптическая система и данное ФЭУ обеспечивают регистрацию излучения в области спектра 200–600 нм.

Из этого описания видно, что применение электронно-флюоресцентного детектора эквивалентно использованию ЭПФД в молекулярном пучке. Основная трудность возникающая при этом — низкий уровень полезного сигнала, обычно отношение сигнал/шум < 1. Она была преодолена с помощью системы накопления сигнала. Система накопления на базе многоканального анализатора в стандарте КАМАК, управляемого миниЭВМ "Электроника-60", позволяет осуществлять накопление 1000 сигналов за полторы минуты, при этом времяпролетный сигнал разбит на 1000 временных каналов.

Результаты

В настоящей работе для исследования электронно-индуцированной флюоресценции кластеров CO₂ в молекулярном пучке использовали времяпролетную систему с электронно-флюоресцентным детектором [3]. Были получены зависимости амплитуды времяпролетного сигнала (т.е. излучения, возбужденного электронным пучком) от давления торможения, расстояния сопло–скиммер и т.д. Такой прием аналогичен модуляции молекулярного пучка с синхродетектированием на частоте модуляции.

При возбуждении электронным пучком в спектре свечения разреженного углекислого газа, в том числе

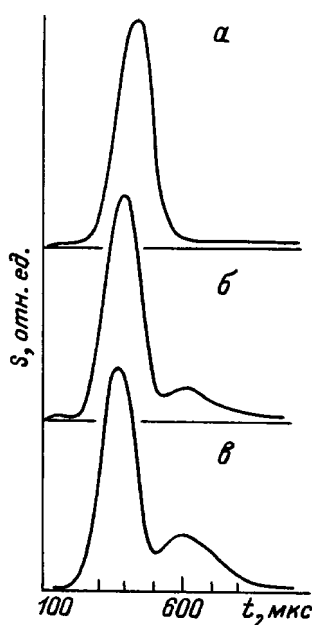


Рис. 2. Эволюция формы времяпролетного сигнала в зависимости от давления торможения в молекулярном пучке, выделенном из струи конденсирующегося углекислого газа. $d_* = 0.95$ мм; $T_0 = 293$ К; расстояние сопло–скиммер x , мм (P_0 , кПа): $a — 65$ (8.5), $б — 230$ (101), $в — 360$ (608).

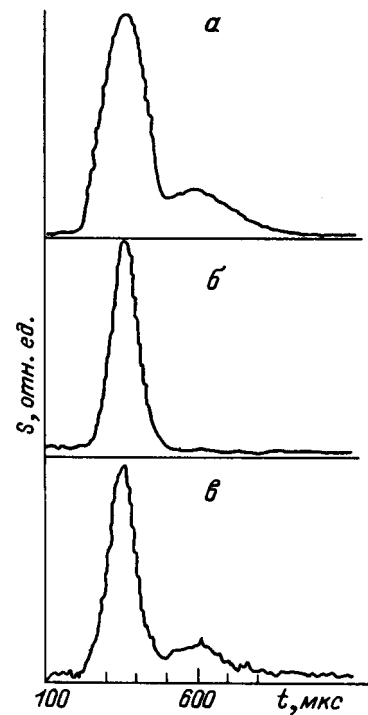


Рис. 3. Эволюция формы времяпролетного сигнала в зависимости от геометрии детектора. Расстояние электронный пучок–линза z , $a — 80$, $б — 158$, $в — 158$ мм (между электронным пучком и линзой помещена пластина из кварцевого стекла на расстоянии 37 мм); $d_* = 0.95$ мм, $T_0 = 285$ К, $P_0 = 608$ кПа, $x = 360$ мм.

в струе конденсирующегося CO₂, присутствуют только полосы, принадлежащие молекулярному иону [20–22]. Спектральные характеристики оптической системы и ФЭУ обеспечивали одновременную регистрацию излучения систем полос А–Х и В–Х CO₂⁺.

Для электронно-флюоресцентного детектора преграда, установленная за электронным пучком, позволяет регистрировать кластерный компонент молекулярного пучка [9]. Кластеры, сталкиваясь с поверхностью преграды, фрагментируют, образовавшиеся мономеры и более мелкие кластеры летят от поверхности назад, попадают в электронный пучок, возбуждаются, излучают, и таким образом на времяпролетном сигнале появляется второй пик. Очевидно, что этот пик есть и в обычном молекулярном пучке, но он очень слабый, наличие кластеров резко его усиливает. Покажем это. На рис. 2 представлена зависимость времяпролетного сигнала от давления торможения. В данном случае в качестве преграды служила линза оптической системы для сбора излучения. При малых давлениях это обычный времяпролетный сигнал [23]. С увеличением давления в струе начинается процесс конденсации [1,11,16,21], а в молекулярном пучке, выделенном из этой струи, появляются кластеры. В таких условиях времяпролетный сигнал сдвигается в сторону меньших времен пролета, кроме того, при давлениях, больших некоторого, возникает второй сигнал

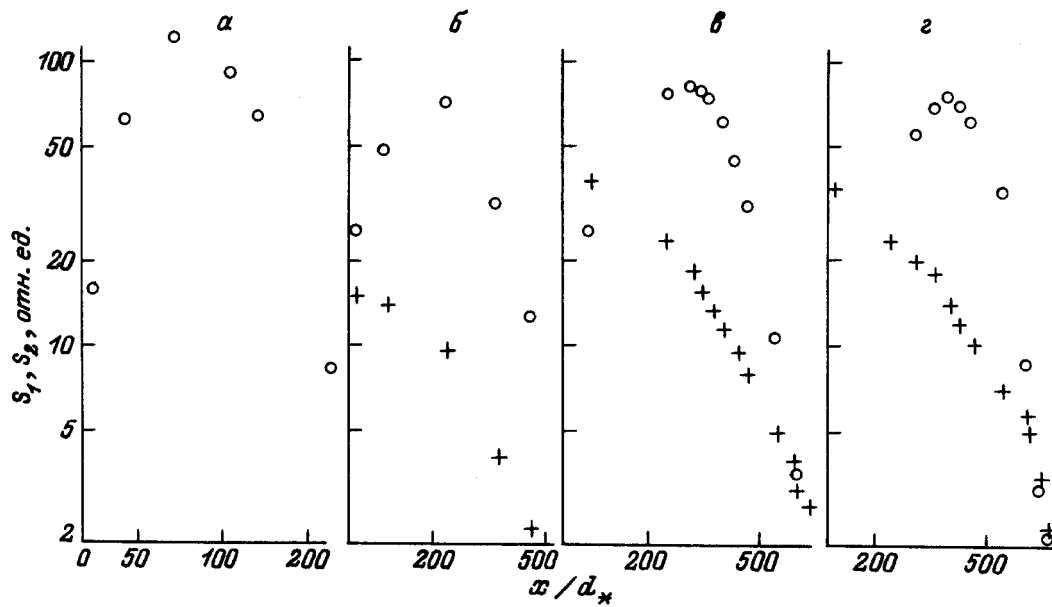


Рис. 4. Зависимости амплитуд первого S_1 (\circ) и второго S_2 ($+$) пиков времяпролетного сигнала от расстояния x . $d_* = 0.95$ мм, $T_0 = 293$ К; P_0 , кПа: a — 8, $б$ — 101, $в$ — 203, $г$ — 608.

при бóльших временах пролета по сравнению с первым сигналом. В этих измерениях расстояние сопло–скиммер изменялось так, чтобы исключить влияние на форму сигнала скиммерного взаимодействия и рассеяния на фоновом газе [24].

На рис. 3 показано изменение формы бимодального времяпролетного сигнала в зависимости от геометрии детектора. Первый сигнал соответствует малому расстоянию электронный пучок–линза, второй — большому расстоянию, а в третьем случае это расстояние также большое, но между линзой и пучком установлена прозрачная кварцевая пластина. Из рисунка видно, что при увеличении расстояния электронный пучок–линза второй пик на времяпролетном сигнале исчезает. Но при постановке преграды между электронным пучком и линзой второй пик появляется вновь. Таким образом, преграда, установленная на небольшом расстоянии за электронным пучком, в самом деле может использоваться как своеобразный индикатор кластерного компонента молекулярного пучка.

Первый пик времяпролетного сигнала образуется за счет излучения мономеров и кластеров, причем вклад последних по сравнению с мономерами неизвестен. Второй пик на времяпролетном сигнале отражает поведение только кластерного компонента; сравнивая зависимости амплитуд первого и второго пиков от давления торможения, расстояния сопло–скиммер, фонового давления и т.д., можно качественно оценить вклад кластеров в излучение молекулярного пучка.

На рис. 4 приведены зависимости амплитуд первого S_1 и второго S_2 пиков от расстояния для нескольких давлений. Все величины приведены в относительных, но сопоставимых единицах измерения. Первый из этих

графиков (рис. 4, a) соответствует обычному времяпролетному сигналу, состоящему из одного пика. Его амплитуда при увеличении расстояния сначала возрастает, затем, достигнув максимума на некотором расстоянии, начинает довольно резко уменьшаться. Такое поведение амплитуды времяпролетного сигнала хорошо соотносится с литературными данными [23,25] и объясняется влиянием скиммерного взаимодействия на малых расстояниях и влиянием рассеяния на фоновом газе на больших. Для остальных давлений (рис. 4, $б-г$) наблюдается бимодальный времяпролетный сигнал. Поведение амплитуды первого пика бимодального и амплитуды обычного времяпролетного сигналов аналогичны друг другу, но оно кардинально отличается от поведения амплитуды второго пика бимодального сигнала во всем диапазоне давлений. Амплитуда второго пика монотонно уменьшается с увеличением расстояния и практически не зависит ни от скиммерного взаимодействия, ни от рассеяния на фоновом газе.

На рис. 5 приведены зависимости амплитуд первого S_1 и второго S_2 пиков времяпролетного сигнала от давления фонового газа P_H . Для этого графика выбраны условия с достаточно ярко выраженной бимодальностью сигнала, причем скиммер находится на таком расстоянии от сопла, когда рассеяние на фоновом газе уже начинает сказываться на величине S_1 . На рисунке для наглядности приведена эволюция формы времяпролетного сигнала при изменении P_H . Так же как и в предыдущем случае (рис. 4), второй пик существенно более консервативен по отношению к рассеянию на фоновом газе, чем первый пик. И если S_2 с ростом давления фонового газа уменьшается примерно в 1.5 раз, то S_1 — почти в 10 раз. Напомним, что второй пик бимодального сигнала

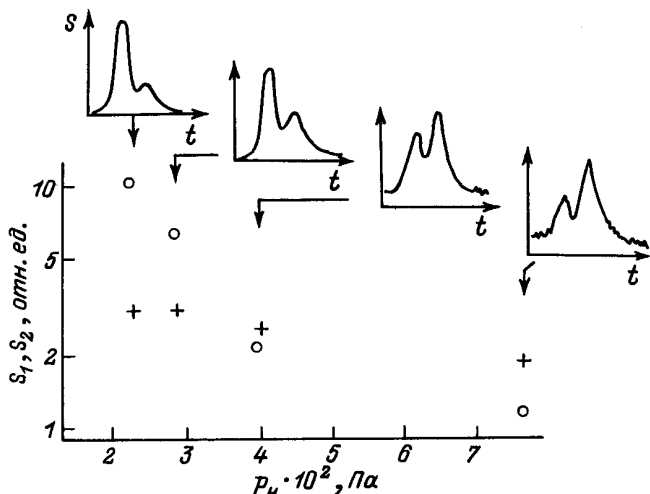


Рис. 5. Зависимости амплитуд первого S_1 (○) и второго S_2 (+) пиков времяпролетного сигнала от давления фонового газа P_0 . $d_* = 0.95$ мм, $T_0 = 293$ К; $P_0 = 354.6$, кПа, $x = 550$ мм.

отражает поведение кластерного компонента молекулярного пучка. Значит, из приведенных выше данных следует, что первый пик бимодального времяпролетного сигнала образует преимущественно за счет излучения мономеров, а вклад кластеров незначителен. Таким образом, можно сделать вывод, что при возбуждении высокоэнергетичным электронным пучком молекулярного пучка с кластерами CO_2 последние дают малый вклад в регистрируемое излучение по сравнению с мономерами. Если же учесть, что доля конденсата в молекулярном пучке превышает 90% при достаточно больших P_0 , то интенсивность электронно-индуцированного излучения в расчете на одну молекулу кластера много меньше аналогичной величины для свободных молекул.

Этот результат можно получить другим, более общим и точным способом, упомянутым во Введении, а именно сравнивая оптический сигнал с интенсивностью молекулярного пучка. В данной работе последняя величина не измерялась. Однако полученный нами оптический сигнал можно сравнить с данными по интенсивности других авторов [14–16]. Вообще говоря, такое сравнение нужно проводить для условий, свободных от скиммерного взаимодействия и рассеяния на фоновом газе. В этих измерениях расстояние сопло–скиммер изменялось так, чтобы исключить влияние на форму сигнала и того, и другого факторов. Процедура определения условий, где незначительно влияние указанных факторов, описана в [24]. Примерно эти условия реализуются на расстояниях, соответствующих положению максимумов кривых на рис. 4.

На рис. 6 представлены зависимости оптического сигнала J молекулярного пучка, измеренного в данной работе (кривая 4), и полной интенсивности I молекулярного пучка, формируемого из струи CO_2 (кривая 1) [14–16], от давления торможения P_0 . В качестве оптического

сигнала использован нулевой момент времяпролетного сигнала [3,26], что более предпочтительно по сравнению с использованием его амплитуды. Причем для этих измерений была выбрана такая схема электронно-флюоресцентного детектора, которая исключает появление второго пика.

На графике все величины "привязаны" друг к другу при давлении $P_0 = 8$ кПа в отсутствие конденсации. В [14–16] эксперимент проводился в следующих условиях: $d_* = 1$ мм, $T_0 \approx 280$ К, $P_0 = 8–300$ кПа, $d_s = 3.5$ мм, $x = 100$ мм. В данной работе условия были таковы: $d_* = 0.95$ мм, $T_0 \approx 283$ К, $P_0 = 8–609$ кПа, $d_s = 3.23$ мм, $x = 65–360$ мм. Как мы видим, условия достаточно близки.

Во Введении отмечалось, что полная интенсивность примерно пропорциональна полной плотности молекулярного пучка. Таким образом, единственным препятствием для корректного сравнения величин I и J , представленных на рис. 6, являются разные расстояния сопло–скиммер, на которых они измерены. Для кривой 4 это расстояние переменное: оно увеличивается с ростом давления, причем начиная с $P_0 \approx 24$ кПа оно больше, чем в [14–16]. Это означает, что в [14–16] молекулярный пучок для давлений $P_0 > 24$ кПа формировался в условиях со значительным скиммерным взаимодействием (ср. с рис. 4). Однако для измерений интенсивности в кластерном пучке это не вносит большой ошибки, так как она более чем на 90% определяется кластерным компонентом при достаточно больших P_0 [8,13], а кластерный компонент консервативен по отношению к скиммерному взаимодействию.

Для корректного сравнения величин J и I (кривые 1 и 4) на рис. 6 внесем поправки в значения оптического сигнала, т. е. пересчитаем их на расстояние $x = 100$ мм.

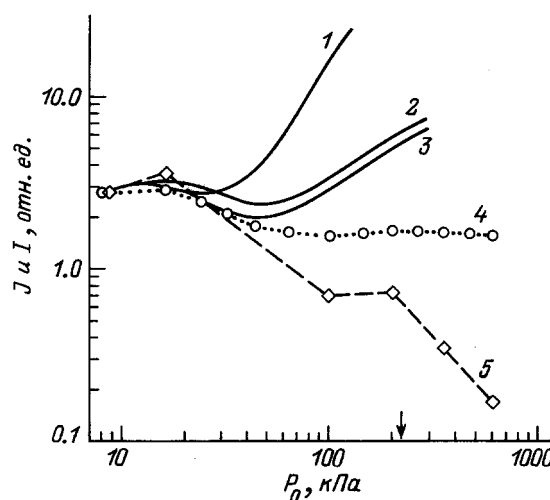


Рис. 6. Зависимости интенсивности (I) и оптического сигнала (2–5) молекулярного пучка, выделенного из струи конденсирующегося CO_2 от давления торможения (2 — видимая область спектра, 3–5 — ультрафиолетовая область спектра, стрелка — P_0 при $N \approx 600$; x , мм: 3 — 100, 4 — 65–360, 5 — 100; 1–3 — данные из [14–16], 4 и 5 — данные настоящей работы).

Указанную поправку легко сделать с использованием результатов измерений, аналогичных приведенным на рис. 4, но полученным для $T_0 \approx 285$ К. В качестве оптического сигнала примем значения амплитуды первого пика времяпролетного сигнала S_1 на расстоянии $x = 100$ мм. Кривая 5, соответствующая указанным данным, расположена заметно ниже, чем кривая 4. Это является следствием сильного скиммерного взаимодействия, которое прежде всего влияет на легкий компонент молекулярного пучка и значительно уменьшает плотность мономеров в нем.

Из приведенных результатов следует, что при увеличении P_0 , когда в струе начинается конденсация, а в молекулярном пучке, выделенном из той струи, появляются кластеры, его интенсивность (кривая 1) резко возрастает, в то время как оптический сигнал примерно постоянен или даже уменьшается (кривые 4 и 5).

Дискуссия

Интенсивность оптического излучения из кластерного пучка $J_{\Delta\lambda}$ определяется выражением

$$J_{\Delta\lambda} = \beta(n_m + \alpha n_{cl}), \quad (3)$$

где β — интенсивность излучения в расчете на одну молекулу газовой фазы; $\beta = (J_{\Delta\lambda}/n)_0$; 0 — индекс, относящийся к газовой фазе; α — выход излучения из кластера (интенсивность излучения в расчете на одну молекулу кластера, нормированная на такую же величину для газовой фазы), $\alpha = (J_{\Delta\lambda})_{cl}/n_{cl}\beta$, где $(J_{\Delta\lambda})_{cl}$ — кластерный компонент интенсивности оптического излучения смеси газ–конденсат.

Тогда отношение оптического сигнала к интенсивности молекулярного пучка можно выразить следующим образом, учитывая соотношения (3), (1) и нормировку, использованную на рис. 6:

$$\frac{J_{\Delta\lambda}}{I} = \frac{(n_m + \alpha n_{cl})V}{n_m v_m + n_{cl} v_{cl}}. \quad (4)$$

Если пренебречь незначительным изменением скорости при изменении P_0 , то $V \approx v_m \approx v_{cl}$ и соотношение (4) можно переписать так:

$$\frac{J_{\Delta\lambda}}{I} \approx \frac{n_m + \alpha n_{cl}}{n_m + n_{cl}} > \alpha. \quad (5)$$

Это отношение может быть использовано как оценка сверху для α , так как из приведенных выше данных следует, что $\alpha < 1$.

Таким образом, из зависимостей, представленных на рис. 6, следует, что $\alpha \ll 1$ при достаточно больших P_0 и для кластеров достаточно больших размеров интенсивность электронно-индуцированного излучения в расчете на одну молекулу кластера много меньше аналогичной величины для свободных молекул. Оценка по параметрам торможения с использованием соотношения

подобия [11] и данных электронографических измерений из [26,27] показывает, что средний размер кластера при максимальном P_0 $N \approx 7000$. Известно, что размер кластера увеличивается с ростом P_0 [11]. Поэтому из рис. 6 также следует, что выход излучения из кластера в молекулярном пучке уменьшается с увеличением его размера. Этот результат качественно согласуется с данными работ [14–17] по выходу излучения из кластера CO_2 в молекулярном пучке. Заметим, что единственное значительное отличие настоящей работы от работ [14–17] — энергия возбуждающего электронного пучка: 5.5 кэВ вместо 90 эВ.

В предыдущей работе [1] установлено, что кластеры CO_2 в струе конденсирующегося газа при возбуждении электронным пучком с энергией 14 кэВ излучают на длинах волн мономеров, и достаточно эффективно в расчете на одну молекулу ($\alpha \approx 0.5–0.7$). Зависимость от размера незначительная. Например, как следует из [1], выход излучения из кластера CO_2 со средним размером $\bar{N} \approx 600$ в струе составляет $\approx 0.5–0.7$, а в молекулярном пучке, согласно графику на рис. 6, для кластеров того же размера эта величина много меньше 1. В обоих случаях средний размер оценивался по параметрам торможения с помощью соотношения подобия и результатов работы [27].

Таким образом, между результатами работы [1] и данной работы есть несоответствие. Попытаемся объяснить его. В [1] для струи конденсирующегося газа показано, что при возбуждении электронным ударом реализуется механизм возникновения излучения кластера CO_2 с эжекцией возбужденной молекулы из кластера при его фрагментации. По-видимому, в молекулярном пучке реализуется тот же самый механизм возникновения излучения кластеров. Именно этим механизмом объясняют результаты своих исследований флюоресценции кластеров CO_2 в молекулярном пучке в работах [14–17]. В [4] установили, что спектр свечения кластерного пучка азота при возбуждении электронным ударом не отличается от спектра свечения газовой фазы. Это также аргумент в пользу механизма с фрагментацией. Сильное различие в выходе излучения из кластеров CO_2 в струе и молекулярном пучке, по нашему мнению, связано с изменением фазового состояния кластеров (они из жидких превращаются в твердые) и, возможно, с изменением их температуры.

Известно, что кластеры углекислого газа в молекулярном пучке, начиная с размера $\bar{N} \approx 50$, имеют кристаллическую структуру, а их температура равна $T \approx 110–120$ К и не зависит от параметров торможения и размера кластеров, если молекулярный пучок формировался из струи чистого газа [27]. С другой стороны, известно, что ван-дер-ваальсовские кластеры в струе образуются в жидком состоянии и только затем, охлаждаясь в ней за счет теплообмена с газом и испарительного охлаждения, могут становиться твердыми [28], в молекулярном пучке они из-за испарительного охлаждения, как правило, находятся в твердом состоянии. Это подтверждено экс-

периментально в работе [29], где исследовали кинетику фазового перехода кластеров азота в струе с помощью КАРС спектроскопии, а также в [30], где аналогичные исследования проводили для кластеров четыреххлористого углерода с помощью электронографии в струе. Таким образом, по-видимому, кластеры CO_2 в струе образуются в жидкой фазе, затем по мере удаления от места зарождения в них начинается фазовый переход, а в молекулярном пучке они находятся уже в твердом состоянии.

Значит, наблюдаемое различие в выходе излучения можно описать в рамках предполагаемого процесса для механизма возникновения излучения кластеров с фрагментаций. В струе конденсирующегося газа возбужденный молекулярный ион, образовавшийся внутри кластера, обладает достаточной энергией для того, чтобы вылететь из "жидкого" (слабосвязанного) кластера при фрагментации, что и происходит. В молекулярном пучке для кластера того же размера ему этой энергии недостаточно, так как кластер твердый и нужна дополнительная энергия для деформации решетки. В результате ион остается внутри кластера, а его электронное возбуждение безызлучательно гасится. Однако если молекулярный ион образовался на поверхности кластера, то он, по-видимому, может фрагментировать из кластера и дать вклад в излучение. При условии равновероятной локализации заряда в объеме кластера выход излучения из него должен уменьшаться с увеличением размера, так как отношение поверхности кластера к его объему уменьшается обратно пропорционально размеру. Таким образом, выход излучения из кластера в молекулярном пучке зависит от размера кластера и для достаточно больших кластеров он мал. В струе же, если такая зависимость и есть, она существенно слабее, а выход излучения прежде всего зависит от фазового состояния и температуры кластеров.

Помимо двух указанных причин, по которым выход излучения в молекулярном пучке может быть меньше, чем в струе, существует еще одна. Дело в том, что средний размер кластера в молекулярном пучке больше, чем в струе, при одном и том же давлении торможения. Это происходит из-за неодинакового теплового разлета в молекулярном пучке кластеров разных размеров, он обогащается тяжелыми кластерами [31]. Однако, по нашему мнению, эффект недостаточно большой, чтобы вызвать столь радикальное изменение в выходе излучения. Например, для кластеров Ag в молекулярном пучке размер больше на $\approx 50\%$, чем в струе, для одного и того же давления торможения в диапазоне размеров кластеров 500–2000 [31].

Выше уже указывалось, что качественно наши результаты согласуются с данными из работ [14–17]. Попробуем теперь сравнить их количественно. Но прежде укажем, что в работах [14–16] была сделана методическая ошибка при вычислении выхода излучения из кластера α (это промежуточная величина, которая после учета сечения возбуждения σ используется ав-

торами [14–16] для определения вероятности излучения молекулы, возбужденной в кластере φ ; $\alpha \sim \varphi\sigma$). Для ее вычисления использовалось выражение (5). Причем в качестве плотности мономеров использовалась расчетная величина, получаемая следующим образом: вначале рассчитывались газодинамические параметры (прежде всего плотность молекул) в струе конденсирующегося газа и затем с использованием обычной модели формирования молекулярного пучка [23,25] определялась плотность мономеров в нем. Но этого нельзя делать по следующим причинам. Во-первых, модель формирования молекулярного пучка предполагает отсутствие возмущающих факторов. В работах же [14–16] пучок формировался в условиях сильного скиммерного взаимодействия. На это уже указывалось при описании рис. 6. Во-вторых, из той же модели известно, что

$$n_b = n_s (r^2/L^2) S^2,$$

где n_b — плотность мономеров в молекулярном пучке в области детектора, n_s — плотность газа в струе перед скиммером, r — радиус скиммера, L — расстояние скиммер–детектор, S — скоростное отношение в струе в области скиммера (равновесное или "перпендикулярное" в зависимости от режима течения), $S^2 = mV^2/2kT$, m — масса мономера, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Расчеты газодинамических параметров в струе конденсирующегося газа, выполненные в [14–16], были одномерными и не учитывали неравновесности между мономерами и кластерами. Это могло приводить к большой ошибке в значении скоростного отношения, а значит, и вычисляемой n_b . По-видимому, учитывая это обстоятельство, авторы [14–16] в более поздних работах [17,18] уже не использовали эту процедуру. Поэтому значение величины для крупных кластеров CO_2 в [17] отличается от данных из [14–16] на порядок. К сожалению, в [17,18] не указано, каким же именно способом определялась плотность мономеров в кластерном пучке.

На наш взгляд, эту проблему можно решить, используя времяпролетную методику, предложенную в [8,13]. Если же дополнительно измерить v_m и v_{cl} с помощью методов из [8–10], то, используя выражение (4), можно корректно определять выход излучения из кластеров.

Таким образом, сравнивать можно только первичные данные работ [14–16] и настоящего исследования, а именно оптические сигналы, полученные в том и другом случае. Такая возможность есть, как уже указывалось, условия проведения экспериментов достаточно близки. На рис. 6 соответствующие оптические сигналы для расстояния сопло–скиммер $x = 100$ мм представлены кривыми 2 и 3 (работы [14–16], видимая и ультрафиолетовая области спектра), а также 5 (настоящая работа). Все три величины "привязаны" друг к другу при минимальном давлении и в отсутствие конденсации. Как видно из рисунка, данные, полученные в [14–16], заметно больше по величине результатов измерений настоящей

работы. По нашему мнению, такая ситуация возможна по следующим причинам: во-первых, из-за различия в энергии возбуждающих электронов, во-вторых, из-за фоновой засветки. В работах [14–16] блок электронной пушки находился в поле зрения ФЭУ. Это могло приводить к появлению фоновой засветки из-за катодолюминесценции, вызванной столкновениями электронов с деталями блока электронной пушки. Причем среди прочих это могут быть и первичные электроны, рассеянные на кластерах, и вторичные электроны, образованные в кластерах. В этом случае фон невозможно “отсечь” с помощью модуляции кластерного пучка и синхродетектирования на частоте модуляции, как это делалось в [14–16]. Учитывая малую величину полезного сигнала молекулярного пучка, это может быть серьезной проблемой. Заметим, что в настоящей работе использовалась длиннофокусная электронная пушка, поэтому в поле зрения оптической системы в области электронного пучка нет твердых поверхностей.

А теперь вернемся к электронно-пучковой флюоресцентной диагностике молекулярных пучков с кластерами CO_2 . Как следует из данной работы и [14–17], кластеры вносят вклад в излучение на длинах волн мономеров, однако выход излучения существенно уменьшается при увеличении размера кластера и для кластеров больших размеров это очень небольшая величина. Малый выход излучения из кластеров в молекулярном пучке делает использование ЭПФД в нем намного более плодотворным, чем в струе [1]. Здесь основной вклад в излучение дают мономеры.

При использовании ЭПФД в кластерных пучках можно эксплуатировать это обстоятельство: грубо говоря, кластеры не излучают, а мономеры излучают. Таким образом, проблема разделения сигналов мономеров и кластеров разрешается. Во времяпролетных измерениях получаемый сигнал будет соответствовать мономерному компоненту кластерного пучка. Это позволяет измерять функцию распределения мономеров по скоростям в молекулярном пучке с кластерами, а значит, и в струе конденсирующегося газа, из которой этот пучок формируется [9,10].

По измеренной функции распределения можно определить мономерный компонент интенсивности кластерного пучка. И если одновременно с времяпролетными измерениями регистрировать полную интенсивность кластерного пучка с помощью датчика интенсивности, то можно найти относительную интенсивность мономеров или кластеров (своего рода доля конденсата или мономеров по потоку) подобно тому, как это сделано в работе [8].

И наконец, последний пример, касающийся применения ЭПФД в кластерном пучке, — это измерение скорости кластеров по методике, предложенной в работе [10]. Выше указывалось, что преграда за электронным пучком может использоваться как индикатор кластерного компонента молекулярного пучка [9]. Поэтому регистрация времяпролетного сигнала с преградой и без нее позволяет определить скорость кластеров.

Выводы

В настоящей работе исследовалась флюоресценция кластеров CO_2 , возбужденная электронным ударом, в молекулярном пучке с кластерами. Для этого сравнивалось электронно-индуцированное излучение с сигналом электронно-флюоресцентного детектора, возникающим в результате отражения кластерного пучка от преграды за электронным пучком, а также с интенсивностью кластерного пучка.

Установлено, что для кластеров CO_2 в молекулярном пучке в отличие от струи конденсирующегося газа выход излучения из кластера существенно уменьшается при увеличении его размера и для кластеров большого размера он весьма мал. Такое различие излучательных свойств кластеров в молекулярном пучке и струе, по-видимому, связано с изменением их фазового состояния (они из жидких превращаются в твердые), а также, возможно, с изменением температуры кластеров.

На основании полученных данных по флюоресценции кластеров CO_2 сделан вывод, что в молекулярном пучке с кластерами ЭПФД может использоваться для измерения скорости и температуры мономеров, а также скорости кластеров в рамках времяпролетной методики.

Авторы выражают благодарность П.А. Сковородко за внимание к работе и плодотворные дискуссии. Данная работа выполнена при поддержке Российской межотраслевой научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры”.

Список литературы

- [1] Хмель С.Я., Шарафутдинов Р.Г. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 3. С. 43–52.
- [2] Faubel M., Weiner E.R. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. N 2. P. 641–651.
- [3] Беликов А.Е., Воронель Е.С., Томсонс Я.Я. и др. // ЖПМТФ. 1986. N 2. С. 18–24.
- [4] Holland R.J., Xu G.O., Robertson A. et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 12. P. 7952–7963.
- [5] Moller T. // Ztchr. Phys. D. 1991. Vol. 20. N 1/4. P. 1–7.
- [6] Shalev E., Ben-Horin N., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 177. N 2. P. 161–166.
- [7] Deckers J., Fenn J.B. // Rev. Sci. Instr. 1963. N 1. P. 96–100.
- [8] Cuvellier J., Binet A. // Rev. Phys. Appl. 1988. Vol. 23. N 1. P. 91–96.
- [9] Belikov A.E., Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G. // 13th Intern. Symp. on Molecular Beams. Book of abstracts. Madrid: El Escorial, 1991. P. A10.
- [10] Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G. // 15th Intern. Symp. on Molecular Beam. Book of abstracts. Berlin, 1993. P. E8.1–E8.4.
- [11] Hagen O.F., Obert W. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. N 5. P. 1793–1802.
- [12] Горчакова Н.Г., Сковородко П.А., Ярыгин В.Н. // ИФЖ. 1985. Т. 49. № 1. С. 5–10.
- [13] Visticot J.P., Mestdagh J.M., Alcaraz C. et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 5. P. 3081–3085.

- [14] *Vostrikov A.A., Gilyova V.P., Dubov D.Yu.* // Rarefied Gas Dynamics. Proc. 17th Intern. Symp. Aachen, 1990. P. 1197–1204.
- [15] *Vostrikov A.A., Gilyova V.P., Dubov D.Yu.* // Ztschr. Phys. D. 1991. Vol. 20. N 1/4. P. 205–208.
- [16] *Востриков А.А., Гилева В.П., Дубов Д.Ю.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 60–69.
- [17] *Vostrikov A.A., Samoilov I.V., Dubov D.Yu.* // 15th Intern. Symp. on Molecular Beam. Book of abstracts. Berlin, 1993. С. E.13.1–E.13.4.
- [18] *Востриков А.А., Гилева В.П.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 15. С. 40–45.
- [19] *Бочкарев А.А., Великанов Е.Г., Ребров А.К.* и др. // Экспериментальные методы в динамике разреженных газов. Новосибирск, 1974. С. 6–29.
- [20] *Бочкарев А.А., Косинов В.А., Ребров А.К., Шарафутдинов Р.Г.* // Там же. С. 98–137.
- [21] *Beylich A.E.* // The Phys. Fluids. 1971. Vol. 14. N 5. P. 898–905.
- [22] *Беликов А.Е., Хмель С.Я.* // Изв. СО АН СССР. 1990. Сер. техн. наук. Вып. 1. С. 84–90.
- [23] *Андерсон Дж., Андерс Р., Фен Дж.* // Исследования с молекулярными пучками. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. С. 299–345.
- [24] *Belikov A.E., Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G.* // Rarefied Gas Dynamics. Proc. 17th Intern. Symp. Aachen, 1990. P. 1220–1226.
- [25] *Зарвин А.Е., Шарафутдинов Р.Г.* // ЖПМТФ. 1979. № 6. С. 107–115.
- [26] *Элкелей и Нат* // Приборы для науч. исслед. 1960. № 3. С. 43–52.
- [27] *Torchet G., Farges J., de Ferandy M., Raoult B.* // Ann. Phys. Fr. 1989. Vol. 14. N 1. P. 245–260.
- [28] *Bartell L.S., Harsanyi L., Valente E.J.* // J. Phys. Chem. 1989. Vol. 93. N 16. P. 6201–6205.
- [29] *Beck R.D., Hineman M.F., Nibler J.W.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. N 12. P. 7068–7078.
- [30] *Bartell L.S., Dibble T.S.* // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95. N 3. P. 1159–1167.
- [31] *Недосекова С.В., Сквородко П.А.* // Динамика разреженных газов. Тр. X Всесоюз. конф. М., 1991.