

02;03;07;10;12

Электронно-индуцированная флюоресценция кластеров двуокиси углерода

I. Свободная струя конденсирующегося газа

© С.Я. Хмель, Р.Г. Шарафутдинов

Институт теплофизики СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 2 октября 1995 г.)

При использовании электронно-пучковой флюоресцентной диагностики для измерений в струях конденсирующегося газа возникают проблемы, связанные с интерпретацией результатов, в частности из-за возможного вклада кластеров в излучение струи. Данные о флюоресценции кластеров получены путем сравнения оптического и рентгеновского излучений, возбуждаемых электронным пучком, с привлечением расчетных данных по доле конденсата. Исследовалась флюоресценция кластеров CO_2 , возбужденная пучком электронов в свободной струе конденсирующегося углекислого газа. Установлено, что кластеры излучают на длинах волн мономеров довольно эффективно в расчете на одну молекулу, почти так же, как и свободные молекулы; зависимость от размера слабая. Показано, что при возбуждении электронным ударом излучение кластеров возникает в результате эжекции возбужденной молекулы из кластера при его фрагментации. По результатам исследования флюоресценции кластера CO_2 сделаны выводы об использовании электронно-пучковой флюоресцентной диагностики для измерений в свободных струях с кластерами CO_2 .

Введение

Для использования свободных струй газа широко используется электронно-пучковая флюоресцентная диагностика (ЭПФД) [1–5]. Этот метод диагностики позволяет измерять плотность газа, вращательную, колебательную температуры и т. д.

Процедура измерений заключается в следующем: узкий, хорошо сфокусированный пучок высокоэнергетичных электронов пересекает газовый объем. За счет неупругих столкновений электронов с атомами или молекулами в газе возбуждается электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн от инфракрасной до рентгеновской области. В оптической области его спектр, как правило, линейчатый для атомарного газа и полосатый для молекулярного газа, в рентгеновской же области преобладает сплошной спектр тормозного излучения электронов пучка, взаимодействующих с ядрами атомов.

Оптическое излучение собирается с помощью системы линз и направляется в спектральный прибор, на выходе которого устанавливается ФЭУ для его регистрации. При определенных условиях, которые будут перечислены ниже, параметры излучения связаны простыми соотношениями с параметрами газа, такими как плотность, температура, заселенности вращательных и колебательных уровней и т. д.

Рентгеновское излучение регистрируется с помощью сцинтилляционного детектора. Его интенсивность пропорциональна плотности газа, причем в заметно большем диапазоне температур по сравнению с оптическими эмиссиями. Надо заметить, что рентгеновское излучение слабо зависит от состояния

газа: его температуры, степени ионизации и электронного, колебательного, вращательного возбуждения, фазового и химического составов [6].

При расширении в сверхзвуковой свободной струе температура газа очень быстро уменьшается до таких значений, при которых в равновесных условиях газ сконденсировался бы. Например, для азота при давлениях в газовом источнике от 1 до 10^4 кПа и комнатной температуре торможения пересечение изоэнтропии расширения с линией насыщения происходит на расстояниях от 2 до 5 калибров. Большинство опубликованных данных электронно-пучковых измерений в свободных струях получено при таких условиях, при которых газ находится за линией фазового равновесия. Однако процесс конденсации в струе протекает только при достаточно больших плотностях газа.

В этом случае возбуждение излучения диагностическим электронным пучком происходит из среды, состоящей из мономеров и кластеров. Поэтому необходимо учитывать влияние кластеров на результаты электронно-пучковых измерений и в первую очередь электронно-индуцированную флюоресценцию кластеров. Вклад кластеров в излучение струи, с одной стороны, может приводить к искажению результатов измерений, относящихся к газовой фазе, с другой стороны, может использоваться для получения данных о самих кластерах.

В первой из работ, в которой использовалась ЭПФД для измерений в свободной струе азота [7], указывается, что процесс конденсации может быть одной из причин возникновения небольшого вида распределения интенсивностей вращательных линий

в спектрах первой отрицательной системы полос. В последующих работах по исследованию свободных струй конденсирующегося газа с использованием ЭПФД обнаружено сильное влияние конденсации на распределение интенсивностей вращательных линий в молекулярных спектрах азота и уголекислоты на суммарную интенсивность полос [8–10].

Авторы этих работ при интерпретации результатов учитывали выделение теплоты конденсации в струю и воздействие кластеров на процесс вращательного энергообмена молекул, но не рассматривали возможные влияния кластеров на результаты электронно-пучковых измерений, хотя и отмечали отсутствие как заметных сдвигов спектральных линий, так и новых эмиссий от кластеров в спектре свечения струи.

Анализ механизмов электронно-индуцированной флюоресценции кластеров в струях был начат в работах [11–13]. В них рассматривалась флюоресценция струй конденсирующихся аргона и криптона в вакуумном ультрафиолете. Применительно к ЭПФД в оптической области спектра проблема механизмов возбуждения флюоресценции из смесей мономеров и кластеров начала обсуждаться в [10]. Работы этого направления были продолжены в [14–17]. Они основаны на измерениях оптического и рентгеновского излучения, возбужденных пучком электронов в свободной струе.

Интересны работы, выполненные в молекулярных пучках, выделенных из свободных струй [18–20]. Исследования в молекулярных пучках удобны тем, что относительная доля кластеров в молекулярных пучках может значительно превышать таковую в струях.

ЭПФД, использующая оптическое излучение, основана на прямой последовательности процессов возбуждения молекул электронным ударом и спонтанного излучения. Различия во флюоресценции мономеров и кластеров можно ожидать из-за изменений на любом этапе последовательности возбуждение–излучение. Соответственно возможны следующие изменения. Во-первых, может измениться сечение возбуждения молекулы в кластере по сравнению со свободной молекулой. Во-вторых, может измениться интенсивность излучения в расчете на одну молекулу кластера из-за изменения 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 может измениться, так как из-за воздействия кластерного остатка на молекулу могут поменяться положения термов основного и возбужденных состояний молекулы.

Однако такого типа различия возможны только для ван-дер-ваальсовых кластеров. Вследствие малой энергии связи в таких кластерах молекула как бы сохраняет свою "индивидуальность" внутри кластера и его флюоресценцию можно рассматривать как

флюоресценцию отдельной молекулы, на которую воздействует остальная часть кластера.

Что касается рентгеновской ЭПФД, то, как указывалось выше, рентгеновское излучение слабо зависит от фазового состава газа, т.е. от наличия кластеров. Поэтому величина рентгеновского сигнала в струе конденсирующегося газа пропорциональна полной плотности смеси газ–конденсат, т.е. суммарному количеству молекул в единице объема в свободном и связанном состояниях. Это обстоятельство позволяет использовать рентгеновский сигнал как нормировочный фактор.

В данной работе представлены результаты исследований электронно-индуцированной флюоресценции кластеров CO_2 применительно к диагностике в струе конденсирующегося газа. Данные о флюоресценции кластеров получены путем сравнения оптического и рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным пучком, с привлечением расчетных данных по доле конденсата. Эта работа является продолжением работ [14–17].

Выбор уголекислого газа в данном исследовании обусловлен тем, что, во-первых, для него разработана ЭПФД, во-вторых, в струе CO_2 легко достигается конденсация, в-третьих, в нескольких работах уже использовали ЭПФД для измерений в струе конденсирующегося CO_2 [8,14].

Эксперимент

Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности ВС-4 Института теплофизики СО РАН [21]. Используемое в данной работе оборудование схематически показано на рис. 1. Источником газа 1 служило осесимметричное звуковое сопло диаметром $d_* = 2.11$ мм. Давление в форкамере сопла или давление торможения изменялось в пределах 1–230 кПа, при этом температура торможения поддерживалась на уровне комнатной температуры и контролировалась с помощью термпары 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 уголекислый газ без дополнительной очистки.

Установка оснащена электронной пушкой с системой дифференциальной откачки 4. Электронный пучок 3 с энергией 10–20 кэВ и током 1–5 мА пересекает струю газа и попадает на коллектор 5, служащий для измерения тока пучка. Диаметр пучка электронов в сфокусированном состоянии составлял 1–2 мм. Сопло

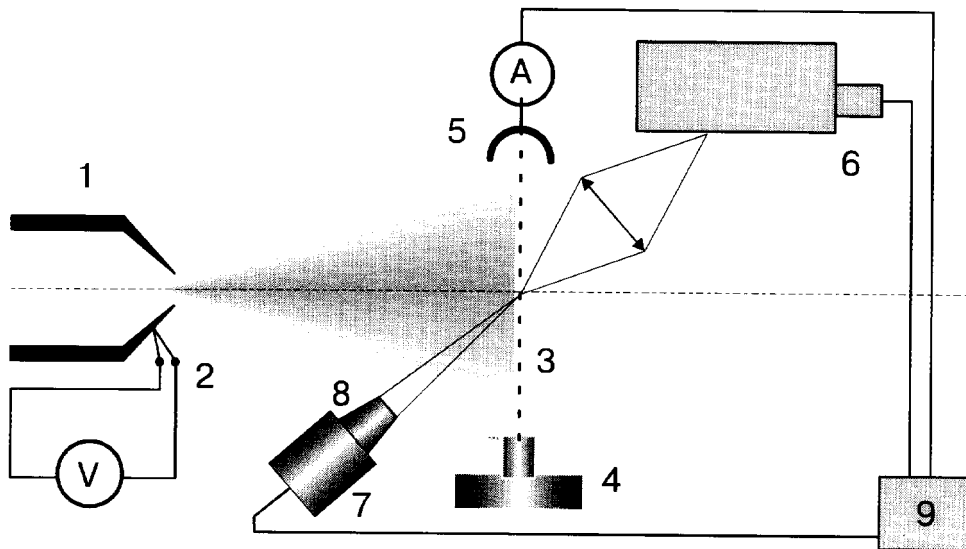


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

установлено на трехкомпонентном координатном механизме, что позволяло изменять расстояние от сопла до электронного пучка и проводить юстировки сопла.

Оптическое излучение, возбужденное пучком электронов, собиралось линзой на входную щель монохроматора 6 и после разложения в спектр регистрировалось ФЭУ.

Рентгеновское излучение регистрировалось сцинтилляционным датчиком 7 с кристаллом иодистого натрия, перед которым был установлен коллиматор Соллера 8 для улучшения пространственного разрешения. Оптические спектральные, рентгеновские измерения, а также измерения тока пучка были автоматизированы с помощью мини-ЭВМ "Электроника-60" 9, что позволяло синхронизировать их во времени, накапливать и т. д.

Результаты

В эксперименте измерялось излучение, возбуждаемое пучком электронов, в оптической и рентгеновской областях спектра. Измерения проводились на оси струи на фиксированном расстоянии от сопла при изменении давления торможения P_0 , а также для фиксированного P_0 при изменении расстояния.

В предварительных экспериментах был получен обзорный спектр свечения струи конденсирующегося CO_2 при возбуждении электронным пучком в диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 200-500$ нм. Так же как и в [8], в нем не было никаких спектральных особенностей, связанных с конденсацией.

В дальнейших исследованиях регистрировалось излучение системы полос $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ CO_2^+ [22]. Эта система состоит всего из одной полосы, разделенной на две подполосы с длинами волн $\lambda = 288.3$ и 289.6 нм.

С ростом плотности в струе и рабочей камере увеличивалось рассеяние электронного пучка, происходило его расширение. Поэтому для ограничения влияния рассеяния щель спектрального прибора располагалась поперек электронного пучка.

Известно, что интенсивность оптического излучения J , возбужденного электронным пучком в газе, в отсутствие гашения флюоресценции и влияния вторичных электронов равна [1]

$$J = cn_g i,$$

где c — константа, n_g — числовая плотность газа, i — ток пучка.

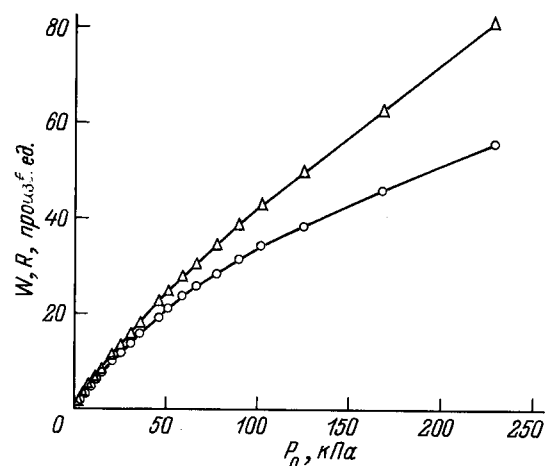


Рис. 2. Зависимость оптического W и рентгеновского R сигналов от давления торможения P_0 . $T_0 = 297$ К, расстояние сопло-точка измерения $x/d_* = 24$, \circ — W , \triangle — R .

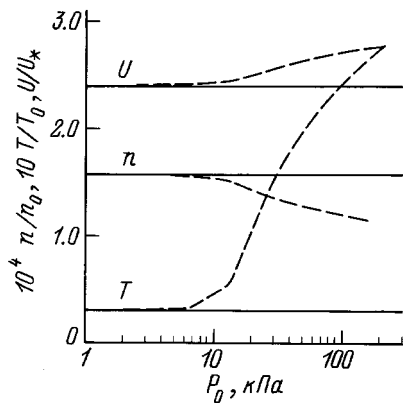


Рис. 3. Распределение газодинамических параметров в струе совершенного газа ("изоэнтропа" — сплошная линия) и в струе конденсирующегося газа (штриховая линия) от давления торможения P_0 . U — скорость, n — плотность, T — температура, n_0 — плотность торможения, U_* — скорость газа в критическом сечении сопла; T_0 — 279 К, $x/d_* = 24$.

Для интенсивности рентгеновского излучения J_R существует аналогичная зависимость [6]

$$J_R = c_1 n_g i,$$

где c_1 — константа.

Значит, оптический I и рентгеновский I_R сигналы определяются подобными соотношениями.

На рис. 2 представлена зависимость $W = I/i$ от давления торможения. Из рисунка видно, что оптический сигнал линейно зависит от P_0 при малых давлениях, при больших давлениях линейная зависимость нарушается. На этом же рисунке представлен аналогичный график для $R = I_R/i$. Для рентгеновского сигнала также характерна линейная зависимость при малых давлениях торможения и отход от нее при больших, но в заметно меньшей степени.

Прежде чем излагать далее результаты измерений, сделаем краткое отступление и опишем изменения газодинамических параметров струи, если в ней идет процесс конденсации. В отсутствие конденсации эти параметры могут быть определены из простой расчетной модели для совершенного газа — так называемой "изоэнтропы". Основные процессы, связанные с конденсацией, протекают в ближайшей окрестности сопла, где достаточно высокая плотность газа и много столкновений молекул друг с другом. В газе образуется число критических зародышей, обычно это кластеры небольших размеров. Вниз по потоку происходит рост зародышей конденсации, они могут достигать больших размеров. В процессе роста частиц конденсата в поток выделяется теплота фазового перехода.

Это приводит к следующим изменениям в состоянии газа: температура и скорость возрастают, плотность уменьшается относительно соответствующих

изоэнтропических величин. На рис. 3 и 4 приведены результаты расчета газодинамических параметров в струе конденсирующегося углекислого газа. Расчет процесса конденсации осуществлялся по классической теории гомогенной нуклеации [23].

Из этих рисунков видно, что для определения степени развития процесса конденсации в струе результаты оптических и рентгеновских измерений надо сравнивать с изоэнтропической плотностью.

На рис. 5 и 6 представлены отношение оптического сигнала к изоэнтропической плотности W/n_{is} , отношение рентгеновского сигнала к изоэнтропической плотности R/n_{is} , отношение оптического сигнала к рентгеновскому $W/R = I/I_R$. Все три величины нормировались к единице при малых давлениях, когда в струе отсутствует процесс конденсации. Согласно данным работ [14–16], такие условия реализуются при $P_0 < 12$ кПа. При такой нормировке W/n_{is} и R/n_{is} — это по смыслу относительные оптический и рентгеновский сигналы.

На рис. 5 можно выделить три области по давлению торможения. Первая — это область до $P_0 \approx 12$ кПа, в ней относительные оптический и рентгеновские сигналы, а их отношения равны 1. Вторая область — это давления от 12 кПа до $P_0 = 70$ кПа, для нее характерно существенное уменьшение относительных оптического и рентгеновского сигналов, но их отношение близко к 1, оно плавно изменяется от 1 при $P_0 = 12$ кПа до 0.94 при $P_0 = 70$ кПа. В третьей области, которая простирается до самых больших давлений, существенно уменьшается и отношение оптического сигнала к рентгеновскому. Из этих графиков следует, что до давления 12 кПа течение газа в струе является изоэнтропическим, при больших давлениях в струе идет процесс конденсации.

Полученные результаты достаточно близки к данным работ [14–16]. Однако в них была существенно

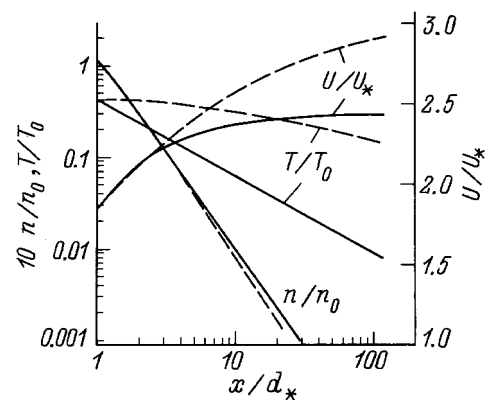


Рис. 4. Распределение газодинамических параметров на оси струи совершенного газа ("изоэнтропа" — сплошная линия) и на оси струи конденсирующегося газа (штриховая линия). Обозначения такие же, как и на рис. 3; $T_0 = 281$ К, $P_0 = 127$ кПа.

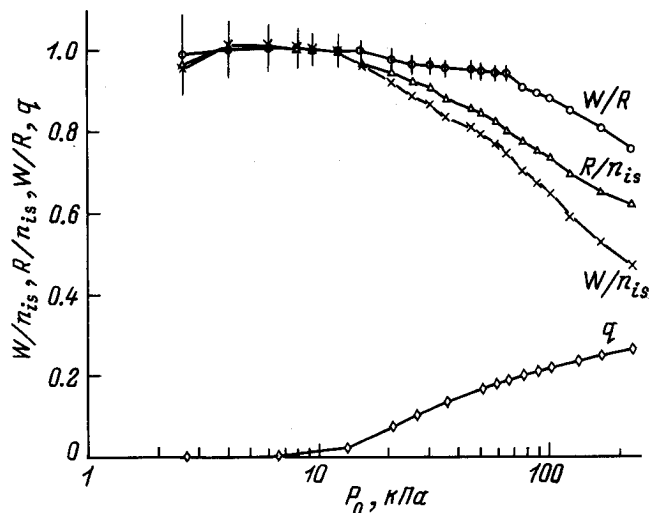


Рис. 5. Зависимости относительных оптического и рентгеновского сигналов, отношения этих сигналов и доли конденсата q (расчет) от давления торможения P_0 . $T_0 = 279$ К, $x/d_* = 24$.

большая ошибка измерений, поэтому в деталях есть заметные отличия: вторая область по давлению простирается до $P_0 = 80$ кПа, а отношение сигналов в ней постоянно и равно 1. В работах [15,16] описаны оптические измерения, которые проводились в спектральной области около $\lambda = 337.7$ нм для серии полос системы $\dot{A}^2\Pi_u \rightarrow \dot{X}^2\Pi_g$ CO_2^+ (система полос Фокса-Даффендака-Баркера). Результаты оказались аналогичными.

На рис. 6 представлены зависимости относительных оптического и рентгеновского сигналов, а также отношения сигналов от расстояния x (сопло-точка

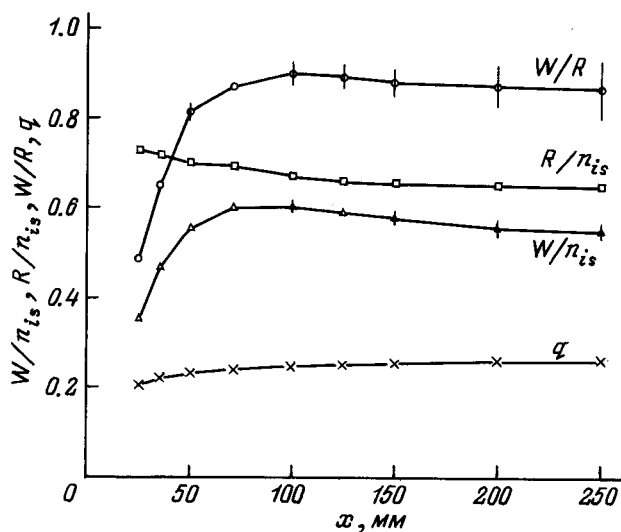


Рис. 6. Зависимость относительных оптического и рентгеновского сигналов, отношения сигналов и доли конденсата q (расчет) от расстояния x . $T_0 = 281$ К, $P_0 = 127$ кПа.

измерения) для $P_0 = 127$ кПа. Ход зависимостей для относительных оптического и рентгеновского сигналов от расстояния согласуется с выводом о том, что при $P_0 > 12$ кПа в струе идет процесс конденсации. Оба сигнала меньше своих изоэнтропических значений во всем диапазоне изменения расстояний. Поведение рентгеновского сигнала полностью соответствует представлениям о процессе конденсации в струе, описанные выше. То же можно сказать и про оптический сигнал, но только для больших расстояний. На малых расстояниях поведение оптического и рентгеновского сигнала существенно различается. Этот эффект не связан с конденсацией и будет описан выше.

Анализ результатов

Как указывалось выше, величина рентгеновского сигнала в струе конденсирующегося газа пропорциональна полной плотности смеси газ-конденсат. В таком случае отношение оптического и рентгеновского сигналов с соответствующей нормировкой, использованное для графиков на рис. 5 и 6 — это интенсивность оптического излучения в расчете на одну молекулу смеси газ-конденсат, нормированная на аналогичную величину для чистого газа. Эту величину можно назвать относительный удельный выход излучения из смеси газ-конденсат

$$\frac{W}{R} = \frac{J}{J_R} / \left(\frac{J}{J_R} \right)_0 = \frac{J}{n} / \left(\frac{J}{n} \right)_0 = \frac{J}{n\beta}, \quad (1)$$

где $\beta = (J/n)_0$ — это удельный выход излучения из газовой фазы; 0 — индекс, относящийся к газовой фазе; $n = n_g + n_{cl}$ — полная плотность смеси газ-конденсат; n_g — плотность газа; n_{cl} — количество молекул в единице объема, находящихся в кластерах.

Поведение кривых для величины W/R на соответствующих графиках может определяться следующими процессами: излучением молекул и кластеров, гашением флюоресценции при столкновениях возбужденных молекул с частицами газа и кластерами. Для анализа поведения величины W/R очень полезна количественная информация о кластерах в струе и прежде всего о доле конденсата $q = n_{cl}/n$. В данной работе ее получали из расчета процесса конденсации в струе. Из сравнения данных для доли конденсата и отношения сигналов, представленных на рис. 5 и 6, следует, что W/R действительно определяется рядом указанных процессов, ибо в противном случае при наличии одного процесса, естественно, излучения мономеров, она тождественно совпадала бы с величиной $1-q$. Из данных о доле конденсата следует также, что количество кластеров в струе относительно невелико, а основная часть вещества находится в газовой фазе.

Анализ графиков для отношения сигналов в струе конденсирующегося газа начнем с хорошо известного

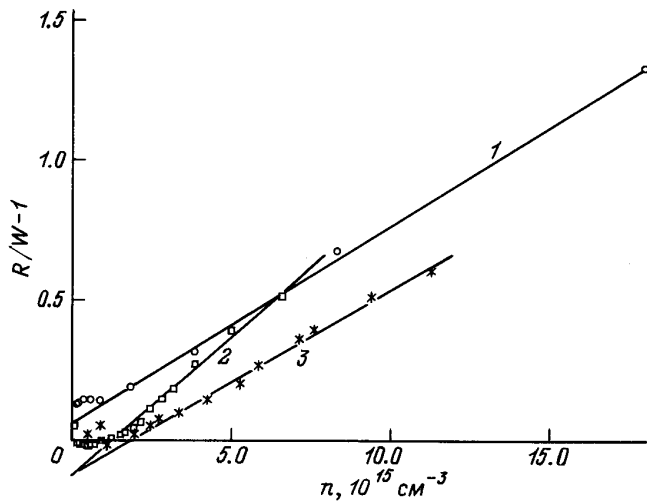


Рис. 7. Зависимость $R/W - 1$ от плотности n для струи углекислого газа. 1 — $d_* = 2.11$ мм, $T_0 = 281$ К, $P_0 = 127$ кПа, $x - \text{var}$; 2 — $d_* = 2.11$ мм, $T_0 = 297$ К, $x/d_* = 24$, $P_0 - \text{var}$; 3 — $d_* = 6.34$ мм, $T_0 = 293$ К, $x/d_* = 4.17$, $P_0 - \text{var}$.

процесса в газовой фазе — с гашения флюоресценции. Уменьшение оптического сигнала из-за гашения флюоресценции описывается формулой Штерна–Фольмера

$$I/I_0 = 1/(1 + n_g \tau K_q), \quad (2)$$

где I — измеряемый сигнал, I_0 — сигнал в отсутствие гашения, τ — время жизни возбужденного состояния, K_q — константа гашения.

Из литературы известна константа гашения состояния $\tilde{B}^2 \Sigma_u^+$ молекулярного иона CO_2 в атмосфере углекислого газа $K_q = 7.5 \cdot 10^{-10}$ см³/с для температуры газа $T_g = 298$ К [24]. В струе температура существенно ниже, поэтому был проведен специальный эксперимент по определению константы гашения при низкой температуре: в струе за звуковым соплом $d_* = 6.34$ мм на расстоянии $x/d_* = 4.17$ измерялась зависимость $R/W = f(P_0)$, $T_0 = 293$ К. В выбранных условиях гашение флюоресценции начинается раньше конденсации. На рис. 7 (кривая 3) представлен график зависимости $R/W - 1$ от n для этих измерений, который полностью аналогичен графику Штерна–Фольмера. Так как для газовой фазы в отсутствие конденсата справедливо выражение $W/R = I/I_0$, то, согласно соотношениям (1) и (2), величину n определяли с помощью рентгеновского сигнала. Время жизни τ состояния $\tilde{B}^2 \Sigma_u^+$ молекулярного иона CO_2^+ равняется 140 нс [25]. Измеренная таким образом константа гашения с учетом влияния вторичных электронов [26] составила $K_q = 5.4 \cdot 10^{-10}$ см³/с. Изоэнтропическая температура в точке измерения равнялась 39 К. Ошибка измерения составила $\approx 30\%$.

Для получения информации о процессе гашения флюоресценции в струе конденсирующегося газа, по-

видимому, надо экспериментальные данные представить в виде графика, являющегося аналогом графика Штерна–Фольмера, т. е. зависимости $R/W - 1$ от n (рис. 7). Полную плотность n вычисляли следующим образом: по P_0 находили изоэнтропическую плотность в точке измерения, затем умножали ее на относительный рентгеновский сигнал R/n_{is} . На рис. 7 приведен этот график, на нем цифрами 1 и 2 обозначены кривые, полученные из зависимостей W/R от x и от P_0 соответственно. Из рисунка видно, что кривые 1 и 2 при $n \geq 1-2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, полученной методом наименьших квадратов. Это означает, что поведение кривых для отношения оптического и рентгеновского сигналов W/R в струе конденсирующегося газа в зависимости от давления для $P_0 > 70$ кПа на рис. 5 и в зависимости от расстояния для $x < 100$ мм на рис. 6 определяется преимущественно гашением флюоресценции. Сравнение кривых 1 и 2 с графиком для газовой фазы показывает, что константы гашения в 1-м и 3-м случаях близки, во 2-м случае константа гашения несколько больше. Но заметим, что для струи конденсирующегося газа константа гашения является эффективной величиной, так как гашение флюоресценции происходит в смеси мономеры–кластеры.

Перейдем к определению излучательных свойств кластеров. Введем понятие "выход излучения из кластера α " аналогично тому, как это было сделано для смеси газ–конденсат (1),

$$\alpha = (J)_{cl}/n_{cl}\beta, \quad (3)$$

где $(J)_{cl}$ — кластерный компонент интенсивности оптического излучения смеси газ–конденсат.

Это определение имеет смысл только в условиях отсутствия гашения флюоресценции. В этом случае выражение для интенсивности оптического излучения из потока газа с кластерами с учетом введенных выше обозначений можно записать следующим образом:

$$J = \beta(n_g + \alpha n_{cl}). \quad (4)$$

Выход излучения из смеси газ–конденсат, согласно (1) и (4), будет

$$W/R = J/n\beta = 1 - q + \alpha q, \quad (5)$$

где $q = n_{cl}/n$ — доля конденсата.

Отсюда получаем окончательное выражение для выхода излучения из кластера α

$$\alpha = (W/R + q - 1)/q. \quad (6)$$

Для определения α нужно использовать экспериментальные данные, свободные от гашения флюоресценции. Для представленных выше данных (рис. 5 и 6) эти области по давлению от 12 кПа до 70 кПа и по расстоянию от 100 мм и больше.

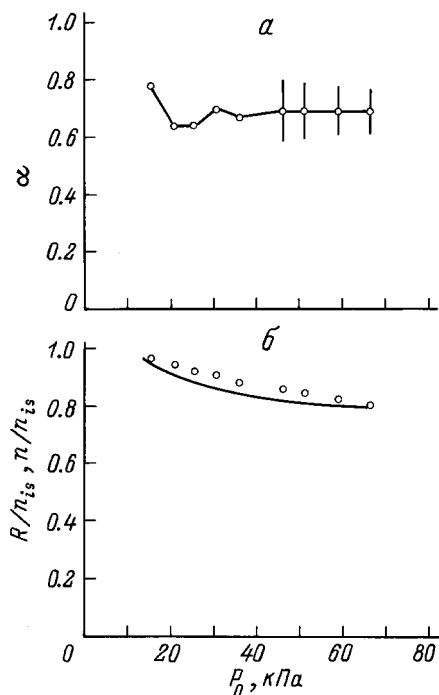


Рис. 8. Зависимости от давления торможения P_0 . а — выход излучения из кластера; б — рентгеновский сигнал R/n_{is} (кружки) и полная плотность n/n_{is} (сплошная линия, расчет); $T_0 = 297$ К, $x/d_* = 24$.

На рис. 8,а представлен график зависимости α от P_0 , полученный с помощью формулы (6). Из рисунка видно, что при меньших давлениях величина α достаточно неопределенна из-за большой ошибки, при больших давлениях выход излучения примерно постоянный и равен 0.7. Известно, что в струе конденсирующегося газа при увеличении давления торможения на фиксированном расстоянии от сопла возрастают как размер кластера, так и его температура [23,27]. Поэтому из графика зависимости α от P_0 можно сделать вывод о том, что эффективный выход излучения из кластера в струе слабо зависит от его размера. Оценка по параметрам торможения с использованием соотношения подобия и результатов электронографических измерений [28] показывает, что в этих условиях средний размер кластера изменяется в диапазоне от 4 до 120.

На рис. 9,а, приведена зависимость α от расстояния сопло-точка измерения x при постоянном давлении $P_0 = 127$ кПа. Здесь выход излучения слабо уменьшается с ростом x от 0.6 при $x = 100$ мм до 0.5 при $x = 250$ мм, ошибка измерений при этом заметно возрастает. Известно, что при постоянных параметрах торможения и увеличении расстояния больше некоторого размер кластера в струе меняется слабо, а температура или фазовое состояние могут изменяться существенно [29,30]. По-видимому, этот результат указывает на то, что выход излучения уменьшается

с понижением температуры или переходом из жидкого в твердое состояние. Оценка по параметрам торможения с использованием соотношения подобия и результатов электронографических измерений [28] показывает, что в этих условиях средний размер кластера равен 600.

Из данных, представленных на рис. 8,а и 9,а, можно сделать вывод, что кластеры CO_2 в струе конденсирующегося углекислого газа при возбуждении электронным ударом дают вклад в излучение струи на длинах волн мономеров. Причем этот вклад в расчете на одну молекулу несколько меньше, чем вклад свободных молекул.

Достоверность результатов по выходу излучения из кластера определяется значениями ошибок величин W/R и q . Но если величина W/R измеряется экспериментально и ошибка для нее известна, то доля конденсата q находится из расчета. Ошибку в определении этой величины прямо установить нельзя. Однако косвенным путем это можно сделать, сравнивая результаты рентгеновских измерений с расчетными значениями полной плотности. Доля конденсата определяет величину теплоты конденсации, выделяемой в поток, которая в свою очередь влияет на изменение газодинамических параметров, в частности на плотность. Как видно из рис. 8,б и 9,б, совпадение указанных величин удовлетворительное. Это позволяет надеяться, что доля конденсата определяется в расчете с небольшой ошибкой.

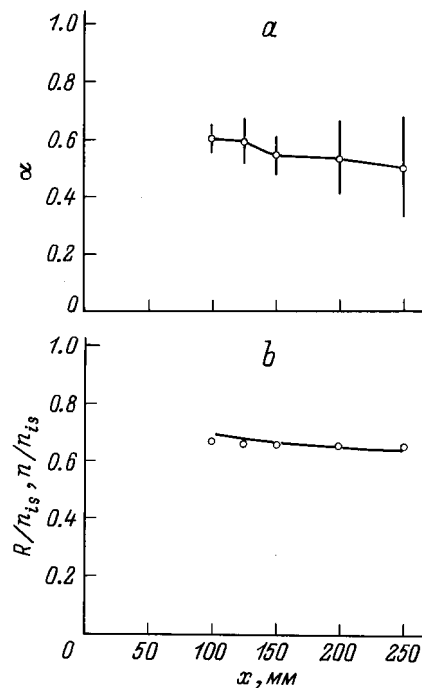


Рис. 9. Зависимости от расстояния x . а — выход излучения из кластера; б — рентгеновский сигнал R/n_{is} (кружки) и полная плотность n/n_{is} (сплошная линия, расчет); $T_0 = 281$ К, $P_0 = 127$ кПа.

Дискуссия

В упомянутых во Введении работах Э.Т. Верховцевой с сотрудниками исследовалась флюоресценция кластеров при возбуждении электронным пучком в области вакуумного ультрафиолета в струях конденсирующихся инертных газов [11–13]. Установлено, что спектр свечения существенно изменяется при вариации их размера. Авторами этих работ предложено интересное объяснение эволюций спектра, обусловленных изменением размеров кластеров. По их мнению, оно связано с поведением экситонов в кластерах. В частности, может происходить локализация этих возбуждений в узлах решетки (автолокализация экситонов). Таким образом формируются центры люминесценции атомарного и молекулярного типов.

При этом в решетке происходят энергетические и структурные изменения — автолокализованный экситон "расталкивает" соседние атомы. В кластерах небольших размеров такой возбужденный атом или молекула неизбежно вылетает (эжектирует) из них, кластер фрагментирует. Длина волны, излучаемая им, остается такой же, как в газовой фазе, а вот распределение интенсивностей в спектре будет определяться экситонным механизмом. Для твердых инертных газов аналогичное явление называется электронно-стимулированной десорбцией [31].

В кластерах больших размеров автолокализованный экситон может остаться внутри кластера. Спектры таких центров люминесценции могут быть уширены и сдвинуты по отношению к спектрам свободных атомов и молекул, особенно сильно этот эффект проявляется для заряженных кластеров [13]. Также возможна ситуация, когда возбужденная частица безызлучательно гасится внутри кластера, в этом случае кластер вообще не излучает.

В работах других авторов, посвященных исследованию электронно-индуцированной флюоресценции кластеров в струях конденсирующихся газов и кластерных пучках, так или иначе обращаются к этим механизмам для объяснения результатов [10,14–20].

В настоящей работе получены следующие экспериментальные факты, касающиеся флюоресценции кластеров CO_2 в свободной струе конденсирующегося газа при возбуждении электронным ударом. Во-первых, спектр свечения струи конденсирующегося углекислого газа не отличается от спектра свечения газовой струи в отсутствие конденсации. Этот результат аналогичен полученному в [8]. Для струи конденсирующегося азота [10] были получены такие же данные. Во-вторых, установлено, что кластеры дают вклад в излучение струи и довольно эффективно (в расчете на одну молекулу), почти так же как и свободные молекулы (рис. 8 и 9). Кроме того, из полученных результатов следует, что выход излучения из кластера в струе конденсирующегося газа слабо зависит от размера кластера, по-видимому,

более заметно от его фазового состава и, возможно, температуры.

Ранее подчеркивалось, что в данной работе исследуется излучение ван-дер-ваальсовых кластеров, а именно кластеров CO_2 . Но измерения проводились на длине волны молекулярного иона CO_2^+ и оказалось, что кластеры дают вклад в это излучение. Отсюда следует, что ван-дер-ваальсовы кластеры CO_2 после взаимодействия с электронным пучком превращаются в электронно-возбужденные кластерные ионы, которые и вносят вклад в излучение. Энергия связи мономеров в ионизированном кластере заметно больше, чем в ван-дер-ваальсовом кластере. Поэтому спектр излучения возбужденной частицы (атома, молекулы, иона), находящейся в ионизированном кластере, должен существенно измениться [13].

Это обстоятельство вместе с экспериментальными фактами позволяет сделать вывод, что в струе конденсирующегося CO_2 реализуется механизм возникновения электронно-индуцированного излучения в кластере с эжекцией возбужденной молекулы. В этом механизме молекула CO_2 ионизируется с возбуждением внутри кластера, вылетает при фрагментации из него с достаточно большой вероятностью за время, меньшее времени жизни возбужденного состояния, и затем радиационно дезактивируется. Спектр излучения при этом не отличается от спектра излучения свободных молекул, но его интенсивность определяется процессами в кластерах. Возбужденная частица, оставшаяся в кластере, по-видимому, безызлучательно гасится.

Явление эжекции возбужденного атома или молекулы из кластера при его возбуждении электронным ударом известно, например, для кластеров инертных газов [11–13]. Аналогичное явление известно и для твердых газов [31].

Однако в данном случае есть одно противоречие. Дело в том, что из кластера вылетает при фрагментации не возбужденная молекула, а возбужденный молекулярный ион, энергия связи которого с кластером может быть достаточно велика: например, энергия диссоциации димерного иона CO_2 равна 0.70 эВ [32]. Поэтому вероятность эжекции молекулярного иона из кластера даже в электронно-возбужденном состоянии может быть небольшой, а в предполагаемом механизме она, наоборот, велика.

Противоречие, по-видимому, кажущееся, так как речь идет об энергии связи для кластерного иона в основном состоянии. Известно, что при ионизации ван-дер-ваальсовых кластеров образующиеся кластерные ионы оказываются в сильно колебательно-возбужденном состоянии из-за больших различий в энергетическом и структурном состояниях исходного и конечного объектов [33]. Энергия связи мономеров в колебательно-возбужденных кластерных ионах может быть заметно меньше.

Кроме того, в ван-дер-ваальсовых кластерах сразу после ионизации идут процессы, которые могут облегчить эжекцию возбужденного молекулярного иона из кластера. Так, известно, что заряд в кластерах локализуется на димере (тримере, четырехмере) [33-36]. В частности, в кластере CO_2 локализация происходит на димере [35,36]. А для димерного иона связь с кластером заметно меньше, чем для молекулярного иона. Например, энергия диссоциации положительно заряженного тримера CO_2 на димерный ион и мономер составляет 0.23 эВ, что в три раза меньше энергии диссоциации димерного иона [32]. По-видимому, это будет способствовать увеличению вероятности эжекции димерного иона.

После эжекции возбужденный димерный ион может диссоциировать с большой степенью вероятности на возбужденный молекулярный ион и молекулу. В работе [32] показано, что димер CO_2 после ионизации электронным ударом диссоциирует на молекулярный ион и молекулу с вероятностью 91 %.

А теперь вернемся к электронно-пучковой диагностике свободных струй конденсирующегося CO_2 . На вопросы, поставленные во Введении и касающиеся электронно-индуцированной флюоресценции кластеров CO_2 , так или иначе получены ответы. Оказалось, что кластеры вносят вклад в излучение на длинах волн мономеров и достаточно эффективно, в расчете на одну молекулу выход излучения слабо зависит от размера кластера.

Значит, в струе конденсирующегося углекислого газа при измерении плотности с помощью оптической ЭПФД получается величина, промежуточная между плотностью газовой фазы и полной плотностью смеси газ-конденсат. Это связано с тем, что часть излучающих частиц, молекулярных ионов в возбужденном состоянии, возникает не в газовой фазе, а в кластерах (согласно нашим измерениям до 17%). Если ситуация с измерением плотности с помощью ЭПФД в струе конденсирующегося углекислого газа более или менее понятна и возможно определение с помощью поправок величин, имеющих физический смысл, то ситуация с измерением распределения молекул по внутренним степеням свободы, колебательным и вращательным, намного сложнее.

Как уже указывалось, часть излучающих молекул образуется не из мономеров, а из кластеров, и совершенно непонятно, чем определяются заселенности их вращательных и колебательных уровней — температурой кластеров или особенностями процесса эжекции этих молекул из них. В связи с этим надо очень осторожно подходить к интерпретации результатов измерения вращательной и колебательной температуры с помощью ЭПФД в струях конденсирующихся газов [8,10], а также, например, в кластерном пучке после отражения от поверхности [20].

Помимо измерения плотности и температуры ЭПФД в принципе позволяет измерять эффективную

константу гашения возбужденного состояния молекул в смеси газ-конденсат. Ну и конечно, ЭПФД позволяет исследовать флюоресценцию кластеров при возбуждении электронным ударом в струе, что является одним из основных результатов настоящей работы.

Выводы

В настоящей работе исследовалась флюоресценция кластеров CO_2 , возбужденная электронным ударом, в струе конденсирующегося углекислого газа. Для этого сравнивалось оптическое и рентгеновское излучение, возбужденное пучком электронов, с привлечением расчетных данных по доле конденсата.

Установлено, что кластеры CO_2 вносят вклад в излучение на длинах волн мономеров и довольно эффективно в расчете на одну молекулу, почти так же, как и в свободные молекулы. Выход излучения из кластера слабо зависит от его размера, возможно, более существенно от фазового состояния и температуры кластера.

Показано, что, по-видимому, реализуется механизм возникновения электронно-индуцированного излучения с эжекцией возбужденной молекулы из кластера при его фрагментации.

На основании полученных данных по флюоресценции кластеров CO_2 сделан вывод, что в струе конденсирующегося углекислого газа ЭПФД может использоваться для измерения плотности газа, эффективной константы гашения и не может использоваться для измерения вращательной и колебательной температуры газа по крайней мере на современном уровне знаний о процессе флюоресценции кластеров. Так же ЭПФД можно использовать для исследования излучательных свойств кластеров.

Авторы выражают благодарность П.А. Сковородко за проведение расчетов струй CO_2 с конденсацией применительно к условиям экспериментов. Данная работа выполнена при поддержке Российской межотраслевой научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры", проект № 94030.

Список литературы

- [1] Gochberg L.A. // Proc. 18th Aerospace Ground Testing Conf. AIAA-94-2635. Colorado, 1994. P. 1-43.
- [2] Butefisch K.A., Vennemann D. // Progress in Aerospace Sciences. New York: Pergamon Press, 1974. Vol. 15. P. 217-260.
- [3] Ребров А.К., Сухинин Г.И., Шарафутдинов Р.Г., Ленгран Ж.-К. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 9. С. 1832-1840.
- [4] Бочкарев А.А., Косинов В.А., Ребров А.К., Шарафутдинов Р.Г. Экспериментальные методы в динамике разреженных газов. Новосибирск, 1974. С. 98-137.

- [5] *Cattolica R.J.* // Proc. 17th Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics. 1990. Vol. 1. P. 20.
- [6] *Ziegler C.A., Bird L.L., Olson K.H.* et al. // Rev. Sci. Instr. 1964. Vol. 35. N 4. P. 450–456.
- [7] *Marrone P.V.* // UTIAS Report. N 113. 1966. P. 1–73.
- [8] *Beylich A.E.* // Phys. of Fluids. 1971. Vol. 14. N 5. P. 898–905.
- [9] *Борзенко Б.Н., Карелов Н.В., Ребров А.К., Шарафутдинов Р.Г.* // ЖПМТФ. 1976. № 5. С. 20–31.
- [10] *Карелов Н.В., Ребров А.К., Шарафутдинов Р.Г.* // ЖПМТФ. 1978. № 3. С. 3–10.
- [11] *Верховцева Э.Т., Бондаренко Е.А., Доронин Ю.С.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 63. Вып. 1. С. 39–46.
- [12] *Verkhovtseva E.T., Bondarenko E.A., Doronin Yu.S.* // Proc 17th Intern. Symp. "Rarefied Gas Dynamics". Aachen (Germany), 1990. P. 1179–1186.
- [13] *Bondarenko E.A., Verkhovtseva E.T., Doronin Yu.S., Ratner A.M.* // Chem Phys. Lett. 1991. Vol. 182. N 6. P. 637–642.
- [14] *Rebrov A.K., Sharafutdinov R.G.* // Proc. 15th Intern. Symp. "Rarefied Gas Dynamics". Grado (Italy), 1986. Vol. 2. P. 109–123.
- [15] *Belikov A.E., Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G.* // Proc. 12th Int Symp. on molecular beams. Perugia (Italy), 1989. P. 146–149.
- [16] *Беликов А.Е., Хмель С.Я.* // Изв. СО АН СССР. 1990. Сер. техн. наук. № 1. С. 84–90.
- [17] *Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G.* // Proc 15th Intern. Symp. on Molecular Beam. Berlin, 1993. P. E.8.1–E.8.4.
- [18] *Belikov A.E., Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G.* // Proc. 13th Intern. Symp. on Molecular Beams. Madrid, 1991. P. A.10.
- [19] *Vostrikov A.A., Gilyova V.P., Dubov D.Yu.* // Proc. 17th Intern. Symp. "Rarefied Gas Dynamics". Aachen (Germany), 1990. P. 1197–1204.
- [20] *Holland R.J., Xu G.O., Robertson A.* et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 12. P. 7952–7963.
- [21] *Бочкарев А.А., Великанов Е.Г., Ребров А.К.* и др. // Экспериментальные методы в динамике разреженных газов. Новосибирск, 1974. С. 6–29.
- [22] *Bueso-Sanllehi* // Phys. Rev. Vol. 60. N 2. P. 556–564.
- [23] *Горчакова Н.Г., Сковородко П.А., Ярыгин В.Н.* // ИФЖ. 1985. Т. 49. № 1. С. 5–10.
- [24] *Alderson R.J., Brocklehurst B., Downing F.A.* // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. N 9. P. 4041–4043.
- [25] *Mayer J.P., Thommen F.* // Chem. Phys. 1980. Vol. 51. N 3. P. 319–327.
- [26] *Сухинин Г.И.* Канд. дис. Новосибирск, 1984.
- [27] *Hagena O.F., Obert W.* // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. N 5. P. 1793–1802.
- [28] *Torchet G., Farges J., de Feraudy M., Raoult B.* // Ann. Phys. Fr. 1989. Vol. 14. N 1. P. 245–260.
- [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] *Coletti F., Debever J.M., Zimmerer G.* // J. Phys. Lett. 1984. Vol. 45. N 9. P. L467–L473.
- [32] *Buck U., Lauenstein Ch., Sroka R., Tolle M.* // Ztschr. Phys. D. 1988. Vol. 10. N 2/3. P. 303–309.
- [33] *Haberland H.* // Surf. Sci. 1985. Vol. 156. Pt. 1. P. 305–312.
- [34] *Haberland H., Issendorf B., Kolar T.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. N 23. P. 3290–3293.
- [35] *Haberland H.* // Physics and Chemistry of Small Clusters / Ed. P. Jena, B.K. Rao, S.N. Khanna. NATO ASI Series. Series B. Physics. 1987. Vol. 158. P. 667–673.
- [36] *Johnson M.A., Alexander M.L., Lineberger W.C.* // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 112. N 4. P. 285–290.