

02;03;12

## Времяпролетные измерения в молекулярном пучке, выделенном из струи конденсирующегося углекислого газа

© С.Я. Хмель, Р.Г. Шарафутдинов

Институт теплофизики СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

(Поступило в Редакцию 4 ноября 1996 г. В окончательной редакции 5 мая 1997 г.)

Приведены методика и результаты времяпролетных измерений численной плотности молекул с помощью электронно-флюоресцентного детектора в молекулярном пучке с кластерами, выделенном из струи конденсирующегося  $\text{CO}_2$ . Обоснована возможность регистрации с их помощью функции распределения по скоростям молекул (мономеров) в кластерном пучке. Предложен и реализован способ измерения скорости кластеров в кластерном пучке  $\text{CO}_2$ , основанный на их фрагментации при ударе о твердую поверхность. Обсуждаются области применимости этих методик, их недостатки и достоинства по сравнению с традиционными методиками. С использованием этих методов в струе конденсирующегося  $\text{CO}_2$  измерены скорость и температура газа, а также скорость кластеров.

### Введение

Времяпролетные измерения численной плотности молекул широко используются для получения данных о функции распределения по скоростям (ФРС) молекул в молекулярных пучках, в том числе газодинамических, выделяемых из свободных сверхзвуковых струй [1]. При определенных условиях [1–3] формирование молекулярного пучка из струи происходит без ее возмущения. В этом случае молекулярный пучок "несет" информацию о струе, не искаженную процессом отбора. Таким образом, осуществляя времяпролетный анализ в молекулярном пучке, можно восстановить и ФРС молекул в струе, в частности, найти гидродинамическую скорость и температуру газа.

Такого рода измерения выполняются достаточно широко в молекулярных пучках, выделяемых из однофазных струй [1], однако для струй конденсирующегося газа возникает ряд методических трудностей. Они связаны с появлением кластеров в молекулярном пучке. Первая и основная проблема — это детектирование молекул в присутствии кластеров. Традиционные методы детектирования, применяемые в молекулярных пучках (ионный датчик, масс-спектрометр), приводят к сильной фрагментации кластеров при ионизации электронным ударом. В результате трудно разделить сигналы от мономеров и кластеров и соответственно корректно провести времяпролетные измерения. По этой же причине сложно провести времяпролетные измерения для кластеров определенного размера. Вторая проблема связана с формированием молекулярного пучка из струи газа с кластерами. Если для однофазных струй построена модель формирования молекулярного пучка [2,3], то для струй конденсирующегося газа известны единичные работы [4,5], посвященные этой тематике.

Обычно в качестве детектора для времяпролетного анализа в кластерных пучках используется масс-спектрометр и измерения осуществляются на массе мономера [4,6]. Однако из-за фрагментации кластеров,

особенно ван-дер-ваальсовых, результаты измерений заметно искажаются, что отмечают и авторы этих работ [4]. Поэтому для правильного измерения ФРС молекул в кластерном пучке, выделенном из струи, используется эффект проскальзывания кластеров относительно мономеров [7,8]. В этом случае масс-спектрометр на массе мономера регистрирует бимодальный сигнал, причем пик, соответствующий меньшим временам пролета, образуется истинными мономерами, а второй пик образуется мономерами, фрагментировавшими из кластеров. Таким образом можно измерять ФРС мономерной компоненты и некую среднюю скорость кластеров. Однако такие измерения можно осуществлять только на времяпролетных системах с хорошим разрешением. В работе [8] подобным образом измерены скорости мономеров и кластеров в молекулярном пучке, выделенном из струи конденсирующегося Ar.

В настоящей работе для регистрации времяпролетных сигналов используется электронно-флюоресцентный детектор [9]. Практически это означает применение электронно-пучковой флюоресцентной диагностики [10] для измерений в молекулярном пучке. Преимущество данного метода перед другими состоит в возможности использования оптического спектрального анализа, что, например, позволяет измерять ФРС молекул, находящихся в отдельных квантовых состояниях [11], или ФРС разных молекул одинаковой массы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ) в смеси газов.

В работе [12] показано, что в молекулярном пучке достаточно большие кластеры  $\text{CO}_2$  вносят малый вклад по сравнению с мономерами в излучение молекулярного пучка возбуждения электронным ударом. Это обстоятельство является основанием для использования электронно-флюоресцентного детектора в кластерном пучке  $\text{CO}_2$ . Цель настоящей работы — получение данных о функциях распределения молекул и кластеров в струе конденсирующегося углекислого газа с помощью времяпролетных измерений в молекулярном пучке с использованием электронно-флюоресцентного детектирования.

## Эксперимент

Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности ВС-4 Института теплофизики СО РАН [13]. Использованное в данной работе оборудование схематически показано на рис. 1. Источником газа [1] служили осесимметричные звуковые сопла диаметром  $d_* = 0.95$  и  $2.11$  мм. Давление в форкамере сопла (давление торможения) изменялось в пределах 8–609 кПа, при этом температура торможения поддерживалась на уровне комнатной температуры и контролировалась с помощью термопары 2. Газ из источника расширялся в вакуумную камеру, откачиваемую бустерными насосами с производительностью 35 000 л/с и криогенным насосом 10 на жидком азоте 9 с производительностью по  $\text{CO}_2$  до 20 г/с. Это позволяло в рабочих режимах с расходом газа поддерживать давление в вакуумной камере на уровне 0.1–1 Па. В качестве рабочего газа использовался технически чистый углекислый газ без дополнительной очистки. Для времяпролетных измерений внутри рабочей камеры ВС-4 была установлена молекулярно-пучковая система. Молекулярный пучок формировался из струи с помощью скиммера 3 и коллиматора 4. Диаметр скиммера (конической диафрагмы) составлял 3.23 мм, коллиматор имел прямоугольную форму размером  $2.5 \times 9.6$  мм.

Времяпролетный анализ проводился по обычной схеме. Прерыватель 5 — вращающийся с частотой 180 Нз диск с двумя щелями “вырезал” пакеты молекул, которые после пролета определенного расстояния, называемого времяпролетной базой, регистрировались детектором.

В данной работе вместо традиционного ионизационного детектора использовался разработанный авторами электронно-флюоресцентный детектор [9]. Он состоит из электронного пучка 6 (диаметр  $\sim 1$ –2 мм, энергия электронов 5.5 кэВ и ток  $\sim 20$  мА, расстояние от места выхода пучка из электронной пушки до коллектора  $> 190$  мм), оптической системы для сбора излучения 7 и ФЭУ-39А 8. Расстояние между прерывателем и электронным пучком (времяпролетная база) равнялось 220 мм, а расстояние между скиммером и прерывателем 245 мм. ФЭУ установлено на двухкомпонентном

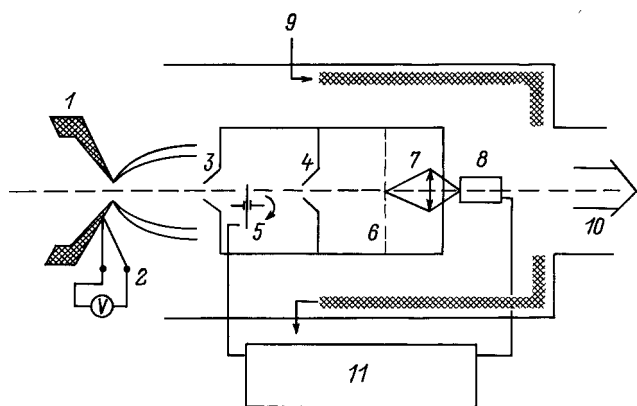


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

координатнике, что позволяло юстировать его и получать поперечные профили молекулярного пучка. Оптическая система и выбранный ФЭУ обеспечивают регистрацию излучения в области спектра 200–600 нм. Углекислый газ, активированный электронным пучком, излучает в этой области спектра на длинах волн систем полос  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ \Rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ ,  $\text{Co}_2^+ \Rightarrow \tilde{A}^2\Pi_u \Rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ ,  $\text{CO}_2^+ \Rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$  [14].

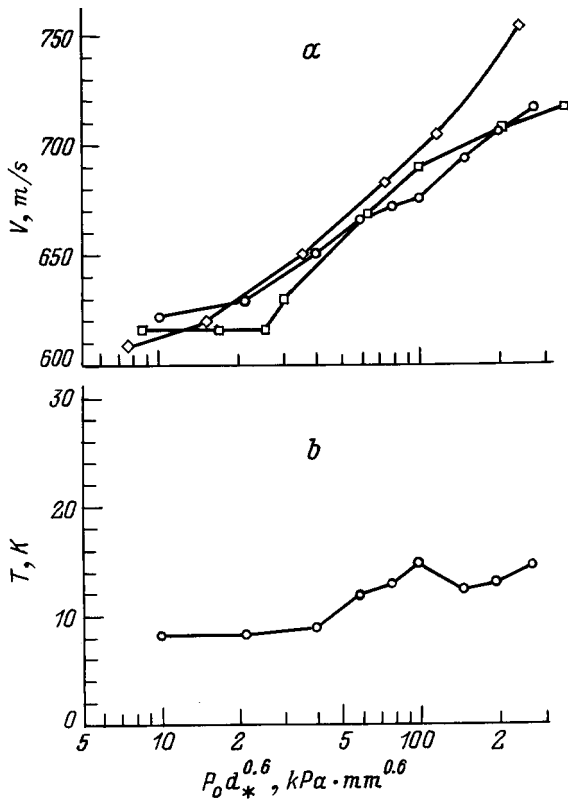
Основная трудность, возникающая при использовании электронно-флюоресцентного детектора в молекулярном пучке, — это низкий уровень полезного сигнала, обычно отношение сигнал/шум  $< 1$ . Она была преодолена с помощью системы накопления сигнала. Система накопления на базе многоканального анализатора в стандарте КАМАК, управляемого миниЭВМ “Электроника-60” 11, позволяет осуществлять накопление 1000 сигналов за полторы минуты, при этом времяпролетный сигнал разбит на 1000 временных каналов.

## Результаты

В работе [12] было показано, что при возбуждении высокоэнергетичным электронным пучком молекулярного пучка с кластерами  $\text{CO}_2$  достаточно больших размеров последние дают малый вклад в регистрируемое излучение по сравнению с мономерами. Отсюда следует, что времяпролетный сигнал, полученный с помощью электронно-флюоресцентного детектора в кластерном пучке  $\text{CO}_2$ , образуется преимущественно за счет излучения мономеров. И он может быть использован для получения ФРС молекул (мономеров) в кластерном пучке. Некоторый вклад кластеров в излучение молекулярного пучка есть, но, как было показано в [12], он мал, по крайней мере для больших кластеров. В связи с этим можно надеяться, что ошибка в полученных результатах невелика.

Для восстановления функции распределения из времяпролетного сигнала решалась обратная некорректная задача методом статистической регуляризации [15]. Эта процедура осуществлялась на ЭВМ с помощью специально созданного для этих целей пакета программ [16,17]. Аппаратную функцию получали также из времяпролетного сигнала для модельной системы с заранее известной ФРС молекул (газовая струя аргона, углекислого газа и т.д.) решением обратной некорректной задачи. Восстановленные функции распределения оказались достаточно близки к максвелловским функциям распределения молекул по скоростям. Это позволило получить из них скорость направленного движения или гидродинамическую скорость и поступательную температуру, так называемую параллельную температуру газа в струе  $\text{CO}_2$ . Ошибка определения скорости составила 2%, ошибка определения температуры 40%.

Как указывалось во Введении, процесс формирования молекулярного пучка из струи конденсирующегося газа исследовался достаточно мало. Тем не менее времяпролетные измерения должны проводиться в условиях отсутствия влияния искажающих факторов: скиммерного



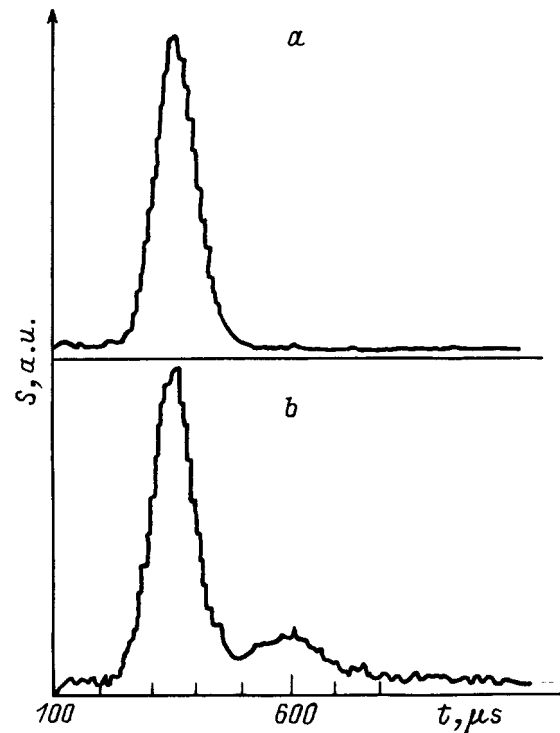
**Рис. 2.** Зависимость от величины  $P_0 d_*^{0.6}$  в струе конденсирующего углекислого газа скорости (а) и температуры (б) мономеров.  $\circ$  — настоящая работа:  $d_* = 2.11$  mm,  $\Delta T_0 = 292.5\text{--}285.5$  K,  $x = 125\text{--}490$  mm;  $\square$  — работа [6];  $d_* = 0.147$  mm,  $T_0 = 285$  K,  $x \geq 230$  mm;  $\diamond$  — работа [4];  $d_* = 0.386$  mm,  $T_0 \approx 295$  K,  $x = 386$  mm.

взаимодействия, рассеяния на фоновом газе. Поэтому авторами было выполнено исследование по определению таких условий [5] и все измерения, проведенные в рамках данной работы, осуществлялись в этих условиях. Из-за специфики нашей установки (недостаточно глубокий вакуум в рабочей камере, относительно большой диаметр скиммера) оказалось, что при получении зависимости ФРС молекул от  $P_0$  каждому значению давления должно соответствовать свое расстояние сопло–скиммер, причем чем больше давление, тем больше расстояние.

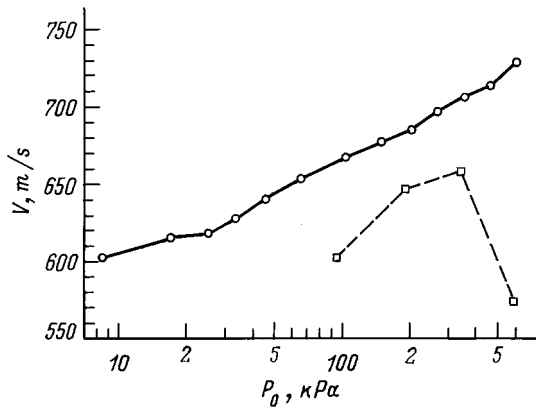
На рис. 2, а представлена зависимость скорости мономеров в струе конденсирующегося углекислого газа от величины  $P_0 d_*^{0.6}$ . Как известно, этот комплекс является параметром подобия для процесса конденсации [6], и такой выбор оси абсцисс в дальнейшем облегчит сравнение с данными других авторов. Из рисунка видно, что при увеличении давления торможения после начала конденсации скорость мономеров начинает увеличиваться и в режиме с развитой конденсацией она превышает скорость молекул в струе без конденсации на 15%. Измерения скорости молекул времяпролетным методом в струях конденсирующегося углекислого газа также были осуществлены в работах [4,6]; полученные в них результаты приведены на рис. 2, а и они качественно

согласуются с данными настоящей работы. На рис. 2, б представлена зависимость температуры мономеров от давления торможения. Температура также возрастает при увеличении давления торможения после начала конденсации. Однако ее рост достаточно мал, по-видимому, это связано с особенностями процедуры измерений. Дело в том, что с увеличением давления торможения необходимо увеличивать расстояния сопло–скиммер, чтобы избежать возмущающего влияния скиммера. Но с увеличением расстояния температура уменьшается и заметно, если только поток не “заморожен”, в то время как скорость изменяется незначительно.

В работах [12,18] было показано, что в описанной выше времяпролетной системе преграду (пластину из кварцевого стекла), установленную на небольшом расстоянии за электронным пучком, можно использовать в качестве детектора кластерного компонента молекулярного пучка. При наличии преграды на времяпролетном сигнале регистрируется второй пик. Пример приведен на рис. 3. Механизм возникновения второго пика таков: кластеры, сталкиваясь с поверхностью преграды, фрагментируются, образовавшиеся мономеры и более мелкие кластеры летят от поверхности назад, попадают в молекулярный пучок, возбуждаются и излучают, в результате времяпролетный сигнал становится бимодальным. Очевидно, что второй пик есть и в обычном молекулярном пучке, но он очень слабый (при неизменных параметрах



**Рис. 3.** Эволюция формы времяпролетного сигнала в зависимости от геометрии детектора. а — расстояние электронный пучок–линза  $z = 158$  mm; б —  $z = 158$  mm, но между электронным пучком и линзой помещена пластина из кварцевого стекла на расстоянии 37 mm;  $d_* = 0.95$  mm,  $T_0 = 285$  K,  $P_0 = 608$  kPa,  $x = 360$  mm.



**Рис. 4.** Зависимости скоростей мономеров и кластеров в струе конденсирующегося углекислого газа от давления торможения.  $\circ$  — мономеры,  $\square$  — кластеры;  $d_* = 0.95 \text{ mm}$ ,  $\Delta T_0 = 285\text{--}282 \text{ K}$ ,  $\Delta x = 65\text{--}360 \text{ mm}$ .

системы регистрации), наличие кластеров резко его усиливает.

Для измерения скорости кластеров в молекулярном пучке можно использовать следующую процедуру: сначала снимается бимодальный времяпролетный сигнал с преградой (рис. 3, *b*), затем в тех же условиях обычный времяпролетный сигнал без преграды (рис. 3, *a*), далее из первого сигнала вычитается второй и в результате получаем отраженный времяпролетный сигнал, образованный кластерами. Из этого сигнала по положению его максимума [19] можно оценить скорость кластеров. С учетом данных из [19] для времени  $T$ , соответствующего максимуму времяпролетного сигнала, можно записать следующее выражение:

$$T - t/2 = (L + l)/V + l/v + \tau, \quad (1)$$

где  $V$  — скорость кластеров;  $v$  — скорость фрагментов кластеров, отразившихся от преграды;  $L$  — времяпролетная база;  $l$  — расстояние электронный пучок–преграда;  $\tau$  — время жизни фрагментов кластеров на поверхности преграды;  $t$  — ширина аппаратной функции по основанию.

Из работы [20], в которой исследовали рассеяние кластеров  $\text{CO}_2$  на твердой поверхности в газодинамическом молекулярном пучке, известно, что кластеры с размером меньше некоторого фрагментируют преимущественно в мономеры и рассеяние носит диффузный характер, а время жизни фрагментов на поверхности  $\tau \approx 1 \mu\text{s}$ . Температура преграды комнатная, поэтому  $v = 380 \text{ m/s}$ , остальные величины ( $T, t, L, l$ ) измеряются в эксперименте. По оценкам ошибка измерения скорости составляет 5%.

Результаты измерения скорости кластеров и мономеров в зависимости от  $P_0$  приведены на рис. 4. Видно, что скорость кластеров меньше скорости мономеров на  $\approx 10\%$  и соответственно есть проскальзывание. Скорости обеих компонент растут с увеличением давления.

Эти результаты качественно согласуются с данными для струи конденсирующегося  $\text{Ar}$  [8]. Для кластеров из общей картины выпадает только одна точка при максимальном давлении торможения. По-видимому, это результат изменения характера взаимодействия кластеров с твердой поверхностью [20,21]. По данным работы [20], для кластеров  $\text{CO}_2$  при увеличении их размера (и, соответственно,  $P_0$ ) рассеяние из диффузного становится лепестковым, а скорость рассеянных компонент существенно уменьшается (примерно в 2 раза). Давление, а значит и размер кластеров, при котором на рис. 4 наблюдается аномалия в их скорости согласуется с данными работы [20] по лепестковому рассеянию. Соответственно использование уравнения (1) для определения скорости в таких условиях приводит к большой ошибке. Заметим, что представленные результаты по скоростям кластерной компоненты носят демонстративный характер в первую очередь из-за недостаточной изученности процесса взаимодействия кластеров с поверхностью. Что касается данной измерительной системы, то она может быть оптимизирована. В частности, можно уменьшить расстояние электронный пучок–преграда примерно на порядок, что позволит расширить диапазон давлений (размеров кластеров) при измерении скорости и уменьшит ошибку.

## Дискуссия

В описанном выше методе измерения ФРС мономеров в кластерном пучке  $\text{CO}_2$  есть одна неопределенность. Мы считаем на основании работы [12], что вклад в излучение молекулярного пучка в основном вносят мономеры, кластеры больших размеров практически не излучают. Но, кроме того, известно, что интенсивность излучения в расчете на молекулу кластера уменьшается с увеличением его размера [12]. Это означает, что в принципе кластеры малых размеров (димеры, тримеры и т.д.) могут излучать эффективно и соответственно вносить вклад во времяпролетный сигнал наравне с мономерами.

Однако малые по размеру кластеры в отличие от больших незначительно проскальзывают относительно мономеров; кроме того, в реальных условиях их, как правило, немного по отношению к общему количеству вещества. Действительно, молекулярный пучок, сформированный из струи с развитым процессом конденсации (доля конденсата  $\approx 20\text{--}30\%$ , большой средний размер кластеров), состоит практически из одних кластеров из-за обогащения пучка вследствие разного теплового разлета мономеров и кластеров. Если же в струе только начинается процесс конденсации (доля конденсата  $\approx 1\%$ , малый средний размер кластеров), то в молекулярном пучке кластеров немного, так как их значительно мало и относительно слабо обогащение. По указанным причинам кластеры малых размеров не должны вносить заметных искажений в результаты измерений ФРС молекул в кластерном пучке.

Этот метод измерения ФРС может применяться не только для  $\text{CO}_2$ , но и для любого вещества, у которого кластеры не излучают или излучают неэффективно на длинах волн мономеров.

В предложенном способе измерения скорости кластеров в пучке результат измерений — гидродинамическая скорость, усредненная по функции распределения кластеров по размерам. Этот способ может применяться для ван-дер-ваальсовых и любых других слабосвязанных кластеров. Альтернативная методика, использующая масс-спектрометр, не имеет такого ограничения, однако результат измерений аналогичен предыдущему [8], так как в обоих случаях эксплуатируется одно и то же явление — фрагментация кластеров, но в первом случае при столкновении с твердой поверхностью, а во втором — при ионизации электронным ударом.

Заметим, что еще одна возможность для измерения скорости кластеров с помощью электронно-флюоресцентного детектора в молекулярном пучке — это непосредственная регистрация кластерного время-пролетного сигнала. Но она может быть реализована только для кластеров, которые эффективно излучают при возбуждении электронным ударом, причем спектр их излучения отличается от спектра излучения мономеров.

В данной работе апробированы новые методы измерения ФРС мономеров и скорости кластеров в кластерном пучке. Их потенциальное и принципиальное преимущество заключается в возможности использования оптического спектрального анализа вплоть до таких тонких измерений, как получение ФРС молекул в отдельных квантовых состояниях.

## Выводы

В настоящей работе обоснован и реализован метод измерения ФРС мономеров (молекул) в кластерных пучках  $\text{CO}_2$  с помощью времяпролетного анализа с использованием электронно-флюоресцентного детектора. Предложен и реализован способ измерения скорости кластеров в кластерном пучке  $\text{CO}_2$ . Эти методики измерений могут существенно дополнять традиционные методы с использованием масс-спектрометра, так как первые в отличие от вторых позволяют применять оптический спектральный анализ. С использованием указанных методов в струе конденсирующегося  $\text{CO}_2$  измерены скорость и температура молекул, а также скорость кластеров. Полученные результаты качественно согласуются с литературными данными.

Авторы выражают благодарность П.А. Сковородко за внимание к работе и плодотворные дискуссии, а также С.В. Поросевой за создание пакета программ для обработки времяпролетных сигналов и помощь в обработке результатов экспериментов.

## Список литературы

- [1] Atomic and molecular beam methods / Ed. G.Scoles. New York; Oxford: Oxford University Press, 1988. Vol. 1. 721 p.
- [2] *Андерсон Дж., Андерс Р., Фен Дж.* // Исследования с молекулярными пучками. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. С. 299–345.
- [3] *Зарвин А.Е., Шарафутдинов Р.Г.* // ЖПМТФ. 1979. № 6. С. 107–115.
- [4] *Bailey A.B., Dawbarn R., Busby M.R.* // AIAA J. 1976. Vol. 14. N 2. P. 91–92.
- [5] *Belikov A.E., Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G.* // Rarefied Gas Dynamics. Proc. 17<sup>th</sup> Intern. Symp. Aachen (Germany), 1990. P. 1220–1226.
- [6] *Golomb D., Good R.E., Bailey A.B.* et al. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. N 9. P. 3844–3852.
- [7] *Becker E.W., Bier K., Henkes W.* // Ztschr. Phys. 1956. Bd. 146. H. 3. S. 333–338.
- [8] *Covellier J., Binet A.* // Rev. Phys. Appl. 1988. Vol. 23. N 1. P. 91–96.
- [9] *Беликов А.Е., Воронель Е.С., Томсонс Я.Я.* и др. // ЖПМТФ. 1986. № 2. С. 18–24.
- [10] *Gochberg L.A.* // Proc. of 18<sup>th</sup> Aerospace Ground Testing Conf. Colorado, 1994. AIAA-94-2635. P. 1–43.
- [11] *Беликов А.Е., Хмель С.Я., Шарафутдинов Р.Г.* // Течение разреженного газа с неравновесными физико-химическими процессами. Тр. 8 Всесоюз. конф. по динамике разреженных газов. М., 1985. С. 116–120.
- [12] *Хмель С.Я., Шарафутдинов Р.Г.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 7. С. 63.
- [13] *Бочкарев А.А., Великанов Е.Г., Ребров А.К.* и др. // Экспериментальные методы в динамике разреженных газов. Новосибирск, 1974. С. 6–29.
- [14] *Бочкарев А.А., Косинов В.А., Ребров А.К., Шарафутдинов Р.Г.* // Там же. С. 98–137.
- [15] *Воскобойников Ю.Е., Преображенский Н.Г., Седельников А.И.* Математическая обработка эксперимента в молекулярной газовой динамике. Новосибирск: Наука, 1984. 239 с.
- [16] *Поросева С.В.* // 4 Всесоюз. конф. молодых исследователей "Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики". Тез. докл. Новосибирск, 1991. С. 59–60.
- [17] *Поросева С.В.* // Всесоюз. конф. "Условно-корректные задачи математической физики и анализа". Тез. докл. Новосибирск, 1992. С. 114–116.
- [18] *Belidov A.E., Khmel' S.Ya., Sharafutdinov R.G.* // 13<sup>th</sup> Intern. Symp. on Molecular Beams. Book of abstracts. El Escorial. Madrid, 1991. P. A.10.
- [19] *Янг.* // Приборы для научн. исследований. 1973. № 6. С. 45–50.
- [20] *Востриков А.А., Миронов С.Г., Семячкин Б.Е.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 6. С. 1164–1169.
- [21] *Holland R.J., Xu G.O., Robertson A.* et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 12. P. 7952–7963.