

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ АЗОТА

А.А.Востриков, Д.Ю.Дубов, И.В.Самойлов

Институт теплофизики СО РАН,  
630090, Новосибирск, Россия  
(Поступило в Редакцию 10 января 1994 г.)

Масс-спектрометрия молекулярных пучков широко используется для исследования образования и свойств слабосвязанных молекулярных кластеров, т.е. частиц, содержащих ограниченное число молекул (атомов), связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. К этому типу соединений относятся кластеры азота. Энергия связи кластера  $(N_2)_{i=2}$  по расчетам [1] приблизительно равна 0.007 эВ ( $\approx 80$  К). Поэтому заметные концентрации нейтральных кластеров азота образуются только при низких температурах, например при адиабатическом охлаждении азота в соплах и струях [2].

В данной работе кластеры азота получали при расширении чистого азота через звуковое сопло диаметром  $d_* = 0.33$  мм в вакуум. Газ в сопловом источнике поддерживался при постоянной температуре  $T_0 = 159 \pm 0.5$  К, а его давление можно было изменять вплоть до  $p_0 = 9 \cdot 10^5$  Па. Из осевой части струи с помощью скиммера формировался молекулярный пучок, состав которого измерялся квадрупольным масс-спектрометром МС-7303. Юстировка МС-7303 обеспечивала бесстолкновительное движение частиц пучка через ионизационный источник в анализатор масс-спектрометра.

Интенсивность линии в масс-спектре кластеризованного пучка  $I_i^+$  полностью или частично [3] определяется плотностью кластеров  $n_i$ , сечением их ионизации  $\sigma_i$ , коэффициентом дискриминации масс-спектрометра по массам  $\alpha_i$ . Эта часть тока  $I_i^+ \sim \alpha_i n_i \cdot \sigma_i$ . Сечение  $\sigma_i$  зависит от энергии ионизирующих электронов  $E_e$  и размера кластеров  $i$ . Для кластеров размером  $i \lesssim 30$   $\sigma_i = \sigma_1 \cdot i$  [4,5], где  $\sigma_1$  — сечение ионизации молекулы. Анализ результатов настоящей работы сделан с учетом поправок  $\alpha(i)$  и  $\sigma(E_e, i)$ . зависимость  $\alpha(i)$  для масс-спектрометра МС-7303 взята из работы [6], а зависимость  $\sigma_1(E_e)$  измерена в данной работе.

Учитывая, что при увеличении  $p_0$  (среднего размера кластеров  $\bar{i}$  в пучке) и энергии  $E_e$  растет вклад крупных кластеров в ток малых кластерных ионов, обозначим  $\gamma_i = I_i^+ / (\alpha_i \cdot \sigma_i)$ . Зависимости  $\gamma_i$  и  $\gamma_{3/2} = I^+(N_3) / (\alpha_2 \cdot \sigma_2)$  от давления  $p_0$  и размера  $\bar{i}$ , полученные при  $E_e = 35$  (сплошные линии) и 80 эВ (штриховые линии), показаны на рис. 1. Зависимость  $\bar{i}(p_0)$  получена методом задерживающего потенциала. Поскольку димер  $(N_2)_2$  является наименьшим кластером, из которого может образоваться ион  $N_3^+$ , показанные на рис. 1 токи ионов  $N_3^+(p_0)$  поправлены на ту же величину коэффициента  $\alpha$  и  $\sigma$ , что и токи ионов  $N_4^+$ .

Куполообразный вид зависимостей  $\gamma_1(p_0)$  на рис. 1 определяется особенностями кинетики конденсации в струях [7]. С ростом  $p_0$  увеличивается число столкновений в струе и, как следствие, реализуются условия для образования кластеров в процессах  $A + A \rightleftharpoons A_2^*$ ,  $A_2^* + A \rightarrow A_2 + A$ ;  $A_2 + A \rightleftharpoons A_3^*$ ;  $A_3^* + A \rightarrow A_3 + A$  и т.д. При некоторой величине  $p_0$  число столкновений возрастает настолько, что малые кластеры при движении до скиммера успевают вырасти. Выделяющаяся при этом теплота конденсации резко уменьшает скорость образования новых димеров. Это отчетливо видно на рис. 1, например, по уменьшению отношения  $\gamma_2/\gamma_3$  с ростом  $p_0$ . При дальнейшем увеличении  $p_0$  плотность кластеров в струе уже не увеличивается, однако растет их средний размер.

Смещение на рис. 1 максимума тока ионов  $N_4^+$  и  $N_3^+$  вверх и в сторону больших значений  $p_0$  при увеличении  $E_e$  с 35 до 80 эВ означает, что с увеличением энергии ионизирующих электронов увеличивается выход этих ионов из более крупных кластеров ( $(N_2)_i + e \rightarrow N_2^+ \cdot (N_2)_{i-1} + 2e \rightarrow N_4^+ + (i-2)N_2 + 2e$  и  $N_2^{*+} \cdot (N_2)_{i-1} \rightarrow N_3^+ + (i-2)N_2 + N$ ). Вероятность этого процесса характеризуют величины  $\eta = \gamma_2(80 \text{ эВ})/\gamma_2(35 \text{ эВ})$  (кривая 1) и  $\gamma_{3/2}(80 \text{ эВ})/\gamma_{3/2}(35 \text{ эВ})$  (кривая 2). Максимум на кривой 1 при  $i^* = 460$  обусловлен характерной величиной потери энергии  $\Delta E_e$  электрона в кластере на возбуждение внутренних степеней свободы, дезактивация которых приводит к испарению молекул и сепарации ионов  $N_4^+$  и  $N_3^+$ . Энергия  $\Delta E_e$ , необходимая для испарения твердого кластера размером  $i^* = 460$ , равна  $\Delta E_e = i^* \cdot \varepsilon_s$ , где  $\varepsilon_s$  — удельная энергия сублимации ( $\approx 0.073 \text{ эВ}$  [8]). Для  $i^* = 460$  имеем  $\Delta E_e \approx 34 \text{ эВ}$ . Эта величина незначительно меньше той, которая следует из расчета потери энергии  $\Delta E_e$  в кластерах азота при  $E_e = 80 \text{ эВ}$  [4].

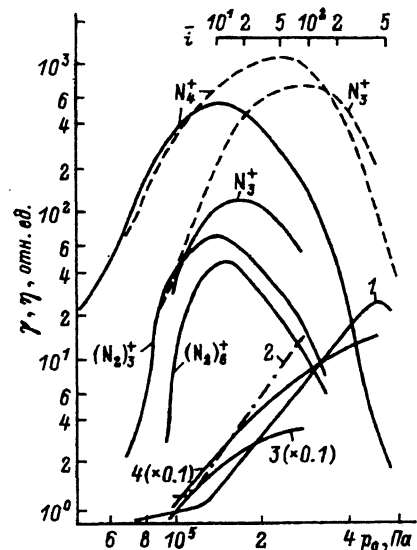


Рис. 1. Зависимости  $\gamma$  и  $\eta$  от давления  $p_0$  и размера  $i$ .

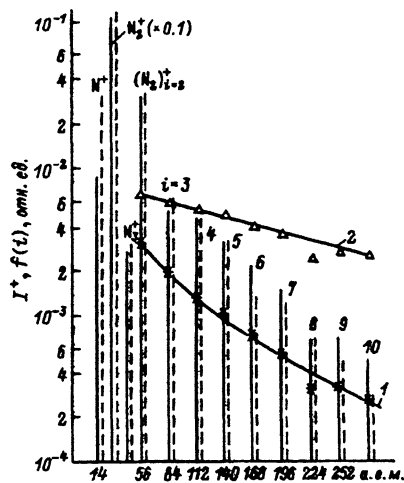


Рис. 2. Масс-спектр пучка, содержащего малые кластеры азота, и функция распределения кластеров по размерам.

В отличие от газовой фазы в кластере молекулы находятся в постоянном взаимодействии, которое усиливается при возбуждении и ионизации молекулы. Это коллективное взаимодействие, во-первых, приводит к уменьшению пороговой величины энергии  $E_e$ , необходимой для ассоциативной ионизации  $[(N_2)_i + e \rightarrow N_2^+(N_2)_{i-1} + e \rightarrow N_4^+(N_2)_{i-2} + 2e$  и  $(N_2)_i + e \rightarrow N_2^{+*}(N_2)_{i-1} + 2e \rightarrow N_3^+(N_2)_{i-2} + N + 2e$  (в отличие от  $[(N_2)_i + e \rightarrow N_3^+(N_2)_{i-1} + e \rightarrow N_4^+(N_2)_{i-2} + 2e$  мы не считаем, что минимум пороговой энергии  $E_e$  образования  $N_3^+$  реализуется при  $i = 2$ ). Во-вторых, высокая частота столкновений увеличивает вероятность стабилизации активированных состояний ионов  $N_4^+$  и  $N_3^+$ .

Из данных на рис. 1 видно, что в условиях настоящей работы наиболее вероятным источником ионов  $N_3^+$  при их появлении являются кластеры  $(N_2)_{i \geq 3}$ . Более того, с ростом размера кластеров выход ионов  $N_3^+$  в сравнении с  $N_4^+$  резко увеличивается. Это наглядно показывают отношения  $\eta = \gamma_{3/2}/\gamma_2$  при 35 (кривая 3) и 80 эВ (кривая 4). Рост кривых 3 и 4 с увеличением  $i$ , очевидно, вызван относительно более высокой вероятностью образования  $N_3^+$  в кластерах. Эта вероятность, по-видимому, пропорциональна количеству столкновений иона  $N_2^{+*}$  или  $N^+$  в кластере за время движения кластерного иона до входа в анализатор масс-спектрометра. Это время  $\sim 10^{-6} \cdot \sqrt{i}$ . Более высокая энергия связи иона  $N_3^+$  ( $\approx 3.4$  эВ) в сравнении с  $N_4^+$  ( $\approx 0.9$  эВ)  $^{[9]}$  может обеспечить более высокую вероятность сепарации ионов  $N_3^+$  из кластеров.

На рис. 2 показан масс-спектр пучка, измеренный при  $p_0 = 1.03 \cdot 10^5$  Па, т.е. когда кластеры только появляются, для двух значений  $E_e$ , равных 35 и 80 эВ (штриховые линии). Токи ионов на рис. 2 поправлены на зависимость  $\sigma_1(E_e)$ . Звездочками отмечены значения плотности кластеров  $n_{i \geq 3} \approx I_i^+ / (\alpha_i \cdot \sigma_i)$ . Здесь предполагается, что при  $p_0 = 1.03 \cdot 10^5$  Па спектр кластеров при  $i \geq 3$  искажается вкладом более крупных кластеров несущественно. Кривая 1, проведенная по звездочкам и экстраполированная до  $i = 2$ , является функцией распределения  $f(i)$  малых кластеров по размерам в пучке с точностью до потерь кластеров  $i \geq 3$  на испарение. Энергия связи  $N_4^+$ , очевидно, существенно больше энергии испарения молекулы с малых кластеров более высокого порядка. Поэтому наблюдается переход части ионизованных кластеров в размер  $N_4^+$ . Ток ионов  $N_4^+$ , связанный с плотностью нейтральных димеров в пучке, равен  $n_2 \cdot 2$  и отмечен на рис. 2 треугольником. Аналогично восстановлен ток других кластерных ионов. Кривая 2 показывает зависимость  $I_i^+$  от  $i$ .

При  $i \cdot n_i \ll n_1$  доля молекул пучка, связанных в кластерах (доля конденсата), равна  $q \sum_{i=2}^{\infty} n_i \cdot i / n_1$ , где  $n_1 \leq [I^+(N_2) + I^+(N)] / (\sigma_1 \cdot \alpha_1)$ . Знак неравенства связан с тем, что источником части тока ионов  $N_2^+$  и  $N^+$  могут быть кластеры. Для данных на рис. 2  $q \approx 0.06$ .

Вследствие уменьшения теплового разлета кластеров при движении в пучке  $\sim i^{-1/2}$   $^{[7]}$  плотность кластеров размером  $i$  в струе на входе в скиммер  $n'_i \sim n_i / i$ , а функция их распределения  $f'(i) = f(i) / i$ . Сле-

довательно, доля конденсата в струе  $q' = \sum_{i=2}^{\infty} n_i/n_1$ . В данном случае  $q' \approx 0.02$ .

Из сравнения величин токов  $I_i^+$  на рис. 2 видно, что кроме кластерных ионов размером  $i = 2$  "магическим" является размер  $i = 8$ , но уже как менее стабильный в сравнении с ближайшими по размеру соседями. Выделяются также кластерные ионы с четными размерами  $i = 6$  и  $10$ , которые сильно "похудели" при увеличении энергии с 35 до 80 эВ. Кластерные ионы  $N_5^+$  ( $N_3^+ \cdot N_2$  или  $N^+(N_2)_2$ ),  $N_7^+$ ,  $N_9^+$ ,  $N_{11}^+$  не были обнаружены при  $p_0 = 1.03 \cdot 10^5$  Па, но они появляются при увеличении  $p_0$ .

Авторы благодарят В.П.Гилеву за помощь в работе.

Работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-14608).

### Список литературы

- [1] *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids.* New York: Wiley, 1964. 1111 p.
- [2] *Востриков А.А., Григорьев В.В., Дубов Д.Ю. и др. // Письма в ЖТФ.* 1991. Т. 18. Вып. 19. С. 25-28.
- [3] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Гилева В.П. ЖТФ.* 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 52-56.
- [4] *Bottiglioni F., Coutant J., Foix M. // Phys. Rev.* 1972. Vol. 6. N 5. P. 1830-1843.
- [5] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Предтеченский М.Р. // ЖТФ.* 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 760-770.
- [6] *Горьковой В.В., Краснов Н.В., Локшин Л.Р. // Научное приборостроение.* Л.: Наука, 1989. С. 84-90.
- [7] *Vostrikov A.A., Dubov D.Yu. // Rarefied Gas Dynamics / Ed. by A.E.Beylich.* Weinheim; New York: VCH, 1991. P. 1156-1163.
- [8] *Encyclopedie des l'air liquide.* Amsterdam: Elsevier, 1976. 1160 p.
- [9] *Stephan K., Maerk T.D., Futrell J.H., Helm H. // J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80. N 7. P. 3185-3188.