

02  
© 1992 г.

## ЭЛЕКТРОН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ КЛАСТЕРОВ

А. А. Востриков, В. П. Гилева, Д. Ю. Дубов

Методом пересекающихся пучков кластеров и электронов впервые исследовано влияние кластеров  $(\text{CO}_2)_N$ ,  $(\text{N}_2\text{O})_N$  и  $(\text{H}_2\text{O})_N$  на интенсивность электрон-индуцированной флюоресценции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также вылета из кластеров электронно-возбужденных частиц с энергией  $E \geq 4$  эВ. Получены зависимости вероятности эжекции из кластеров электронно-возбужденных частиц и излучения частиц, возбужденных в кластерах, от среднего размера кластеров  $N$ . Обнаружено усиление электрон-индуцированного излучения кластерами размером  $N < 15$  молекул.

## Введение

Электронные пучки широко используются для диагностики сверхзвуковых потоков разреженного газа. Например, по параметрам излучения газа, возбуждаемого электронами, удастся получить широкий набор данных о внутреннем состоянии молекул и газодинамических характеристиках потока [1]. Однако при сверхзвуковом расширении газа из-за быстрого понижения температуры часто неконтролируемо возникают метастабильные частицы конденсированной фазы — кластеры. С увеличением расхода газа при фиксированной температуре газа в сопловом источнике вместе с образованием кластеров в потоке начинается устойчивый рост размера кластеров. Процесс переходит в стадию развитой конденсации [2]. В этих условиях использование электронно-пучкового метода становится проблематичным. Это связано с отсутствием необходимых данных как о механизме, так и величине вклада кластеров в электрон-индуцированную флюоресценцию. Несмотря на это, электронно-пучковый метод используется для диагностики потоков разреженного газа с кластерами [3–6]. При этом делаются самые противоречивые предположения о вкладе кластеров в измеряемое излучение. Так, в работе [5] из сравнения измерений плотности на оси свободной струи  $\text{CO}_2$  по интенсивности оптического излучения  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{B}^2 \Sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X}^2 \Pi_g$ ) и рентгеновского излучения сделан вывод о том, что кластеры не дают вклад в оптическое излучение. В более поздней работе [6], напротив, утверждается, что молекулы  $\text{CO}_2$ , связанные в кластерах, дают такой же вклад в электрон-индуцированную флюоресценцию, как и свободные молекулы. В аналогичных измерениях в кластированном пучке  $\text{N}_2$  в работе [4] зарегистрировано уменьшение относительной интенсивности флюоресценции  $\text{N}_2^+$  ( $B^2 \Sigma_u^+$ ), т.е. кластеры вносили вклад в излучение, но не пропорционально доле молекул в кластерах.

В настоящей работе впервые прямыми измерениями электрон-индуцированной флюоресценции из кластированных пучков  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  установлено, что кластеры дают вклад в излучение. Этот вклад зависит от размера кластеров и, по-видимому, главным образом обусловлен процессом эжекции электронно-возбужденных молекул из кластеров [7–10].

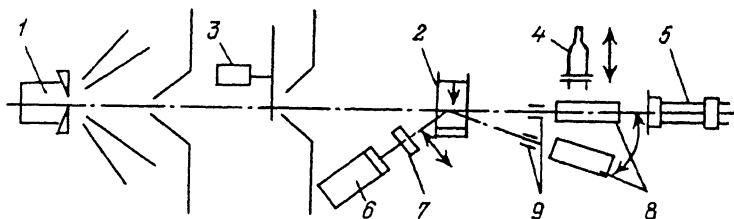


Рис. 1. Схема эксперимента.

### Методика эксперимента

Эксперименты проведены на генераторе молекулярного пучка [2]. Молекулярные и кластеризованные пучки  $N_2O$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  формировались из центральной трубки тока сверхзвуковой струи за звуковым соплом диаметром  $d_* = 1$  мм. Расстояние между соплом и скиммером было  $x/d_* = 100$ . Использовался конический скиммер с углом раскрытия  $40^\circ \times 45^\circ$ , длиной 120 мм и диаметром входного отверстия  $d_* = 3.5$  мм. Сопловой источник 1 (рис. 1) термостатировался. Температура газа в источнике при работе с  $CO_2$  была  $T_0 \approx 280$  К, для  $N_2O$   $T_0 = 290$  К. Пары воды расширялись из перегретого состояния  $T_0 \approx 440$  К. Параметры пучка изменялись путем изменения давления  $P_0$  в сопловом источнике. При этом с увеличением давления в струе происходило увеличение плотности зародышей конденсации, а затем начинался рост кластеров, который приводил к росту измеряемой интенсивности пучка. Средний размер кластеров  $\bar{N}$  в пучке был измерен методом задерживающего потенциала [11].

Возбуждение молекул и кластеров в пучке осуществлялось пучком электронов. Источником электронов служила электронная пушка с оксидным катодом 2; ток поддерживался на уровне 20 мкА, энергия электронов  $E_e = 90$  эВ.

Все величины, связанные с пучком, регистрировались методом фазочувствительного детектирования при модуляции пучка механическим прерывателем 3. Интенсивность пучка  $J$  и плотность компонентов пучка  $I_i^+$  измерялись манометрической ионизационной лампой типа ПМИ-2 4 и масс-спектрометром динамического типа 5 соответственно. Все датчики были установлены на координатных устройствах и в ходе эксперимента могли поочередно перемещаться на пучок. Излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-39А 6. Входное окно ФЭУ было покрыто тонким слоем люминофора (салицилатом натрия). Чтобы качественно разделить ультрафиолетовое  $\tilde{I}_{УФ}$  и видимое  $\tilde{I}_в$  излучения, в каждой измеряемой точке перед ФЭУ устанавливалось обычное оконное стекло 7. Расстояние от области пересечения пучка электронов с пучком частиц до окна и динода ФЭУ было соответственно 60 и 80 мм. Доля видимого излучения, которое попадало на ФЭУ, составляла 0.1 % от полного. Доля УФ излучения на ФЭУ из-за переизлучения люминофором  $\sim 0.01$  %. Электронно-возбужденные частицы регистрировались вторичным электронным умножителем типа ВЭУ-2Г 8. Расстояние от места образования возбужденных частиц до ВЭУ было 200 мм. Очевидно, что сигнал ВЭУ  $I^*$  могли вызвать только те частицы, энергия возбуждения которых была выше работы выхода электрона с динода ВЭУ ( $> 4$  эВ). С помощью координатного устройства ВЭУ мог устанавливаться на пучок и под углом  $17^\circ$  к оси пучка. Расходимость пучка на входе в ВЭУ не превышала 1 мм. Поэтому на ВЭУ, установленный под углом к оси молекулярного пучка, могли попадать только фрагменты молекул и кластеров, образовавшихся после взаимодействия частиц в пучке с электронами и вылетевшие из пучка. Для предотвращения попадания на ВЭУ ионов перед ВЭУ установлены электроды 9, на которые подавалось задерживающее напряжение. Ток электронно-возбужденных частиц на ВЭУ, установленный под углом, ниже обозначен  $I_{\alpha}^*$ , а для ВЭУ,

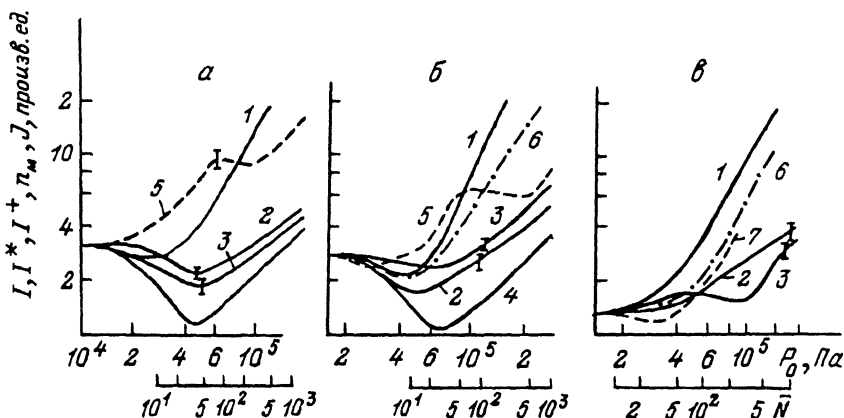


Рис. 2. Зависимости интенсивности  $J$  (1), интенсивности излучения в видимой  $\tilde{I}_B$  (2) и УФ-  $\tilde{I}_{\text{УФ}}$  (3) областях спектра, расчетной плотности мономерной компоненты  $n_m$  пучка (4), плотности электронно-возбужденных частиц  $I_\alpha^*$  (5), вылетевших из пучка, токов мономеров  $\text{N}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  (6, 7) от  $P_0$  и  $\bar{N}$  для  $\text{CO}_2$  — (а),  $\text{N}_2\text{O}$  — (б),  $\text{H}_2\text{O}$  — (в).

стоящего вдоль пучка, —  $I_{\parallel}^*$ .

### Результаты и их обсуждение.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности пучка (плотности потока молекул в пучке)  $J$  (кривая 1), интенсивности излучения  $I_B$  (кривая 2) и  $I_{\text{УФ}}$  (кривая 3) от давления  $P_0$  и среднего размера кластеров  $\bar{N}$ . Здесь же приведены зависимости рассчитанной в [12] плотности мономерных компонент в пучке  $n_m$  (кривая 4) и плотности метастабильных электронно-возбужденных частиц  $I_\alpha^*$  (кривая 5) от  $P_0$  и  $\bar{N}$ .

Кроме этого, на рис. 2 приведены токи  $I^+$  ионов  $\text{N}_2\text{O}^+$  (кривая 6) и  $\text{H}_2\text{O}^+$  (кривые 6, 7), образовавшихся после ионизации частиц пучка в ионизационном источнике масс-спектрометра при бесстолкновительном пролете пучка через ионный источник (кривая 6 получена при  $E_e = 90$  эВ, а кривая 7 — при 20 эВ) в зависимости от  $P_0$  и  $\bar{N}$ . Все кривые совмещены при значениях давления  $P_0$ , когда конденсации в струе еще нет.

Заметим, что при расширении без конденсации  $I^*, \tilde{I}$  и  $I^+ \sim n \sim P_0$ . После нормировки на относительное изменение плотности было получено  $\tilde{I}_B(\text{CO}_2) : \tilde{I}_B(\text{N}_2\text{O}) : \tilde{I}_B(\text{H}_2\text{O}) = 4.9:1:0.06$ ;  $\tilde{I}_{\text{УФ}}(\text{CO}_2) : \tilde{I}_{\text{УФ}}(\text{N}_2\text{O}) : \tilde{I}_{\text{УФ}}(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:0.48$ . Следовательно, в расчете на молекулу наибольшую интенсивность электрон-индуцированной флуоресценции дают молекулы  $\text{CO}_2$ , а минимальную — молекулы воды. Это, по-видимому, связано с тем, что для углекислоты и закиси азота основным источником излучения являются ионы  $\text{CO}_2^+$  и  $\text{N}_2\text{O}^+$ , а для воды — ее нейтральные фрагменты Н и ОН. Известно, что в спектре электрон-индуцированного излучения  $\text{CO}_2$  нет полос, принадлежащих нейтральной молекуле. В ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра основным источником излучения являются полосы иона  $\text{CO}_2^+$  [13]. Одна из полос — это переход  $\tilde{B}^2 \Sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X}^2 \Pi_g$  с двумя максимумами почти одинаковой интенсивности излучения при 2882 и 2896 Å. Вторая полоса,

вернее развитая система полос, известная под названием системы Фокса-Даффендака—Баркера, — это переход  $\tilde{A}^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  с эмиссией в диапазоне приблизительно от 3100 до 4200 Å. Время жизни состояния  $\tilde{B}^2\Sigma_u$  и  $\tilde{A}^2\Pi_u$  порядка  $10^{-7}$  с.

Электрон-индуцированная флюоресценция молекул  $N_2O$  в газовой фазе также связана в основном с излучением иона  $N_2O^+$ . Вклад продуктов диссоциативной ионизации  $NO^{+*}$  и  $N_2^{+*}$  менее значителен. Наиболее интенсивная полоса  $NO_2^+ \tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$  находится на границе УФ и видимой областей спектра [14].

Относительно слабая интенсивность индуцированной флюоресценции молекул воды связана с тем, что в спектре паров воды не наблюдалось полос, принадлежащих нейтральной и ионизированной молекуле  $H_2O$ . Излучение молекул  $H_2O$  в основном связано с продуктами диссоциации — H и OH. При этом атом водорода излучает в УФ и видимой областях — это серии Лаймана и Бальмера, а у радикала OH наиболее интенсивный излучательный переход  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  (менее интенсивный  $C^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma^+$ ) в областях 2100—3600 Å [15].

Для того чтобы выделить вклад кластеров в величину интенсивности излучения и плотности вылетевших из пучка электронно-возбужденных частиц, необходимо вычесть плотность мономеров  $n_m$  из величин  $\tilde{I}_{уф}$ ,  $\tilde{I}_в$ ,  $I^*$ . В этом случае получим значения  $\tilde{I}_{уф,к}$ ,  $\tilde{I}_{в,к}$ ,  $I_k^*$  для кластерной компоненты в пучке. На рис. 2 видно, что кластеры дают вклад в излучение и величина этого вклада зависит от размера кластеров. Зависимости  $\tilde{I}_{уф}$ ,  $\tilde{I}_в$ ,  $I^*$  и  $I_\alpha^*$  от  $\bar{N}$  качественно совпадают.

При диагностике электронно-пучковым методом потоков разреженного газа в работах [3—6] не обнаружено изменений в спектре флюоресценции при переходе к расширению с конденсацией. Это, по нашему мнению, указывает на то, что электронно-возбужденные частицы не излучают из кластеров. В противном случае это отразилось бы на ширине и положении линий в спектре излучения. Однако существует процесс, при котором без изменения спектра кластеры дают вклад в интенсивность излучения. Это процесс эжекции электронно-возбужденных частиц из кластеров с последующим излучением в свободном состоянии.

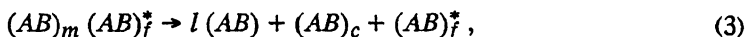
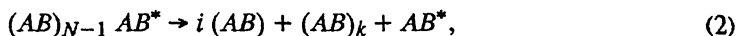
Впервые вывод о существовании процесса эжекции электронно-возбужденных молекул из кластеров был сделан из результатов масс-спектрометрических измерений в кластированном пучке  $N_2O$  в [7], где наблюдали увеличение вероятности появления иона  $N_2O^+$  с ростом размера кластеров. Подробно возможные механизмы эжекции обсуждались в [8] при анализе результатов измерения сечений образования положительных и отрицательных кластерных ионов при взаимодействии кластеров  $(CO_2)_N$ ,  $(N_2O)_N$  и  $(H_2O)_N$  с электронами в пересекающихся пучках. Отметим, что наряду с эжекцией молекулярных ионов был обнаружен вылет микрокластерных ионов  $(N_2O)_2^+$  и  $H^+(H_2O)_{N \leq 3}$  [9, 10], что объяснялось процессом образования экситонов и сверхвозбужденных молекул в кластерах при электронном ударе, их эжекцией из кластеров и последующим распадом с образованием заряженных молекул, их фрагментов и микрокластерных ионов. При этом предполагалось, что эжектирующей силой является электронно-обменное отталкивание, возникающее между возбужденной частицей и ее окружением в кластере.

В целом результаты наших исследований образования ионов разного знака и состава при столкновении кластеров с электронами показали, что, по-видимому, имеют место следующие процессы:



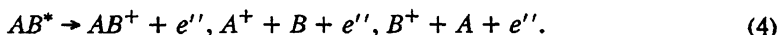
где  $m+f=N$ ,  $AB^*$  — молекула в сверхвозбужденном (включая ридберговское) состоянии [16, 17],  $(AB)_f^*$  — некоторое коллективное электронно-возбужденное состояние.

Далее происходит эжекция возбужденных частиц из кластеров

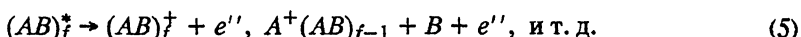


где  $i$  и  $l$  — число молекул, испарившихся с кластера;  $i + k = N - 1$ ,  $l + c + f = N$ .

При вылете (время жизни сверхвозбужденного состояния в кластере может быть сравнимо с временем вылета) из кластеров возбужденные молекулы дезактивируются по каналам, характерным для изолированных молекул, находящихся в данном электронно-возбужденном состоянии. Например,



Для возбужденных комплексов, по-видимому, имеет место



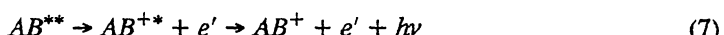
Наряду с процессами (4), (5) наблюдалась полярная ионизация с эжекцией положительного иона [8, 11]



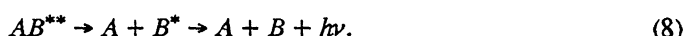
В этом случае имеют место отрыв электрона и захват его в кластере. Захват электрона обусловлен положительной энергией сродства тепловых электронов к кластерам и резким увеличением сечения захвата с ростом размера кластеров [8, 11, 18]. Процесс (6), по-видимому, аналогичен процессу перезарядки с ридберговских атомов [19]. Здесь важно то, что эжектируются положительные ионы.

Отметим также результаты прямых и косвенных наблюдений эжекции частиц из кластеров в других работах. В [20] непосредственно наблюдали вылет молекул  $H_2O$  и  $NH_3$  из чистого льда и в смеси с аммиаком ( $T = 90-130$  K) при электронном возбуждении этих молекул ниже порога ионизации лазерным излучением. Авторы работы [21] из спектроскопических измерений сделали вывод об эжекции эксимерных молекул  $Kr_2^*$  из кластеров  $Kr_{N \leq 50}$  при возбуждении их синхротронным излучением. Аналогичный вывод сделан в [22] из анализа спектров излучения из струи с кластерами Ag и Kг при электронном возбуждении. Используя метод пространственно-временной спектроскопии, в [23] установили, что при испарении кремния излучением импульсного KгF лазера образуются возбужденные кластеры, которые фрагментируются в основном путем эжекции нейтральных и заряженных электронно-возбужденных атомов Si.

По-видимому, в случае электрон-индуцированной флюоресценции кластеров источником излучения также являются сверхвозбужденные молекулы, вылетающие (или вылетевшие) из кластеров, в реакциях (1)—(3). Распад сверхвозбужденного состояния может происходить, в частности, путем автоионизации с выходом молекулярного иона и эмиссией фотона (для  $CO_2$  и  $N_2O$ )



либо диссоциацией с образованием излучающих фрагментов (для  $H_2O$ )



Отметим еще два процесса, которые в принципе могут приводить к вылету из кластеров излучающих частиц: испарение кластеров и кулоновское расталкивание одноименных зарядов в случае многократной ионизации кластера электроном [21]. Однако эти процессы в нашем случае не являются основными. Дело в том, что с увеличением размера кластеров вероятность испарения и выхода ионов уменьшалась бы из-за увеличения необходимой для испарения энергии. Согласно расчетам [25], потери энергии электрона в кластере при наших значениях  $E_e \approx 100$  эВ недостаточны для испарения кластера размером  $N > 50$ . Возможный

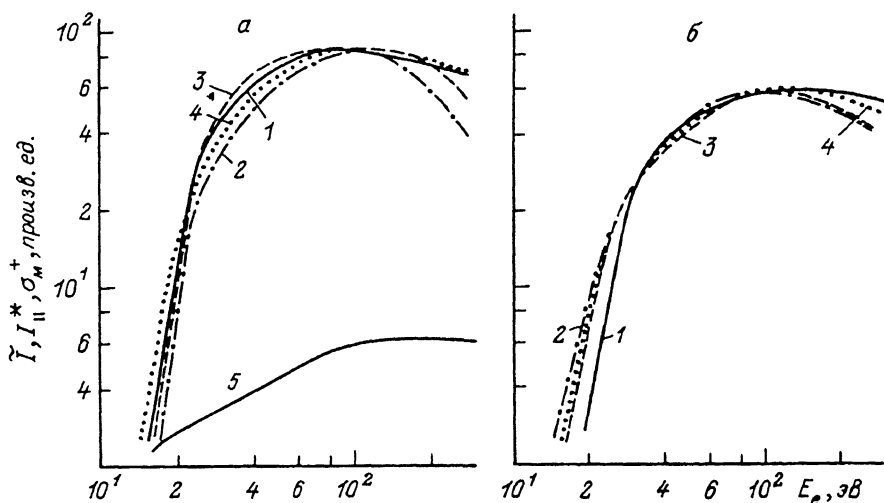


Рис. 3. Зависимости интенсивности излучения кластрированного пучка в видимой  $I_v$  (1) и УФ  $I_{УФ}$  (2) областях спектра и излучения мономолекулярного пучка  $I_m$  (3), сечения ионизации молекул  $\sigma_m^+$  (4), плотности возбужденных частиц  $N_i$  (5) в кластрированном пучке от  $E_e$  для  $N_2O$  — (а),  $CO_2$  — (б).

вклад в эжекцию молекулярных ионов эффекта кулоновского расталкивания был нами исключен путем уменьшения энергии ионизирующих электронов  $E_e$  до 20 эВ, т. е. ниже порога двукратной ионизации. На рис. 2 видно, что при  $E_e = 20$  эВ поведение зависимости тока  $H_2O^+$  от  $\bar{N}$  (кривая 7) качественно не изменилось.

Итак, считая, что при возбуждении кластеров электронами основной вклад в интенсивность излучения дают частицы, эжектируемые из кластеров, найдем зависимости вероятности эжекции излучающих частиц из кластеров. В общем случае для интенсивности электрон-индуцированной флуоресценции таких частиц можно записать

$$\tilde{I}_k \sim \sum_N \tilde{\varphi}_N \tilde{\sigma}_N N k_N, \quad (9)$$

где  $\tilde{\varphi}_N$  — вероятность излучения частицей, возбужденной электронным ударом в кластере, или в предположении эжекции вероятность эжекции возбужденной частицы из кластера размером  $N$ , которая дает вклад в излучение;  $\tilde{\sigma}_N$  — удельное (в расчете на одну молекулу в кластере) сечение образования такой частицы, нормированное на аналогичное сечение для изолированной молекулы в газовой фазе;  $k_N$  — число кластеров в пучке размеров  $N$ .

Используя формулу (9) и понятие среднего значения, получим выражение для средней величины вероятности эжекции излучающей частицы из кластера размером  $\bar{N}$

$$\bar{\varphi}(\bar{N}) \tilde{I}_k(\bar{N}) / n_k(\bar{N}) \cdot \bar{\sigma}(\bar{N}). \quad (10)$$

Здесь  $\bar{\sigma}(\bar{N})$  — среднее удельное сечение возбуждения излучающей частицы в кластере размером  $\bar{N}$ , нормированное на сечение возбуждения изолированной молекулы в газовой фазе;  $n_k = \sum_N N \cdot k_N$  — плотность кластеров в пучке.

Результаты измерения и расчета функции распределения кластеров по размерам в пучке можно найти в [18, 26]. Пренебрегая незначительным увеличением скорости  $v$  частиц в пучке из-за выделения теплоты конденсации в струе

5 Журнал технической физики, № 1, 1992 г.

$$n = J/\nu - n_m. \quad (11)$$

На рис. 2 все кривые совмещены в области значений  $P_0$ , где конденсации нет, тем самым исключены все постоянные, связанные с измерением интенсивности и плотности пучка. Поэтому величину  $\bar{\varphi}$  можно найти по формуле

$$\bar{\varphi} = (\tilde{I} - n_m)/(J - n_m) \bar{\sigma}(\bar{N}), \quad (12)$$

используя зависимости  $\tilde{I}$ ,  $J$  и  $n_m$  от  $P_0(\bar{N})$  на рис. 2.

Аналогично для определения средней вероятности эжекции электронно-возбужденных частиц из кластеров размером  $\bar{N}$ , которые регистрировались ВЭУ, имеем

$$\bar{\varphi}^* = (I^* - n_m)/(J - n_m) \cdot \bar{\sigma}^*(\bar{N}). \quad (13)$$

Для вычисления  $\bar{\varphi}(\bar{N})$  и  $\bar{\varphi}^*(\bar{N})$  по формулам (12) и (13) необходимы еще сечения  $\bar{\sigma}(\bar{N})$  и  $\bar{\sigma}^*(\bar{N})$ . Данные о сечениях  $\bar{\sigma}(\bar{N})$  и  $\bar{\sigma}^*(\bar{N})$  нам неизвестны. Однако определенные выводы о зависимости  $\bar{\sigma}$  и  $\bar{\sigma}^*$  от  $\bar{N}$  можно сделать из сравнения зависимостей интенсивности излучения кластированного пучка  $\tilde{I}_\kappa$ , пучка молекул  $\tilde{I}_m$  и сечения ионизации молекул электронным ударом  $\sigma_m^+$  от энергии электронов  $E_e$ . Эти зависимости приведены на рис. 3. Зависимости  $\tilde{I}_B(E_e)$  (кривые 1) и  $\tilde{I}_{y\Phi}(E_e)$  (кривые 2) получены для кластированного пучка  $N_2O$  (а) при  $\bar{N} = 200$  и  $CO_2$  (б) при  $\bar{N} = 600$ . Кривые 3 — это зависимости интенсивности полного излучения  $\tilde{I}_M(E_e) = \tilde{I}_{y\Phi} + \tilde{I}_B$  от мономолекулярного пучка  $N_2O$  и  $CO_2$ . Зависимости сечения ионизации  $\sigma_m^+(E_e)$  молекул  $N_2O$  и  $CO_2$  (4) взяты из [27]. Видно, что кривые  $\tilde{I}_{y\Phi}$ ,  $\tilde{I}_B$ ,  $\tilde{I}_M$  на рис. 3 хорошо совпадают с зависимостью  $\sigma_m^+(E_e)$ . По-видимому, это следствие того, что основным источником излучения в нашем случае были электронно-возбужденные ионы. Поэтому можно предположить, что  $\bar{\sigma}(\bar{N}) \sim \bar{\sigma}^*(\bar{N})$ , и для определения  $\bar{\varphi}(\bar{N})$  и  $\bar{\varphi}^*(\bar{N})$  по формулам (12) и (13) использовать зависимости  $\bar{\sigma}^*(\bar{N})$ , полученные в [8, 11].

На рис. 3 приведена также зависимость  $I_{\parallel}^*(E_e)$  (кривая 5) для кластированного пучка  $N_2O$  ( $\bar{N} = 200$ ). Сравнивая кривые  $\tilde{I}_{y\Phi}$  и  $I_{\parallel}^*$ , видим, что УФ-излучение не давало заметного вклада в сигнал ВЭУ. Поэтому вклад кластеров в сигнал ВЭУ, установленный под углом к молекулярному пучку, связывается нами только с долгоживущими электронно-возбужденными частицами, вылетевшими из кластеров.

На рис. 4, 5 приведены зависимости вероятностей  $\bar{\varphi}_{y\Phi}(1, 1', 1'')$ ,  $\bar{\varphi}_B(2, 2', 2'')$  и  $\bar{\varphi}^*(3, 3')$ , найденных по формулам (12), (13), от  $P_0$ ,  $\bar{N}$  для кластеров  $N_2$  и  $CO_2$  соответственно. Кривые 1—3 получены в предположении, что удельные сечения  $\bar{\sigma}$  и  $\bar{\sigma}^* = \text{const}$ , т. е. не зависят от числа молекул в кластере. Для кривых 1'—3' считали, что  $\bar{\sigma}(\bar{N})$  и  $\bar{\sigma}^*(\bar{N}) \sim \bar{\sigma}^+(\bar{N})$ , и использовали результаты измерения абсолютных сечений  $\bar{\sigma}^+(\bar{N})$  при  $E_e = 100$  эВ из [11], т. е. учли уменьшение сечений  $\bar{\sigma}(\bar{N})$  и  $\bar{\sigma}^*(\bar{N})$  при увеличении размера кластеров. Видно, что введение поправки на зависимость сечения возбуждения от размера кластеров существенно не изменило характера кривых  $\bar{\varphi}$  и  $\bar{\varphi}^*$  от  $\bar{N}$ , приблизительно  $\bar{\varphi}_{y\Phi}$  и  $\bar{\varphi}_B \sim \bar{N}^{-0.75}$ .

При вычислении  $\bar{\varphi}$  и  $\bar{\varphi}^*$  от  $\bar{N}$  по формулам (12) и (13) использованы расчетные зависимости плотности мономеров в пучке с кластерами  $n_m(P_0)$  (кривые

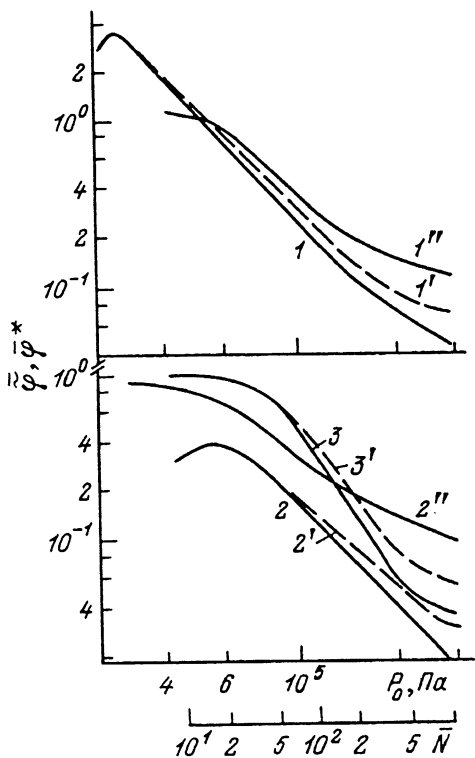


Рис. 4. Зависимости вероятности излучения  $\bar{\varphi}$  при возбуждении молекулы в кластере в УФ ( $1, 1', 1''$ ) и видимой ( $2, 2', 2''$ ) областях спектра, вероятности эжекции  $\bar{\varphi}^*$  ( $3, 3'$ ) возбужденных частиц из кластеров от  $P_0$  и  $\bar{N}$  для  $N_2O$ .

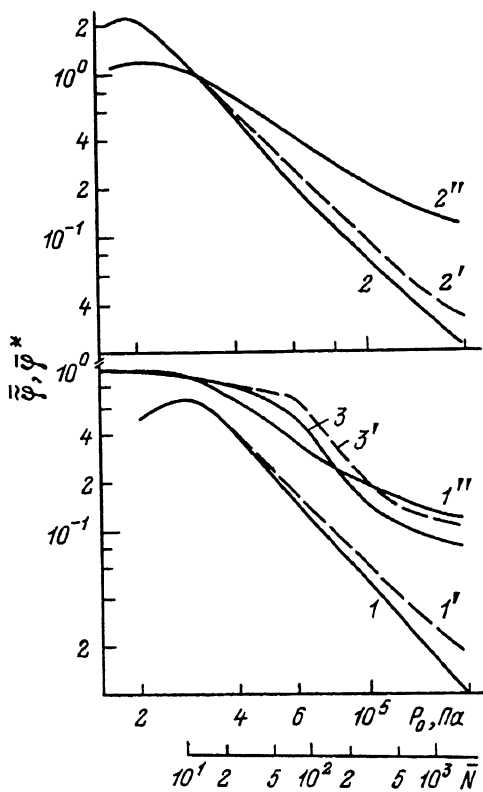


Рис. 5. Зависимости вероятности излучения  $\bar{\varphi}$  при возбуждении молекулы в кластере в УФ ( $1, 1', 1''$ ) и видимой ( $2, 2', 2''$ ) областях спектра, вероятности эжекции  $\bar{\varphi}^*$  ( $3, 3'$ ) возбужденных частиц из кластеров от  $P_0$  и  $\bar{N}$  для  $CO_2$ .

4 на рис. 2). Поскольку в расчете [12] не учитывалось уменьшение плотности в струе на входе в скиммер из-за выделения теплоты конденсации, а также не учитывалось рассеяние молекул пучка на остаточном газе в экспериментальной установке, то кривые  $1'-3'$  на рис. 4, 5 соответствуют минимально возможным значениям  $\bar{\varphi}(\bar{N})$  и  $\bar{\varphi}^*(\bar{N})$ . Максимально возможные значения вероятности мы получим, если для области развитой конденсации ( $\bar{N} > 10$ ) пренебрежем вкладом мономерной компоненты пучка в величины  $\bar{I}(\bar{N})$  и  $\Gamma^*(\bar{N})$ , т. е. в формулах (12) и (13) положим  $n_m = 0$ . Полученные таким образом зависимости  $\bar{\varphi}(\bar{N})$  и  $\bar{\varphi}^*(\bar{N})$  приведены на рис. 4, 5 (кривые  $1''-3''$ ). Видим, что даже в этом предельном случае вклад кластеров в электрон-индуцированное излучение уменьшается с ростом размера кластеров приблизительно так же, как растет диаметр кластера, т. е.  $\bar{\varphi}_B$  и  $\bar{\varphi}_{уф} \sim \bar{N}^{-0.5}$ . Качественно подобные зависимости  $\bar{\varphi}_{уф}$  и  $\bar{\varphi}_B$  от  $\bar{N}$  имеют место также для кластеров воды (рис. 2, а). Интересно, что минимум на кривой  $\bar{I}_{уф}(\bar{N})$  наблюдается при тех же значениях  $\bar{N}$ , когда при электронном ударе начиналась эжекция из кластеров микрокластерных ионов  $(N_2O)_2^+$  и  $H^+(H_2O)_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) [9, 10]. Это связывалось нами с изменением фазового состояния кластеров.

Отметим еще два, на наш взгляд, важных результата. Во-первых, это усиление интенсивности кластерами малого размера ( $N < 15$ ) в сравнении с излучением изолированных молекул ( $\bar{\varphi}_{уф}(N_2O) > 1$  и  $\bar{\varphi}_B(CO_2) > 1$ ). Скорее всего



этот факт является следствием увеличения сечения возбуждения  $\sigma_N$  в (9) тех электронных состояний молекул, дезактивация которых сопровождается излучением в данной области спектра. Во-вторых, из результатов измерения ВЭУ тока электронно-возбужденных частиц  $I_{\alpha}^*$  и  $I_{\parallel}^*$  установлено, что в кластерах размером  $\bar{N} < 100$  электронное возбуждение не сохраняется. Напротив, при  $\bar{N} > 100$  наблюдается увеличение тока возбужденных частиц в кластерах.

### Заключение

Возвращаясь к проблеме электронно-пучковой диагностики струй с кластерами, отметим следующее. Основной вклад кластеров в интенсивность электрон-индуцированной флуоресценции, по-видимому, связан с эжекцией возбужденных частиц из кластеров. Вклад эжктированных частиц в величину полного сигнала быстро уменьшается с ростом размера кластеров. Дополнительное заселение верхних вращательных уровней молекул  $N_2$ , обнаруженное в [28] при расширении с конденсацией, возможно, является следствием вклада, вносимого в интенсивность излучения эжктируемыми молекулами. Очевидно, что эжктированные в результате электронно-обменного отталкивания молекулы будут иметь собственное распределение по вращательным состояниям, никак не связанное с температурой газа в струе и температурой кластеров.

Попытки определения доли конденсата в струе [5] и пучке [29] из данных измерения интенсивности оптического излучения нельзя считать корректными без введения поправок на размерный эффект вклада кластеров в интенсивность электрон-индуцированной флуоресценции. Такие данные для конкретных переходов можно получить, используя методику настоящей работы.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе И. В. Самойлову и В. Н. Шустову.

### Список литературы

- [1]. *Rebrov A. K.* // Progress in Astronautics and Aeronautics. 1977. Vol. 51. P. 811—848.
- [2]. *Vostrikov A. A., Mironov S. G., Semyachkin B. E.* // Fluid Mech. Sov. Res 1982. Vol. 11. P. 98—124.
- [3]. *Beylich A. E.* // Phys. Fluids. 1971. Vol. 14. P. 898—905.
- [4]. *Holland R. J., Xu G. Q., Levkoff J. et al.* // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 7952—7963.
- [5]. *Rebrov A. K., Sharafutdinov R. G.* // Proc. 15<sup>th</sup> Intern. Symp. on rarefied gas dynamics. Italy, 1986. P. 109—123.
- [6]. *Belikov A. E., Khmel S. Ya., Sharafutdinov R. G.* // Book of Abstract of XII Intern. Symp. on molecular beams. Italy, 1989. P. 146—148.
- [7]. *Востриков А. А.* // ЖТФ. 1984. Т. 54 Вып. 2. С. 327—335.
- [8]. *Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Предтеченский М. Р.* Препринт ИТФ. № 150-86. Новосибирск, 1986. 49 с.
- [9]. *Vostrikov A. A., Dubov D. Yu., Gilyova V. P.* // Progress in Astronautics and Aeronautics. 1989. Vol. 117. P. 335—353.
- [10]. *Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Гилева В. П.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 52—56.
- [11]. *Востриков А. А., Предтеченский М. Р.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 887—896.
- [12]. *Востриков А. А., Дубов Д. Ю.* Препринт ИТФ. № 112-84. Новосибирск, 1984. 53 с.
- [13]. *Gellombeg J.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
- [14]. *Collison I. H., Creutzberg F.* // Phil. Trans. R. Soc. London, 1974. A277. P. 157—189.
- [15]. *Казаков В. П., Шарипов Г. Л.* Радиоломинесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
- [16]. *Макаров В. И., Полак Л. С.* // ХВЭ. 1970. Т. 4. № 1. С. 3—23.
- [17]. Ридберговские состояния атомов и молекул / Под ред. Р. Стеббинга, Ф. Даннинга. М.: Мир, 1985. 496 с.
- [18]. *Vostrikov A. A., Dubov D. Yu.* // Contributions of the Symposium on atomic and surface physics / ed. T. D. Mark, F. Howorka. Obertraun (Austria), 1990. P. 437—442.
- [19]. *Kondow T., Mitsuke K.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. N 5. P. 2612—2613.
- [20]. *Nishi N., Shinohara H., Okuyama T.* // Book of Abstract of II Symp. "Kinetic mass-spectrometry". Moscow, 1984. P. 10—11.
- [21]. *Joppien M., Wormer J., Groteluschen F. et al.* // Contributions of Symp. on atomic and surface physics. Austria, 1990. P. 373—376.
- [22]. *Верховцева Т. Т., Бондаренко Е. А., Доронин Ю. С.* // Сб. науч. тр. "Физика кластеров" /

Под ред. А. А. Вострикова, А. К. Реброва. Новосибирск, 1987. С. 57—64.

- [23]. *Kasuya A., Nishina Y.* // Contributions of Symp. on atomic and surface physics. Austria, 1990. P. 377—381.
- [24]. *Echt O., Sattler K., Recknagel E.* // Phys. Lett. 1982. Vol. 90A. P. 185—189.
- [25]. *Bottiglioni F., Coutant J., Fois M.* // Phys. Rev. 1972. Vol. A6. P. 1830.
- [26]. *Vostrikov A. A., Dubov D. Yu.* // Book of Abstracts of 17<sup>th</sup> Intern. Symp. on rarefield gas dynamics. Aachen (FRG), 1990. P. 220—222.
- [27]. *Rapp D., Englander-Golden P.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 1464—1479.
- [28]. *Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г.* // ЖПМТФ. 1978. № 3. С. 3—10.
- [29]. *Беликов А. Е., Хмель С. Я.* // Изв. СО АН СССР (Техн. науки). 1990. Вып. 1. С. 84—90.

Институт теплофизики СО РАН Новосибирск

Поступило в редакцию  
18 декабря 1990 г.

