

50. Анискин В.М., Маслов А.А., Миронов С.Г., Цырюльников И.С.1,2, Тимофеев И.В. Экспериментальное исследование структуры сверхзвуковых плоских недорасширенных микроструй // Письма в журнал технической физики. 2015, т. 41 (10), с. 97-103.
51. Герасимов Ю.И., Ярыгин В.Н. Истечение струй идеального и реальных газов из осесимметричных сопел. Вопросы подобия. 1. Истечение струй в вакуум // Физико-химическая кинетика в газовой динамике: электронный журнал. 2012, т.13 (1), с. 1-22. [www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-07-13-001.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-07-13-001.pdf).
52. Герасимов Ю.И., Ярыгин В.Н. Истечение струй идеального и реальных газов из осесимметричных сопел. Вопросы подобия. 2. Истечение в затопленное пространство // Физико-химическая кинетика в газовой динамике: электронный журнал. 2012, т. 13 (2), с. 1-26. [www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-11-22-001.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2012-11-22-001.pdf).

## Деструктивная ионизация малых кластеров азота в сверхзвуковом разреженном потоке

С.Т. Чиненов, А.Е. Зарвин, В.В. Каляда, А.С. Яскин  
Новосибирск, Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2  
e-mail: [s.chinenov@g.nsu.ru](mailto:s.chinenov@g.nsu.ru)

*Исследована фрагментация кластеров аргона электронным ударом. Кластеры формировались при истечении газа через сверхзвуковое сопло в вакуум. Продукты ионизации регистрировались масс-спектрометром Hiden EPIC-1000. Получены масс-спектры ионизированных кластеров, зависящие от среднего размера нейтральных частиц. Обнаружены особенности функций распределения ионов по размерам.*

*Destructive ionization of small nitrogen clusters in supersonic rarefied flow. S.T. Chinenov, A.E. Zarvin, V.V. Kalyada, A.S. Yaskin. The fragmentation of argon clusters by electron impact was investigated. Clusters were formed in free jet when the gas flowed through a supersonic nozzle into the vacuum. The decomposition products were recorded by the mass-spectrometer Hiden EPIC-1000. Mass-spectra of ionized clusters having a dependence on the average size of neutral particles were obtained. Features of ion distribution functions by sizes were noticed.*

### Введение

Кластером принято считать образование из атомов или молекул, имеющее нелинейную зависимость свойств от числа составляющих частиц. Одной из особенностей газовых кластеров является их интенсивная фрагментация при ионизации. Это связано с большой разницей в природе удержания частиц в нейтральных, осуществляемого за счет сил Ван-дер-Ваальса с малой энергией взаимодействия на больших расстояниях, и ионизированных кластерах, представляющих собой систему, далекую от равновесной, имеющую большую потенциальную энергию, способствующую к фрагментации[1].

Одним из наиболее распространенных способов ионизации сверхзвуковой кластерной струи является использование электронного пучка. В работе [2] установлено, что с увеличением размера кластера увеличивается вероятность его фрагментации вследствие электронного удара. Этот факт расходится с распространенным мнением о том, что развал кластеров должен уменьшаться с увеличением размера кластеров, поскольку с ростом частицы увеличивается количество доступных степеней свободы, следовательно, можно проще ассимилировать добавочную энергию внутри частицы. Также в этой работе были получены зависимости развала кластеров инертных газов от энергии налетающих электронов, которые авторы сравнили с моделью проникновения заряженной частицы в твердое тело, т.е. наличием максимума с дальнейшим уменьшением фрагментации при росте энергии электронов. Эти и другие работы были сосредоточены на изучении формирования кластеров благородных газов разного размера при расширении свободной струи. Для исследования кластеры сначала ионизируются либо

электронным, либо фотонным ударом, затем полученный спектр заряженных кластеров измеряется масс-спектрометром. Однако ионизация нейтрального потока в масс-спектрометре существенно искажает начальный состав кластированного потока. В настоящее время широко признано, что на спектр ионизированных кластеров в значительной степени влияет релаксация положительного молекулярного иона внутри кластера. Молекулярный ион образуется за счет локализации положительной дырки, созданной ионизацией кластера [3,4]. При этом малые кластеры с большой вероятностью фрагментируют до димеров или мономеров [5].

Целью настоящей работы являлось исследование фрагментации кластеров молекулярного азота, расширяющегося из сверхзвукового сопла в разреженную среду в условиях кластерообразования в сверхзвуковом потоке. Использовались два варианта ионизации кластеров для масс-спектрометрии: собственным ионизационным блоком квадрупольного масс-спектрометра и ионизацией непосредственно сверхзвуковой струи высоковольтным (10кВ) электронным пучком с транспортом слабоионизованного потока на входную коллимирующую диафрагму масс-спектрометра с отключенным собственным блоком ионизации.

### Экспериментальное оборудование и методика измерений

Работа выполнена на экспериментальном комплексе ЛЭМПУС-2 [6]. Регистрация потоков осуществлялась квадрупольным масс-спектрометром HidenEPIC 1000 с диапазоном от 1 до 1000 а.е.м. Внешним ионизатором служил источник электронов с полым катодом.

Функциональная схема экспериментов приведена на рис. 1. Формирование кластеров осуществлялось за счет адиабатического расширения газа из форкамеры (4) через сверхзвуковое сопло ( $d^* = 0,21$  мм,  $D_a = 3,5$  мм,  $L = 17,5$  мм – диаметры критического и выходного сечений, длина сопла, соответственно) в камеру расширения (1), далее с помощью скиммера (5) вырезается молекулярный пучок, который через коллимирующую диафрагму (6) достигал масс-спектрометра (7). Внутренний и наружный углы скиммера составляли  $40^\circ$  и  $50^\circ$ , соответственно. Диаметр отверстия коллимирующей диафрагмы 3 мм. Сверхзвуковая струя азота (8) пересекалась высоковольтным (10 кВ) электронным лучом (9), сфокусированным в узкий шнур диаметром около 1,2 мм на ось струи. Расстояние между скиммером и электронным лучом фиксировано и составило 24 мм. Форкамера с соплом закреплена на трёхкомпонентном координатном устройстве и могла перемещаться относительно неподвижного скиммера и электронного луча. В настоящей работе расстояние между соплом и лучом было зафиксировано и составило 45 мм. При указанных параметрах размер струи составлял около 100 мм. Следовательно, ионизация струи происходила примерно на половине длины первой бочки, т.е. в условиях, когда процесс кластерообразования практически завершился, в то время как проникновением фонового газ на ось струи можно было пренебречь [7]. Давление в послескиммерной секции варьировалось в пределах от 1 до 10 мПа, в секции детектора – от 0,01 до 0,1 мПа, поэтому процессами рассеяния частиц в этих секциях на остаточном газ можно было пренебречь, а фоновая компонента в сигналах масс-спектрометра не превышала 0,01% от полезного сигнала.

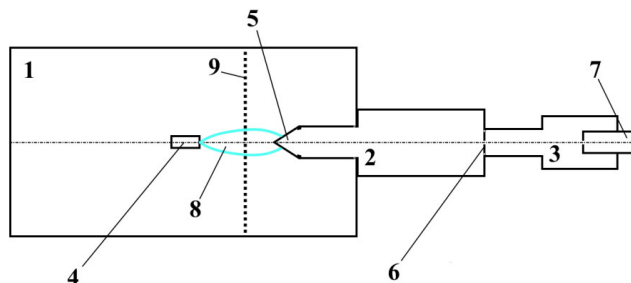


Рис. 1. Схема экспериментов. 1,2,3 – секции расширения, послескиммерная и детекторная, соответственно; 4 – форкамера сопла; 5 – скиммер; 6 – коллимирующая диафрагма; 7 – масс-спектрометр; 8 – истекающая струя газа; 9 – электронный пучок

Давление в форкамере сопла 0,1 – 0,6 МПа, в камере расширения 0,1 – 10 Па, в послескimmerной секции 1 – 10 мПа, в детекторной секции 10 – 100 мкПа.

Регистрировались обзорные масс-спектры нейтрального сверхзвукового потока при включенном собственном блоке ионизации масс-спектрометра с энергией электронов 70 эВ, а также ионы, достигающие масс-спектрометра после ионизации сверхзвуковой струи электронным лучом с энергией 10 кэВ при выключенном собственном ионизационном блоке масс-спектрометра. Эксперименты проводились при вариации расстояния сопло – электронный пучок на нескольких давлениях в форкамере сопла, т.е. при разном среднем значении размера кластеров.

Предварительно был выполнен цикл методических экспериментов по оптимизации транспорта слабоионизованной плазмы из сверхзвуковой струи до входной апертуры масс-спектрометра, найдены и использованы оптимальные потенциалы на скиммере, коллиматоре и входном отверстии масс-спектрометра.

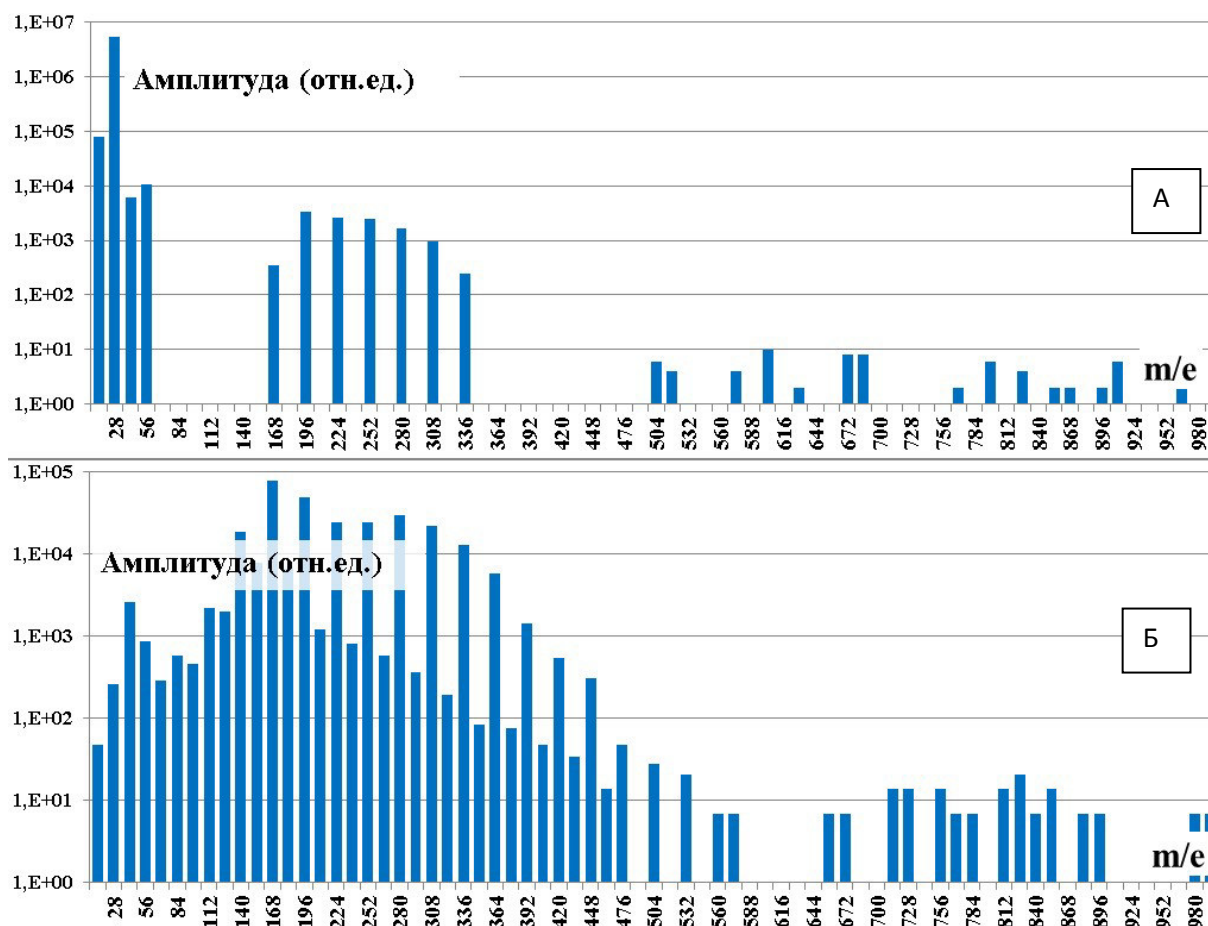
#### **Анализ экспериментальных данных**

Пример результата сравнения обзорных масс-спектров в сверхзвуковом потоке при давлении в форкамере сопла (давлении торможения) 0,4 МПа и температуре торможения 297 К приведен на рис. 2: А – с ионизацией в масс-спектрометре; Б – с ионизацией в струе.

Из сравнения спектров видно принципиальное различие двух вариантов измерений. Амплитудные значения масс ионов ( $m/e$ ) на уровне  $10^1$  относительных единиц носят флуктуационный характер и не могут рассматриваться как достоверные в обоих случаях измерений. При ионизации в масс-спектрометре пик мономера азота  $N_2^+$  ( $m/e = 28$ ) почти на три порядка величины превосходит пик димера  $(N_2)_2^+$  ( $m/e = 56$ ) и еще на 1 – 2 порядка – группу гексамеров – додекамеров ( $m/e$  от 168 до 336 а.е.м.). Таким образом, традиционная масс-спектрометрия, несмотря на значительный диапазон чувствительности, превышающий 6 порядков величины по амплитуде сигналов, показывает преобладающее наличие мономеров при незначительном присутствии димеров, а также очень слабые сигналы других олигомеров. Массовые пики больших кластеров недостоверны, хотя среднее значение числа молекул азота в кластере (средний размер кластеров,  $N_{cl}$ ), согласно оценкам по формулам О.Хагены [8], в данном режиме должно составлять не менее 25.

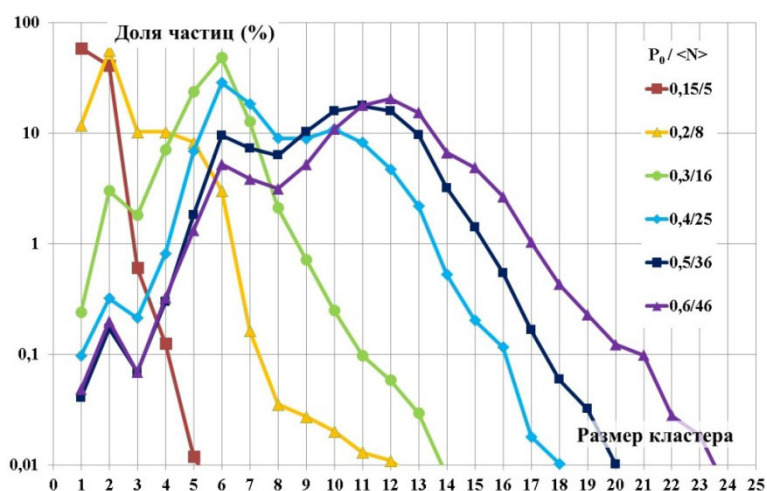
Иной результат дают измерения амплитуд ионов, дошедших до детектора масс-спектрометра (с отключенным блоком ионизации) из сверхзвуковой струи после ионизации электронным лучом в камере расширения. Амплитуды кластеров гексамеров – ундекамеров более чем на 2 порядка превышают амплитуду мономеров и почти на 2 порядка – амплитуду димеров. Обращают на себя внимание аномально большие амплитуды пиков  $(N_2)_mN^+$ , где  $m$  – целые числа, в особенности – при значениях  $m$  от 1 до 6. Надёжно регистрируются спадающие по амплитуде значения массовых пиков вплоть до 20 (эйкосимеров). Однако и в этом варианте измерений регистрация пиков масс порядка 25 (пентакосамеров) не представляется достоверной. Качественно аналогичные результаты получены и при других газодинамических параметрах струй.

Можно предположить несколько причин столь существенного отличия в двух вариантах измерений. Естественно обращает на себя внимание различие в наших экспериментах энергии ионизирующих электронов. Как показали измерения других авторов (например, [2,9]), с ростом энергии электронов вероятность деструкции кластеров уменьшается. Возможна дополнительная ионизация кластеров вследствие особенностей конструкции детекторов квадрупольных масс-спектрометров. Хорошо известно, что многократно ионизованные кластеры распадаются преимущественно на мономеры. Входная апертура использованного нами масс-спектрометра Hiden EPIC 1000 в 1,5 раза превышает размер выходного отверстия, что при недостаточной фокусировке пучка частиц может привести к торможению и испарению нейтральных кластеров внутри детектора масс-спектрометра с последующей ионизацией мономеров. Эту особенность масс-спектрометров авторы обнаружили ранее при использовании отечественного квадрупольного масс-спектрометра МС-7303 и использовали в импульсных режимах измерений [10].



*Рис. 2 (А,Б). Масс-спектры кластеров аргона, ионизированных электронами с энергиями 70 эВ и 10 кэВ, соответственно.*

Результаты измерений функции распределения ионизированных кластеров по размерам при различных давлениях в форкамере сопла( $P_0$ ), от 0,15 до 0,6 МПа, приведены на рис. 3. Здесь же приведены значения средних размеров кластеров ( $\langle N \rangle$ ), оцененные по формулам О.Хагены для соответствующих давлений  $P_0$ .



*Рис. 3. Процентное содержание кластеров азота, ионизированных в камере расширения, при различных  $P_0$  и  $\langle N \rangle$ .*

Как и в измерениях в аргоне [1], кластеры молекулярного азота со средним размером, равным 5, с вероятностью около 99% распадаются на мономеры и димеры. При среднем

размере кластеров, равном 8, с вероятностью 56% распадаются на димеры, и с вероятностью от 12 до 10% - на мономеры, тримеры и тетрамеры, соответственно. При среднем размере кластеров, равном 16, основной пик регистрируемых ионов – гексамер (48%). Присутствуют также пики пентамеров (24%), гептамеров (13%) при незначительной доле других кластерных ионов. При этом доля ионов димеров составляет не более 3%, а мономеров – пренебрежительно мала.

При дальнейшем росте среднего размера кластеров приведенная тенденция сохраняется. Обращает на себя внимание устойчивый максимум ионов гексамеров, хотя при среднем размере кластеров 36 и 46 обнаруживается новый регистрируемый максимум - с размером 12 частиц (додекамеры) в кластерном ионе. Сигнал ионов димеров также везде значительно больше сигнала мономеров и тримеров, что подтверждает выводы модели, предложенной Хаберлэндом [3] и экспериментально подтвержденной для кластеров аргона в ряде работ [3,5] о предпочтении димера в качестве основного продукта процессов фрагментации более крупных кластеров.

Таким образом, ионизация малых кластеров непосредственно в сверхзвуковом потоке с последующим транспортом ионов на входную апертуру масс-спектрометра обеспечивает получение достоверной информации о деструктивной ионизации кластеров.

### **Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Программе развития конкурентоспособности "5-100" и договора № Ф-340-16.

### **Литература**

1. D. Bonhommeau, N. Halberstadt, A. Viel Fragmentation dynamics of argon clusters ( $\text{Ar}(n)$ ,  $n = 2$  to 11) following electron-impact ionization: modeling and comparison with experiment // *The Journal of Chemical Physics*. May 2006, v. 124, issue 18, 184505.
2. U. Buck, S. Schutte. Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact // *International Journal of Mass Spectrometry*. October 2002, v. 220, issue 2, pp. 183–192.
3. P. J. M. van der Burgt and J. W. McConkey. Detection of neutral metastable fragments from electron-impact on argon clusters // *The Journal of Chemical Physics*. 1995, v. 102, issue 21, 8414.
4. H. Haberland. A model for the processes happening in a rare-gas cluster after ionization // *Surface Science*. 3 June 1985, v. 156, part 1, pp. 305-312.
5. U. Buck and H. Meyer. Electron bombardment fragmentation of Ar van der Waals clusters by scattering Analysis // *The Journal of Chemical Physics*. 1986, v. 84, issue 9, 4854
6. A.E.Zarvin., V.V.Kalyada, V.Zh.Madirbaev, N.G.Korobeishchikov, M.D.Khodakov, A.S.Yaskin, V.E.Khudozhnikov, S.F. Gimelshein. Condensable Supersonic Jet Facility for Analyses of Transient Low-Temperature Gas Kinetics and Plasma Chemistry of Hydrocarbons // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017, v. 45, issue 5, pp. 819-827.
7. Н.И. Кисляков, А.К. Ребров, Р.Г. Шарафутдинов. Диффузионные процессы в зоне смешения сверхзвуковой струи низкой плотности // *Журнал прикладной механики и технической физики*, 1973, № 1, с. 121-127.
8. O.F. Hagena. Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows // *Surface Science*. May 1981, v. 106, issues 1–3, pp. 101-116.
9. P. Zhang, X. Ma, et al. An experimental investigation of the dissociative ionization process of argon cluster ions induced by electron impact // *IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series*. 2014, v. 488, section 5, 052032.
10. А.Е.Зарвин, Н.Г.Коробейщиков, В.Ж.Мадирбаев, Р.Г.Шарафутдинов. Влияние конденсации на параметры импульсных сверхзвуковых потоков // *Письма в Журнал технической физики*, 2000, т. 26, вып. 22, с. 21-25.