

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ В СОПЛОВОМ ПУЧКЕ N_2/CO_2

А.А.Востриков, Д.Ю.Дубов

Институт теплофизики СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия
(Поступило в Редакцию 20 января 1994 г.)

Вопросы кинетики образования кластеров компонентов атмосферного воздуха и их диагностики привлекают постоянное внимание [1-3]. В данной работе проведены масс-спектрометрические наблюдения кластеров, образующихся при расширении смеси газов N_2 и CO_2 за звуковым соплом. Условия эксперимента: концентрация молекул CO_2 в азоте $\eta = 0.9$ и 3.8% , диаметр звукового сопла 0.33 мм, температура газа в сопловом источнике 292 ± 0.2 К, пучок отбирался с осевой части струи скиммером с диаметром входного отверстия 1 мм, расстояние сопло-скиммер составляло 80 мм, расстояние от скиммера до датчика интенсивности и входного отверстия в ионный источник квадрупольного масс-спектрометра МС-7303 500 мм. Масс-спектрометр был установлен так, чтобы пучок не рассеивался на элементах конструкции ионного источника. Энергия ионизирующих электронов $E_e = 35$ эВ. Техника и методика пучковых экспериментов описаны в [4].

На рис. 1 показаны зависимости интенсивности J молекулярного пучка и токов отдельных линий масс-спектра пучка I^+ от давления газа в сопловом источнике p_0 .

При расширении без конденсации, если переход к свободномолекулярному режиму течения происходит на входе в скиммер, то $J \sim p_0$. Уменьшение $J_0(p_0)$ при $p_0 > 2.4 \cdot 10^5$ Па вызвано возмущающим действием скиммера на струю. При расширении с конденсацией $J \sim n \cdot v \cdot M^2 \cdot (1 + q' \cdot \bar{i})$ [4], где n , v , M , q' , \bar{i} — соответственно концентрация молекул, массовая скорость, число Маха, доля конденсата и средний размер кластеров в точке перехода к бесстолкновительному режиму расширения на оси струи. Появление кластеров в струе сопровождается выделением теплоты конденсации, дополнительное тепловыделение происходит также при колебательной релаксации молекул CO_2 , которая ускоряется с появлением кластеров [5]. Тепловыделение приводит к уменьшению числа M , а следовательно, к ослаблению зависимости J от p_0 . Однако из-за уменьшения теплоты разлета кластеров в пучке ($\sim \bar{i}^{-0.5}$) при некотором значении $p_0 = p_0^*$ начинается резкий рост J , что соответствует началу развитой конденсации [4]. Поведение мономолекулярной компоненты отражают зависимости токов N_2^+ и CO_2^+ от p_0 на рис. 1.

В струе N_2 развитая конденсация начиналась при $p_0^* = 8.8 \cdot 10^5$ Па (отмечено на рис. 1 стрелками А), а в струе CO_2 — при $p_0^* = 9.4 \cdot 10^4$ Па (указано стрелками В). Зависимость давления, при котором появляются димеры $(CO_2)_2$, от η коррелирует с таким изменением давления $p_0^*(\eta)$, следовательно, молекулы азота менее эффективно, чем молекулы CO_2 ,

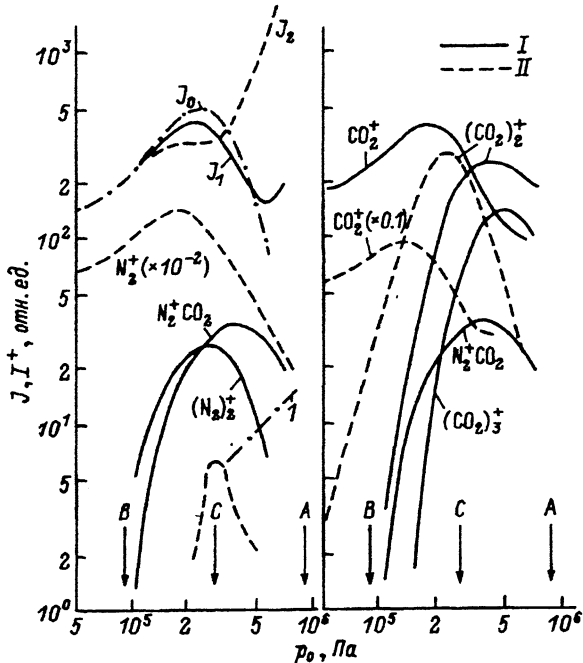


Рис. 1. Зависимости J и I^+ от давления p_0 .

J_0 — чистый азот, J_1 — смесь N_2/CO_2 с концентрацией $\eta = 0.9\%$, J_2 — смесь, $\eta_{3.8}\%$.

отводят теплоту конденсации в процессе $(CO_2)_{i-1} + CO_2 \rightarrow (CO_2)_i^*$, $(CO_2)_i^* + kN_2 \rightarrow (CO_2)_i + kN_2$, где k — число столкновений, необходимое для перехода “активированного” комплекса в связанное состояние. Вероятность стабилизации промежуточных комплексов $(CO_2)_i^*$, $(CO_2 \times N_2)^*$, $(N_2)_i^*$ будет тем выше, чем больше время τ их жизни. Поскольку энергия диссоциации $E_d(CO_2 - CO_2) > E_d(CO_2 - N_2) > E_d(N_2 - N_2)$, то $\tau(CO_2) > \tau(C_2, N_2) > \tau(N_2)$. Следовательно, при увеличении p_0 смеси N_2/CO_2 должны появиться вначале кластеры $(CO_2)_i$, затем смешанные кластеры $(CO_2)_i \cdot (N_2)_{j \geq 1}$ и в последнюю очередь кластеры $(N_2)_j$. На рис. 1 и 2, где показан масс-спектр состава пучка, снятый при $p_0 = 2.8 \cdot 10^5$ Па (это давление отмечено на рис. 1 стрелками C) и $\eta = 0.9\%$, видно, что начальная стадия конденсации смеси действительно характеризуется наиболее интенсивным образованием $(CO_2)_i$.

Используя данные на рис. 2, оценим долю молекул CO_2 , связанных в кластерах. Будем считать, что ток кластерных ионов, содержащих i молекул CO_2 , равен $I_i = n_i \cdot \sigma_i \cdot \alpha_i$. Тогда $n_i = I_i / (\sigma_i \cdot \alpha_i)$. Здесь n_i — концентрация кластеров, $\sigma_i = \sigma \cdot i$ — сечение ионизации кластера, σ — молекулы CO_2 , α_i — коэффициент дискриминации масс-анализатора МС-7303 по массам [6]. На рис. 2 звездочками отмечены значения плотности чистых кластеров $(CO_2)_{i \geq 3}$. Кривая, проведенная по звездочкам и экстраполированная до $i = 2$, является функцией $f(i)$ распределения этих кластеров. Дополнительный вклад в ток ионов $(CO_2)_2^+$ связан с фрагментацией более крупных кластерных ионов до наиболее сильно связанного иона $(CO_2)_2^+$ и высокой энергией $E_d(CO_2^+ - CO_2) = 0.6 \text{ эВ}$ [7].

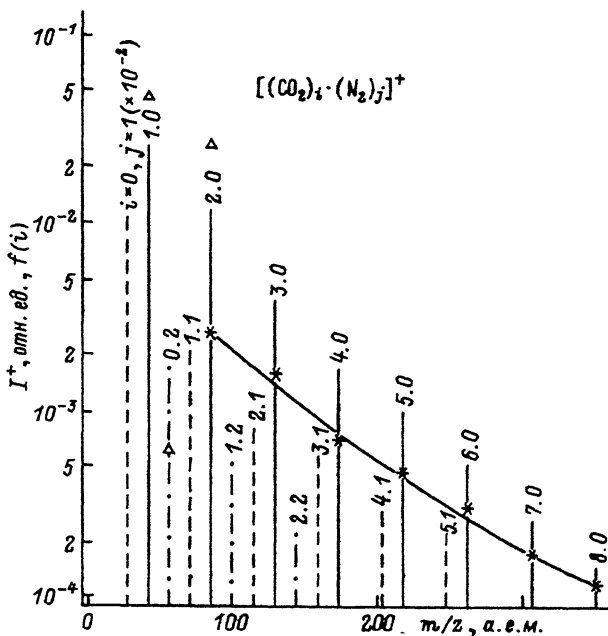


Рис. 2. Масс-спектр пучка и функция распределения кластеров $(\text{CO}_2)_i$, по размерам при $\eta = 0.9\%$ ($\Delta\eta = 3.8\%$).

В пучке доля молекул CO_2 , связанных в кластерах, равна

$$q = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} n_i \cdot i}{\left[\sum_{i=2}^{\infty} n_i \cdot i + I^+ / (\sigma_1 \alpha_1) \right]},$$

где I^+ — суммарный ток ионов CO_2^+ и продуктов диссоциативной ионизации этой молекулы. В струе $n_i \sim n_i \cdot i$, $f'(i) = f(i)/i$ [8], а доля конденсата $q' = q' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} n_i / \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot n_i$. В результате получено $q = 0.57$, а $q' = 0.3$. Данные оценки проведены без учета фрагментации кластеров при ионизации, и тем не менее основное количество молекул CO_2 оказалось в кластерах. Доля молекул N_2 , связанных в кластерах, на этом этапе конденсации равна 0.004.

Теперь проанализируем результаты измерения тока кластерных ионов азота и смешанных кластерных ионов. Что касается ионов $(\text{N}_2)_i^+$, то отметим следующее.

1) Не обнаружено ионов с $i > 2$.

2) Не зарегистрирован рост тока ионов $(\text{N}_2)_2^+$ при $p_0 > 5 \cdot 10^5$ Па, хотя из измерений в чистом азоте следует, что концентрация димеров азота должна увеличиваться так, как показано на рис. 1 кривой 1.

3) При $\eta = 0.9\%$ зависимость тока ионов $(\text{N}_2)_2^+$ от p_0 на рис. 1 коррелирует с аналогичной зависимостью для $(\text{CO}_2)_2^+$.

4) При увеличении η до 3.8% произошло сильное уменьшение тока ионов $(\text{N}_2)_2^+$, сузилась зависимость их тока от p_0 , а положение максимума не изменилось. Одновременно увеличилась концентрация ионов $(\text{CO}_2)_2^+$.

Отсутствие ионов $(N_2)_2^+$ при p_0 , когда в чистом N_2 они наблюдались, объясняется тем, что выделение теплоты конденсации CO_2 повышает температуру газа в струе. С увеличением температуры увеличивается давление начала конденсации азота [9]. Поэтому мы считаем, что источником регистрируемых нами ионов $(N_2)_2^+$ являются смешанные кластеры $CO_2 \cdot N_2 \cdot N_2$: $CO_2 \cdot N_2 \cdot N_2 + e \rightarrow CO_2 \cdot N_2 \cdot N_2^+ + 2e \rightarrow N_4^+ + CO_2 + 2e$. В результате ион-молекулярной реакции образуется сильносвязанный кластерный ион N_4^+ ($E_d = 0.9$ эВ [7]). При увеличении η давление p_0 уменьшается, следовательно, уменьшается вероятность образования кластеров $CO_2 \cdot N_2 \cdot N_2$. Кроме этого, при увеличении концентрации CO_2 увеличивается вероятность разрушения кластеров $CO_2 \cdot N_2 \cdot N_2$ в процессе замещения $CO_2 \cdot N_2 \cdot N_2 + CO_2 \rightarrow (CO_2 \cdot CO_2 \cdot N_2 \cdot N_2)^* \rightarrow (CO_2)_2 \cdot N_2 + N_2$ или $(CO_2)_2 + 2N_2$. Этот процесс, по-видимому, играет важную роль в обогащении кластеров молекулами с большим потенциалом взаимодействия. Это наблюдалось нами и в смеси CO_2/H_2O [3]. При ионизации идет дополнительное "очищение" кластеров $CO_2 \cdot CO_2 \cdot N_2 + e \rightarrow CO_2^+ \times CO_2 \cdot N_2 + 2e \rightarrow C_2O_4^+ + N_2 + 2e$.

На рис. 1 и 2 видно, что вместе с образованием кластеров $(CO_2)_i$ образуются смешанные кластеры. По-видимому, благодаря ион-молекулярной реакции $(CO_2)_i \cdot N_2 \cdot N_2^+ \rightarrow N_4^+ \cdot (CO_2)_{i-j} + jCO_2$ в спектре сохраняются кластерные ионы N_4^+ , $N_4^+ \cdot CO_2$ и $N_4^+ \cdot (CO_2)_2$, а максимумы линий этих ионов лежат на одной прямой. Выживание молекулы N_2 при ионизации кластеров $N_2 \cdot (CO_2)_i$, очевидно, более вероятно, если ионизуется молекула N_2 . Однако это означает, что процесс перезарядки в кластерных ионах $N_2^+ \cdot (CO_2)_i$ маловероятен. Максимум тока ионов $N_2^+ \cdot CO_2$ на рис. 1 наблюдается при том же p_0 , что и для ионов $(CO_2)_2^+$. Следовательно, ионы $N_2^+ \cdot CO_2$ с большей вероятностью образуются из кластеров $N_2 \cdot (CO_2)_{i>1}$. Заметим, что в масс-спектре линия иона $N_2^+ \cdot CO_2$ совпадает с линией иона $CO + CO_2$. Однако из сравнения наших данных с результатами измерений [2] в кластеризованном пучке чистого CO_2 следует, что вклад ионов $CO^+ \cdot CO_2$ при $E_e = 35$ эВ не превышает 23%.

Авторы благодарят В.П.Гилеву и И.В.Самойлова за помощь в работе. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-14608).

Список литературы

- [1] Yamashita M., Sano T., Kotake S., Fenn J.B. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. N 10. P. 4921-4926.
- [2] Aurea Cunha M., Lourenco J.M.C., Laranjeira M.F., Moutinho A.M.C. XI Intern. Symp. on Molecular Beams (Abstracts). Edinburgh (Great Britain), 1987. P. 351-353.
- [3] Vostrikov A.A., Dubov D.Yu. // Z. Phys. D. 1991. Vol. 20. P. 429-432.
- [4] Востриков А.А. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 327-335.
- [5] Vostrikov A.A., Mironov S.G. // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 101. N 6. P. 583-587.
- [6] Горьковой В.В., Краснов Н.В., Локшин Л.Р. Научное приборостроение. Л.: Наука, 1989. С. 84-90.
- [7] Linn S.H., Ng C.Y. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. N 10. P. 4921-4926.
- [8] Востриков А.А., Дубов Д.Ю. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. Вып. 2. С. 31-35.
- [9] Востриков А.А., Григорьев В.В., Дубов Д.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 19. С. 25-28.