

УДК 544.277.6, 544.277.4, 533.6.011.8, 539.198
DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-1-80-94

Н. Г. Коробейщиков, М. А. Роевко, И. В. Николаев

*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

korobei@ci.nsu.ru

ДИАГНОСТИКА ПОТОКОВ ГАЗОВЫХ КЛАСТЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ПОПЕРЕЧНЫХ ПРОФИЛЕЙ ИНТЕНСИВНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА *

Описан оригинальный экспериментальный метод диагностики кластеров в молекулярных пучках, сформированных из сверхзвуковых газовых струй. Метод основан на измерении поперечного профиля массовой интенсивности пучка на заданном расстоянии за скиммером и позволяет определить основные параметры: средний размер кластеров, соотношение мономеров и кластеров, плотность потока кластеров. Описанный метод можно применять для диагностики кластерных пучков любых чистых газов, при этом не требуется создания специальных моделей или определения эмпирических констант. Благодаря высокой интенсивности кластерных пучков для измерений не требуется сложное высокочувствительное оборудование. С помощью данного метода были определены средние размеры кластеров Ag в диапазоне от 50 до 2000 молекул на кластер. Достоверность полученных значений средних размеров кластеров подтверждается сравнением с результатами других авторов, полученными с помощью разных экспериментальных методов с использованием параметра подобия течений с конденсацией (параметра Хагены) G^* . Проведен анализ физических ограничений описываемого метода.

Ключевые слова: газовый кластер, поперечный профиль кластерного пучка, скоростное отношение, средний размер кластеров.

Введение

В настоящее время газоструйные кластерные пучки представляют большой интерес не только для фундаментальных исследований, но и для различных технологических приложений. Примерами прикладных задач могут служить генерация излучения на оптических и рентгеновских гармониках при интенсивном лазерном облучении [1; 2], формирование ускоренных ионно-кластерных пучков (gas cluster ion beam, GCIB) для диагностики поверхности (secondary ion mass spectrometry, SIMS, или X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) [3–5], модификация поверхности материалов газов (сверхгладкая полировка, приповерхностная имплантация) [6–8] и др.

Сложность процесса формирования газовых кластеров в условиях неравновесной конденсации в сверхзвуковом потоке, особенно за профилированными соплами, не позволяет определить основные параметры кластерного потока полностью аналитически. Численное моделирование потоков с конденсацией возможно лишь в ограниченных условиях. Известные эмпирические зависимости опреде-

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-01-00512) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 11.1402.2017). Экспериментальные результаты были получены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Прикладная физика» Новосибирского государственного университета.

лены опытным путем только для некоторых газов. Все это стимулирует развитие экспериментальных методов диагностики кластерных потоков.

Для описания газовых потоков с кластерами О. Хагена предложил закон подобия, основанный на принципе «соответствующих струй» [9; 10], согласно которому зависимость среднего размера кластеров N имеет следующий вид:

$$N = b \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^a. \quad (1)$$

Здесь Γ^* – безразмерный параметр подобия конденсации (параметр Хагены), который является функцией параметров газа в источнике (давление P_0 и температура T_0), формы сопла (через эквивалентный диаметр сопла d_{eq}). Параметры a и b для уравнения (1) определяются путем обобщения экспериментальных данных, при этом они различаются не только для различных газов, но и для различных диапазонов параметра Γ^* . Для осесимметричного течения Γ^* имеет следующий вид:

$$\Gamma^* = k P_0 d_{eq}^q T_0^{-q \frac{f-2}{4} - \frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

Здесь k и q – константы, зависящие от вида газа [11–13], f – число активных степеней свободы молекулы, γ – отношение удельных теплоемкостей, давление выражается в миллибарах, диаметр сопла – в микрометрах. Установлено, что для одноатомного аргона $k = 1650$, $q = 0,85$, тогда получаем известную формулу:

$$\Gamma^* = 1650 P_0 d_{eq}^{0,85} T_0^{-2,29}.$$

Концепция эквивалентного сопла [9; 14] позволяет сравнивать конденсирующиеся потоки из сопел с различной геометрией. Для звуковых сопел эквивалентный диаметр равен диаметру критического сечения d_* , для конических сверхзвуковых сопел используют следующую зависимость:

$$d_{eq} = c(\gamma) d_* / \tan \alpha,$$

где α – полуугол расходящейся части сопла, константа c зависит от γ и симметрии пото-

ка, для осесимметричного истечения аргона $c(\gamma) = 0,736$.

Ключевыми параметрами для описания кластерных потоков являются средний размер и численная плотность кластеров. Известные экспериментальные методы диагностики газоструйных кластерных потоков позволяют определять только один из указанных параметров. Поэтому для более полного описания обычно используют комбинацию взаимодополняющих методов, чаще всего оптических: Рэлеевское и Рамановское рассеяние [15; 16], Рэлеевское рассеяние и интерферометрия [17], рассеяние и поглощение лазерного излучения [18]. При этом малые абсолютные значения сечений рассеяния и локальной плотности кластеров вынуждают использовать в этих экспериментальных методах комплекс высокочувствительного оборудования.

Ранее нами была показана возможность определения среднего размера газовых кластеров путем измерения поперечного профиля интенсивности (распределение интенсивности в плоскости, перпендикулярной оси потока) кластерного пучка за скиммером [19; 20]. В данной работе описаны физические основы данного метода, а также показана возможность определять из полученных данных плотность потока кластеров. Отдельное внимание уделено обсуждению используемых предположений и физических ограничений описываемого метода.

Основные принципы метода

Основные принципы описываемого метода проиллюстрированы на рис. 1. Как известно, в отсутствие влияния фонового газа в дальнем поле течения аксиально-симметричной сверхзвуковой струи радиальные линии тока исходят из виртуального точечного источника [14]. В случае истечения конденсирующегося газа из конического сопла радиальное расширение происходит в малом телесном угле, определяемом конусом сопла и пограничным слоем на его стенке, а виртуальный источник располагается в области нуклеации [21]. Из сверхзвуковой струи кластерный пучок выделяется с помощью скиммера с минимальным возмущающим эффектом. Переход к свободномолекулярному расширению может происходить сверху по течению (число Кнудсена

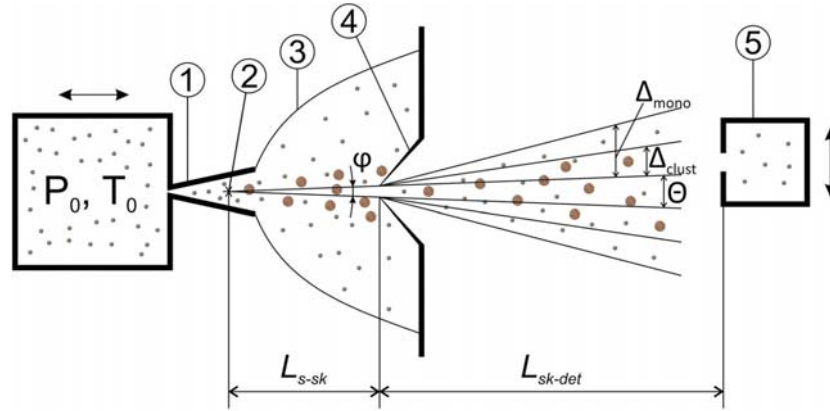


Рис. 1. Принципиальная схема рассматриваемого метода:
1 – коническое сопло; 2 – виртуальный точечный источник; 3 – сверхзвуковая струя;
4 – скиммер; 5 – датчик интенсивности

на скиммере $\text{Kn}_{\text{sk}} \geq 1$) либо снизу ($\text{Kn}_{\text{sk}} \leq 1$) от входа скиммера.

На большом расстоянии вниз по течению от скиммера (расстояние скиммер – детектор $L_{\text{sk-det}}/d_{\text{sk}} \gg 1$) плотность газа вдоль оси молекулярного пучка $n(x)$ уменьшается как результат уширения пучка (увеличения его диаметра). Уширение пучка Δ определяется поперечным скоростным отношением $S_{\perp}$ следующим образом: $\Delta = L/S_{\perp}$. Здесь

$$S_{\perp} = \left(\frac{mU^2}{2k_B T_{\perp}} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где U – гидродинамическая скорость потока, m – масса частиц, k_B – константа Больцмана, $T_{\perp}$ – перпендикулярная компонента температуры. Учитывая радиальность потока на входе скиммера, диаметр молекулярного пучка d_{beam} на расстоянии $L_{\text{sk-det}}$ является суммой геометрической ширины луча Θ , определяемой углом ϕ и уширением пучка Δ :

$$d_{\text{beam}} = \Theta + 2\Delta \approx \phi(L_{\text{s-sk}} + L_{\text{sk-det}}) + 2L_{\text{sk-det}}/S_{\perp},$$

где $L_{\text{s-sk}}$ – расстояние от точечного источника до скиммера.

Известно, что в молекулярном пучке частиц различной массы наблюдается эффект Маховской фокусировки, приводящий к концентрации на оси пучка тяжелых частиц [22]. Обычно на входе скиммера массовая

доля конденсата не превышает 30 % [23]. В молекулярном пучке, сформированном из сверхзвуковой струи конденсирующихся газов, одновременно присутствуют как мономеры, так и кластеры различных размеров. В условиях свободномолекулярного расширения мономеры и кластеры образуют независимые компоненты поперечного профиля, которые можно охарактеризовать максимальной интенсивностью и полушириной (см. далее). Так как мономеры уширяются в больший телесный угол, на большом расстоянии за скиммером $L_{\text{sk-det}}/d_{\text{sk}} \gg 1$), процент кластеров на оси пучка значительно возрастает по сравнению с входом скиммера. Кластеры различных размеров образуют единое пространственное распределение: ближе к оси сосредоточены кластеры большего размера, по мере удаления от оси размер кластеров уменьшается. Так же как и в случае мономеров, поперечный профиль кластеров описывается распределением Гаусса [24]. Как и полуширина (ширина на полувысоте) поперечного профиля мономеров, определяемая поступательной температурой, полуширина поперечного профиля кластеров определяется средним размером кластеров. В условиях равновесия поступательных температур кластеров и мономеров связь между их скоростными отношениями определяется только размерами (массой) кластеров: $S_{\perp \text{clust}} = S_{\perp \text{mono}} \sqrt{N}$. Таким образом, измерение уширений кластерной и мономерной компонент поперечного профиля пучка на фиксированном расстоянии от скиммера вниз по течению позволяет опре-

делить средний размер кластеров N следующим образом:

$$N = (S_{\perp \text{clust}} / S_{\perp \text{mono}})^2 = (\Delta_{\text{mono}} / \Delta_{\text{clust}})^2.$$

Детали эксперимента

Эксперименты проводились на установке, которая кратко описана в работе [20], с аргонном высокой чистоты (99,999 %), расширяющимся из конических сверхзвуковых сопел различной геометрии. Размеры сопел, используемые в данной работе, приведены в таблице. Давление торможения изменялось в диапазоне от $3 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^5$ Па, температура торможения T_0 была комнатной (т. е. $T_0 = 293$ К). Для формирования пучка из сверхзвуковой струи использовались два скиммера с диаметрами входного отверстия 0,43 и 0,83 мм. Для исключения влияния скиммерного взаимодействия все измерения выполнялись в дальнем поле течения, при расстоянии от сопла до скиммера 50 мм. Фоновое давление в камере газового источника варьировалось в пределах $10^{-1} - 1$ Па в зависимости от давления торможения. В таких условиях вместо привычного диска Маха формируется икс-образная структура наклонных ударных волн (см., например, рис. 2 в [23]). Фоновое давление в камере измерений не превышало $2 \cdot 10^{-4}$ Па, что исключило рассеяние частиц пучка на фоновом газе при прохождении к детектору.

Интенсивность кластерного пучка определялась путем измерения избыточного давления, возникающего вследствие торможения пучка в датчике малого объема. В качестве датчика интенсивности использовался ионизационный вакуумметр модели Granville-Philips 356 Micro-Ion Plus. Датчик перемещался перпендикулярно оси пучка на расстояние 150 мм с помощью линейного манипулятора. Давление в датчике и поперечная координата регистрировались с по-

мощью АЦП. Для обеспечения пространственного разрешения на входе датчика была установлена щелевая диафрагма шириной 1,2 мм. Расстояние от входа скиммера до датчика составляло 326 мм.

В ходе экспериментов измерялась зависимость избыточного давления в датчике от поперечной координаты. Измеряемое давление P_{det} складывается из фонового давления в камере P_{bg} и избыточного давления P_{beam} , создаваемого частицами пучка внутри датчика. Фоновое давление в камере измерений контролировалось вакуумным датчиком, расположенным на боковой стенке камеры, аналогичным датчику интенсивности. Однако из-за асимметричного расположения турбомолекулярных насосов и оси пучка могут наблюдаться значительные изменения локального уровня фонового давления в различных областях камеры. Поэтому для корректного определения P_{bg} на небольшом расстоянии от оси пучка был установлен экран, закрывающий датчик от прямого молекулярного пучка. Давление, измеренное за этим экраном, принималось за фоновое P_{bg} , а давление, создаваемое пучком, определялось как $P_{\text{beam}} = P_{\text{det}} - P_{\text{bg}}$.

Поток, входящий в датчик, J_{in} состоит из кластеров и мономеров с плотностями соответственно n_{clust} и n_{mono} , его можно определить следующим образом:

$$J_{\text{in}} = I_{\text{total}} A_{\text{in}} = (I_{\text{clust}} + I_{\text{mono}}) A_{\text{in}} = (n_{\text{clust}} N + n_{\text{mono}}) A_{\text{in}} U,$$

где I_{total} – полная (массовая) интенсивность пучка, I_{clust} и I_{mono} – интенсивности кластерной и мономерной компонент потока, A_{in} – площадь входного отверстия.

Частицы пучка тормозятся внутри датчика в результате столкновений со стенками датчика. Число столкновений можно определить из $\omega = v\tau/D$, где τ – постоянная времени датчика, v – средняя скорость частиц,

Параметры сопел, используемых работе

Параметры	Сопло	
	1	2
Диаметр критического сечения d_* , мм	0,28	0,35
Длина конуса L_{nozzle} , мм	10	10
Диаметр выхода D , мм	2,41	2,55
Полуугол конуса, град	6,08	6,25

D – характерный размер датчика. Для свободномолекулярного потока постоянная времени для датчика объемом V определяется следующим образом: $\tau = 4V/vA$, где v – средняя скорость мономера, соответствующая T_{det} : $v = \sqrt{8kT_{\text{det}}/\pi m}$. В наших условиях постоянная времени датчика составляет примерно 10 мс, поэтому число столкновений частиц со стенками датчика $\omega \gg 10$. В таких условиях все кластеры, попавшие внутрь датчика, полностью фрагментируют, и поток газа J_{out} , выходящий из датчика, состоит из мономеров с температурой, равной температуре стенок датчика T_{det} :

$$J_{\text{out}} = I_{\text{out}} A_{\text{out}} = \frac{1}{4} n_{\text{beam}} v A_{\text{out}},$$

где n_{beam} – равновесная плотность газа в датчике, A_{out} – площадь выходного отверстия. При фоновом давлении $P_{\text{bg}} \sim 10^{-4}$ Па и давлении внутри датчика $P_{\text{det}} \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ Па, на входе в датчик реализуется режим свободномолекулярного течения, в котором входящий и выходящий потоки практически не взаимодействуют. Избыточное давление P_{beam} является результатом равновесия втекающего и вытекающего потоков. В предположении, что оба потока проходят через одно и то же отверстие ($A_{\text{in}} = A_{\text{out}}$), общая (массовая) интенсивность кластерного пучка I_{total} определяется следующим образом:

$$I_{\text{total}} = \frac{1}{4} \frac{P_{\text{beam}} v}{k T_{\text{det}}} = \frac{P_{\text{beam}}}{\sqrt{2\pi m k T_{\text{det}}}}. \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены поперечные профили интенсивности кластерных пучков, полученные с использованием двух различных скиммеров (скиммер 1 и скиммер 2) и сопла номер 1. Известно, что интенсивность кластерного пучка линейно зависит от площади входного отверстия скиммера. На рис. 2, *а* видно, что при одинаковых значениях давления торможения для разных скиммеров интенсивности соотносятся примерно в той же пропорции, что и отношение квадратов диаметров входных отверстий скиммеров $\approx d_{\text{sk}_1}/d_{\text{sk}_2}$. На рис. 3, *б* пред-

ставлены те же профили, нормированные к 1 по максимуму интенсивности. При давлении торможения 75 кПа ширина профилей пучков за различными скиммерами практически не отличается.

Это объясняется тем, что при таких условиях ширина профиля определяется увеличением ширины профиля мономерной компоненты, которое значительно больше геометрической ширины пучка. Наоборот, при давлении торможения 200 кПа и более уширение профиля кластерной компоненты, которая и определяет суммарный профиль пучка, много меньше, чем геометрическая

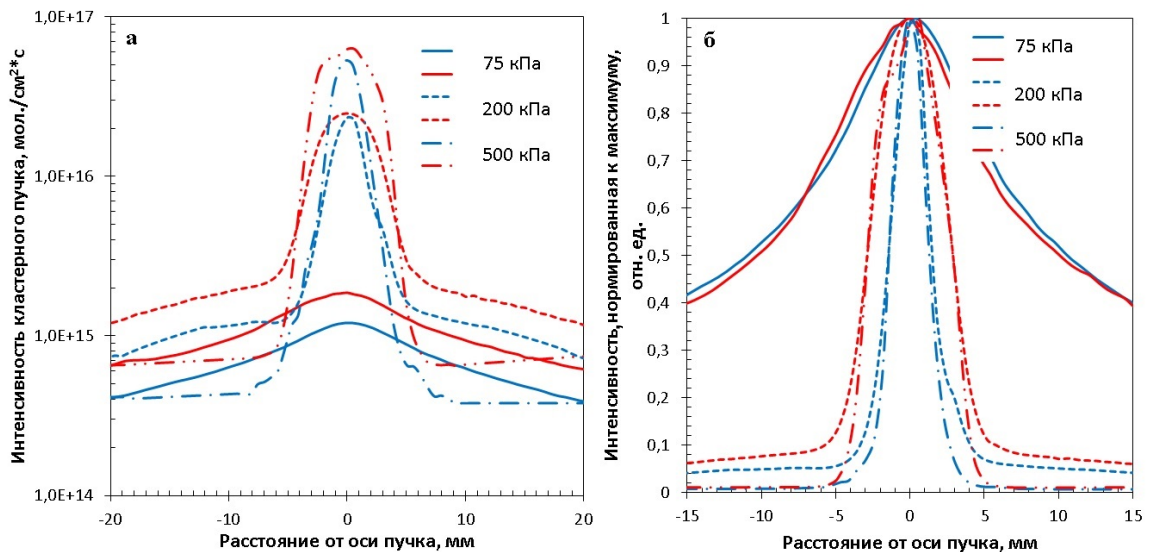


Рис. 2. Сравнение поперечных профилей интенсивности кластерных пучков аргона за разными скиммерами (синий – скиммер 1, красный – скиммер 2) при различных значениях давления торможения: *а* – поперечные профили интенсивности после вычитания фона; *б* – поперечные профили, нормированные к 1 по максимуму сигнала

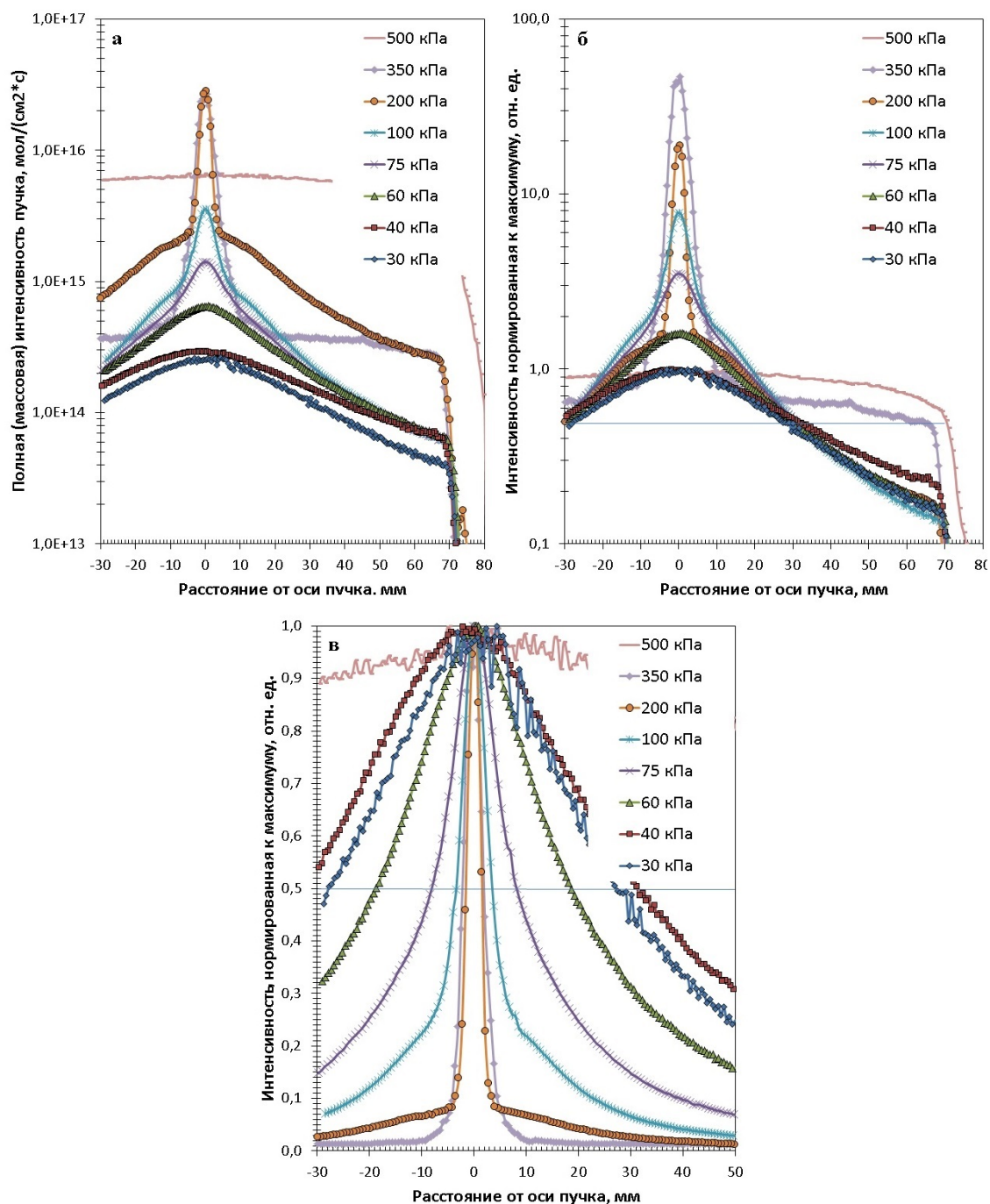


Рис. 3. Поперечные профили интенсивности кластерных пучков аргона при различных значениях давления торможения: *а* – исходные профили полной интенсивности пучка; *б* – нормировка к 1 по максимуму мономерной компоненты профиля; *в* – нормировка к 1 по максимуму сигнала. Сопло номер 2, скиммер номер 1

ширина пучка. Как результат, ширина профиля интенсивности не зависит от P_0 . При давлениях 200 и 500 кПа хорошо видна разница между профилями за скиммерами 1 и 2. Как и следовало ожидать, поскольку скиммер 2 имеет больший диаметр входного отверстия, кластерная компонента профиля

пучка за ним имеет чуть более чем в 2 раза большую полуширину.

На рис. 3 представлены поперечные профили интенсивности кластерного пучка аргона за соплом номер 2 и скиммером 1. На рис. 3, *а* представлены исходные профили полной (массовой) интенсивности пучков

после вычитания фоновой составляющей. Как и следовало ожидать, интенсивность на оси пучка увеличивается с ростом P_0 от 30 до 200 кПа. Однако при $P_0 = 350$ кПа рост прекращается, а при 500 кПа интенсивность на оси резко падает с одновременным увеличением ширины профиля. Такое поведение объясняется следующими факторами. Как известно, с увеличением давления торможения пропорционально растет расход газа из сопла. При почти постоянной производительности откачной системы это приводит к возрастанию фонового давления в камере расширения P_h , что в результате приводит к уменьшению размеров струи. При истечении из сопла № 1 при $P_0 = 500$ кПа длина струи, определенная по известному соотношению $L = 0,67d_{\text{кр}}\sqrt{P_0/P_h}$, составляет примерно 58 мм, при использовании сопла № 2 – только 37 мм. Как указано выше, измерения проводились на фиксированном расстоянии между соплом и скиммером $L_{\text{nozzle-sk}} = 50$ мм. Соответственно для сопла № 2 при $P_0 = 350$ кПа входное отверстие скиммера находится в области X-образных ударных волн, которые ограничивают продольные размеры струи. Это приводит к частичному испарению кластеров, прошедших через ударные волны, и заметному падению скоростного отношения мономеров. При $P_0 = 500$ кПа скиммер оказывается за X-образными ударными волнами, в результате прохождения через ударные волны газовые кластеры практически полностью испаряются, скоростное отношение мономеров резко падает, что и приводит к зарегистрированному профилю.

Для удобства анализа на рис. 3, б те же профили нормированы к 1 по максимуму мономерной компоненты профиля. Такой подход позволяет корректно определять полуширину профиля мономерной и кластерной компонент для каждого режима истечения. При низких значениях давления торможения (30 и 40 кПа) профиль имеет цельную структуру, размер кластеров и их количество еще слишком малы, чтобы зарегистрировать их на фоне мономеров. При давлении 60 кПа профиль начинает вырождаться (раздваиваться), на оси потока появляется центральная кластерная компонента профиля. Далее с ростом давления торможения профиль приобретает ярко выраженную структуру: широкое основание с мень-

шей интенсивностью относится к мономерной компоненте, и узкий с высокой интенсивностью приосевой пик, который описывает пространственное распределение кластерной компоненты потока. Видно, что с увеличением P_0 интенсивность кластерной компоненты на фоне мономерной резко растет, при этом ее ширина уменьшается. Это свидетельствует о суммарном росте размера и количества кластеров. При давлении торможения 500 кПа размер струи становится меньше расстояния между скиммером и соплом. Это приводит к практически полному развалу и рассеянию кластеров.

Для каждого режима (фиксированного P_0) измеренный профиль аппроксимировался двойным распределением Гаусса (отдельно для мономерной и кластерной компонент), из которых рассчитывались скоростные отношения S_{Lclust} и S_{Lmono} , и таким образом определялся средний размер кластеров N .

Известно, что протекание конденсации сопровождается выделением в газовый поток теплоты конденсации, что приводит к увеличению поперечной поступательной температуры и уменьшению скоростного отношения. Соответственно, это должно проявляться на измеряемых профилях мономеров. Действительно, на начальной стадии конденсации при $P_0 = 40$ кПа наблюдается уширение профиля мономеров. Однако дальнейшее развитие конденсации с увеличением P_0 не оказывает заметного влияния на регистрируемую форму профиля мономеров. Повидимому, это объясняется особенностью истечения из длинных сверхзвуковых сопел (длина сопла $L \gg d_*$). Результаты моделирования [25] показывают, что основной процесс конденсации протекает внутри сопла: на выходе размер кластеров достигает 80–90 % от ее конечной величины в дальнейшем поле течения. Выделение теплоты конденсации в газовый поток в расширяющемся канале приводит к дополнительному увеличению толщины пограничного слоя на стенках сопла, стабилизации газодинамики истечения (числа Маха), возвращению среды к кривой фазового равновесия. Таким образом проявляется консерватизм процесса конденсации.

На рис. 3, в профили нормированы к 1 по максимуму сигнала. Здесь хорошо видно уменьшение полуширины кластерной компоненты с увеличением давления торможения.

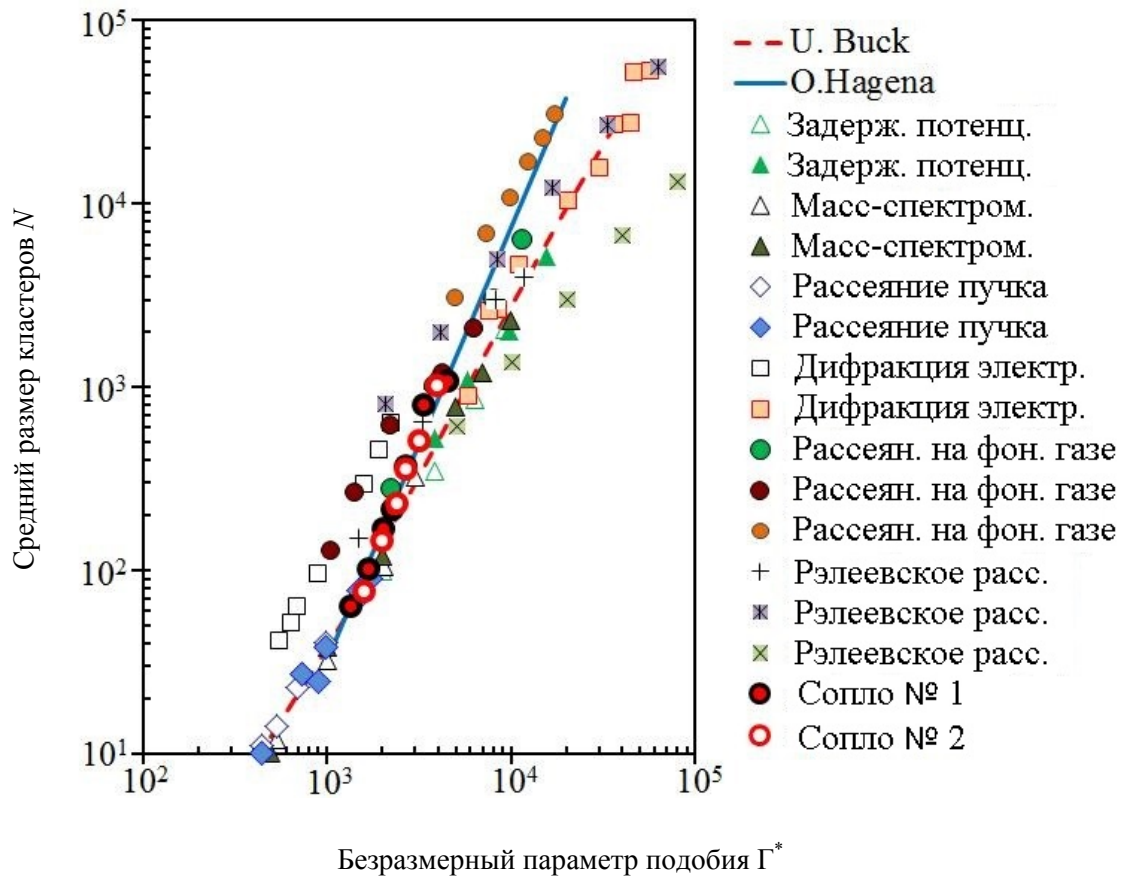


Рис. 4. Средние размеры кластеров в зависимости от параметра Γ^* .
Сравнение с результатами других авторов

ния, что свидетельствует о росте среднего размера кластеров в пучке. При давлении торможения 500 кПа полуширина снова становится больше. Как уже говорилось, это связано с рассеянием и разрушением кластеров при данных условиях эксперимента. На обоих графиках по вертикальной оси на уровне 0,5 отложена горизонтальная прямая, по которой можно определить полуширину мономерной и кластерной компонент профиля для нахождения значения средних размеров кластеров в зависимости от значения давления торможения.

На рис. 4 представлены значения среднего размера кластеров, полученные с помощью описываемого метода, а также данные других авторов, использующих другие экспериментальные методы: метод задерживающего потенциала [26], времяпролетная масс-спектрометрия [27], метод рассеяния пучка [9], дифракция электронов [28; 29], рассеяние на буферном газе [30–32], рэлеевское рассеяние [33; 34]. Из-за одноатомной

структуры и известных основных свойств аргон чаще всего используется в качестве пробного газа в экспериментах с кластерными пучками. В экспериментах использовались конические сопла различной геометрии (закрашенные маркеры) и звуковые сопла (пустые маркеры). Линиями обозначены зависимости, полученные с использованием известных эмпирических зависимостей, рекомендованные О. Хагена [10]:

$$N = 33 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2,35} \quad \text{для } \Gamma^* > 1000$$

и U. Buck [9]:

$$N = 38,4 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1,64} \quad \text{для } 350 \leq \Gamma^* \leq 1800,$$

$$N = \exp \left(a_0 + a_1 (\ln \Gamma^*)^{0,8} \right) \quad \text{для } \Gamma^* > 1800,$$

где $a_0 = -12,83$, $a_1 = 3,51$.

Определенные нами средние размеры кластеров также приведены на рис. 4. Можно видеть, что полученные средние размеры кластеров в целом удовлетворительно согласуются с результатами, полученными с помощью других экспериментальных методов и оценок по эмпирическим зависимостям.

На рис. 5 приведены измеренные на оси кластерного пучка значения полной интенсивности I_{total} , интенсивности кластерной I_{clust} и мономерной I_{mono} компонент при различных давлениях торможения. При малых давлениях торможения ($P_0 \leq 60$ кПа) согласно зависимости (3) в потоке присутствуют только малые кластеры ($N < 50$). При этом их интенсивность не превышает интенсивности мономеров, что не позволяет зарегистрировать кластерную компоненту описываемым методом. При $P_0 > 70$ кПа течение переходит в режим массовой конденсации, при котором полная интенсивность кластерного пучка с увеличением P_0 резко возрастает. Доля кластеров в массовой интенсивности пучка достигает 95 % уже при $P_0 = 150$ кПа. При дальнейшем росте давления торможения течение переходит в режим развитой конденсации, при котором доля

конденсата на оси газовой струи постепенно приближается к своему предельному значению 30–35 % [25]. Как результат, массовая интенсивность пучка также приближается к предельному значению (для данной геометрии – $\sim 5 \cdot 10^{16}$ мол/(см²·с)), а доля кластеров на оси пучка достигает 99 %.

Как уже отмечалось, важнейшим параметром кластерного потока является численная плотность (кластер/см³) или плотность потока кластеров (кластер/(см²·с)). Указанную величину можно получить, поделив массовую интенсивность кластерной компоненты на средний размер кластеров. На рис. 5 приведены полученные значения плотности потока кластеров J_{clust} для данных условий. Как и для полной интенсивности, на этапе массовой конденсации происходит резкий рост количества кластеров в потоке. Однако после перехода в режим развитой конденсации число кластеров даже уменьшается, как следствие замораживания доли конденсата при продолжающемся росте среднего размера кластеров. Необходимо отметить, что во всем диапазоне изменения давления торможения плотность кластеров более чем на порядок меньше плотности мономеров.

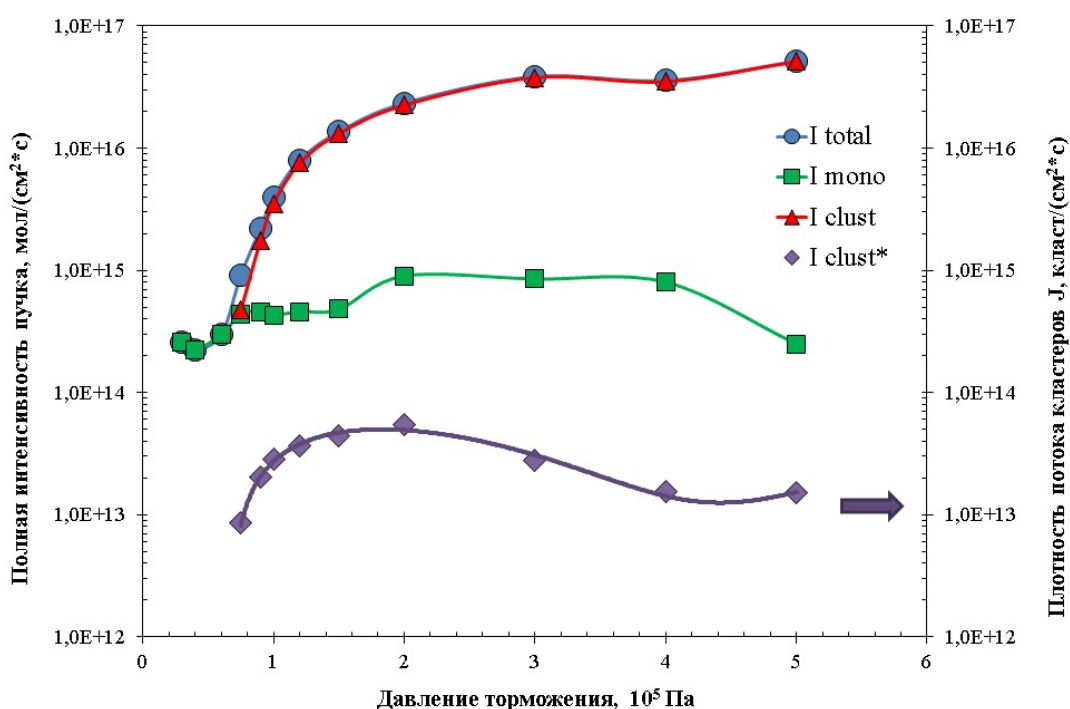


Рис. 5. Зависимости полной интенсивности пучка I_{total} , интенсивности кластерной I_{clust} и мономерной I_{mono} компонент и плотности потока кластеров от давления торможения P_0

Ограничения и допущения метода

Выше в описании основ метода сделано предположение о тепловом равновесии в сверхзвуковом кластерном потоке, т. е. равенстве поступательных температур и скоростей кластеров и мономеров. Однако известно, что при определенных условиях в разреженном сверхзвуковом потоке возможно нарушение теплового (поступательного) равновесия между мономерами и кластерам из-за значительных различий их масс и размеров. Это может приводить к появлению эффекта «проскальзывания» (slip effect), при котором скорость истечения легких частиц (в нашем случае мономеров) может превышать скорость тяжелых кластеров, а, соответственно, поступательная температура тяжелых оказывается выше температуры легкой компоненты [35–37]. Аналогичные явления наблюдаются при истечении смесей газов разной массы, для которых опубликовано большинство работ по данной тематике. Очевидно, этот эффект может влиять на корректность данных, получаемых описываемым в данной работе методом, поэтому нуждается в оценке.

Известно, что тепловое равновесие между частицами в сверхзвуковом потоке газовой смеси (в том числе между мономерами и кластерами разной массы) определяется поступательным энергообменом, т. е. столкновениями между ними. Интенсивность столкновений, в свою очередь, определяется локальной плотностью газа, составом смеси (для кластеров – массовой долей конденсата), средним размерам кластеров N , который одновременно задает разность масс (m_1 и m_N) и разность газокинетических сечений (σ_1 и σ_N). Необходимо отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных эффекту скольжения частиц в сверхзвуковых газовых потоках, на сегодняшний день нет аналитического решения данной задачи, особенно для потоков с кластерами. Проведенный анализ опубликованных результатов экспериментов и модельных расчетов позволяет сделать следующие выводы.

В сверхзвуковой струе число столкновений между истекающими частицами прямо пропорционально величине $P_0 \cdot d$. Соответственно для истечения смесей газов было показано, что проскальзывание скорости и температуры компонент смеси обратно про-

порционально данной величине [35–39]. Увеличение доли тяжелой компоненты и, соответственно, увеличение средней массы расширяющегося газа приводит к уменьшению разницы скоростей между тяжелой и легкой компонентами и разницы их температур [40–42]. Увеличение разницы масс легкой и тяжелой компонент увеличивает величину проскальзывания [36; 43].

В потоках конденсирующихся газов анализ проскальзывания мономеров и кластеров различных размеров значительно осложняется несколькими факторами. Во-первых, вариация одного параметра может приводить к одновременному изменению нескольких характеристик. Например, увеличение давления торможения приводит к увеличению среднего размера кластеров N (следовательно, их массы и газокинетического сечения) и массовой доли конденсата q . Во-вторых, процесс конденсации растянут в пространстве газовой струи: размеры кластеров и доля конденсата увеличиваются вниз по потоку, плотность мономеров и кластеров уменьшаются с различной скоростью.

Известно, что наиболее ярко проскальзывание проявляется в газовых струях за звуковыми соплами, где в дальнем поле течения локальная плотность газа мала и столкновения между истекающими частицами могут прекращаться достаточно рано. Поэтому все известные работы, посвященные эффекту проскальзывания, выполнены при истечении газов из звуковых сопел. Известно, что при истечении из длинных сверхзвуковых сопел газовый поток ограничен стенками сопла, что приводит к заметному повышению локальной плотности газа и, соответственно, к повышению эффективности энергообмена. Выполненные оценки по изоэнтропическим формулам без учета конденсации показывают, что в области наших измерений (расстояние сопло – скиммер 50 мм) локальная плотность газа составляет $n/n_0 = 4,7 \cdot 10^{-6}$ и $7,5 \cdot 10^{-6}$ для сопел № 1 и 2 соответственно. Результаты расчета газодинамики истечения для использованных в данной работе режимов, выполненные методом численного моделирования с учетом конденсации [25], показывают, что в наших условиях в области измерений локальная плотность газа составляет $n/n_0 = 1,4 \cdot 10^{-5}$ и $1,8 \cdot 10^{-5}$ соответственно. С учетом уменьшения локальной плотности газа в результате конденсации локальная плот-

ность в струе за нашими соплами в 2,5–3 раза выше, чем в струе за звуковым соплом при тех же условиях (P_0 , T_0). Очевидно, это должно приводить к более интенсивному поступательному энергообмену между мономерами и кластерами и меньшему отклонению от поступательного равновесия.

В [35; 44] для обобщения экспериментальных результатов проскальзывания скорости частиц в газовых смесях за звуковыми соплами был предложен безразмерный параметр скольжения S , который определяется следующим образом:

$$S = \frac{(\mu \cdot M_{\text{avr}})^{0.5}}{(M_1 - M_2)} n_0 D \left(\frac{6C_6}{kT_0} \right)^{1/3}.$$

Здесь μ – приведенная масса смеси, $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$; M_{avr} – средняя молекулярная масса смеси; M_1 и M_2 – массы компонент; D – диаметр сопла; C_6 – постоянная в потенциале взаимодействия. Было показано, что величина проскальзывания скоростей компонент смеси обратно пропорциональна безразмерному параметру скольжения: $\Delta U = 1/S$. Для оценки проскальзывания скоростей в наших условиях между мономерами и кластерами было использовано то же соотношение. При этом в качестве массы примеси M_2 использовалась масса кластеров со средним размером M_N , в качестве массовой доли примеси, естественно, бралась массо-

вая доля кластеров q , рассчитанная методом численного моделирования [25]. Кластеры рассматривались как твердые шары диаметром $d_{\text{clust}} \sim N^{2/3}$.

На рис. 6 приведены скоростные проскальзывания, измеренные другими авторами в сверхзвуковых потоках разных смесей при различных условиях эксперимента, и результаты наших расчетов. Видно, что в наших условиях разница скоростей мономеров и кластеров находится в диапазоне 5–7 %. Это можно объяснить следующими факторами. Как указывалось выше, рост давления торможения приводит к увеличению не только средней массы кластеров, но и их газокINETического сечения. Таким образом, увеличение разности масс мономеров и кластеров, которое должно приводить к увеличению проскальзывания, полностью компенсируется увеличением эффективности энергообмена между мономерами и кластерами за счет увеличения сечения столкновений и возрастания массовой доли конденсата.

Необходимо отметить, что для определения среднего размера кластеров в описываемом методе используется формула (2), в которую также входит перпендикулярная температура $T_{\perp}$ кластеров и мономеров. К сожалению, нам не известны зависимости, позволяющие определить проскальзывание температуры $T_{\perp}$ компонент газовой смеси. Однако анализ опубликованных результатов

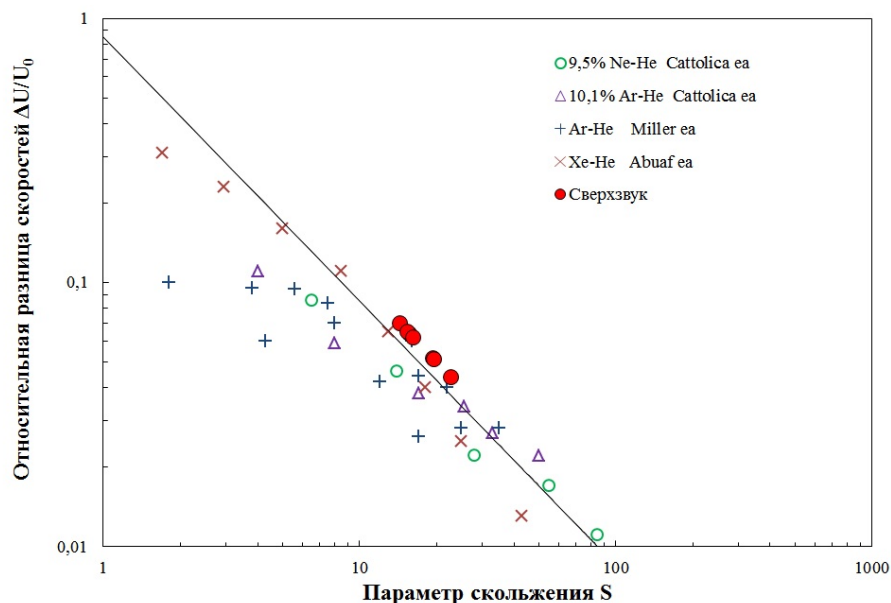


Рис. 6. Зависимость проскальзывания скоростей от параметра скольжения

позволяет сформулировать следующие закономерности. При свободном расширении газа сначала замораживается параллельная температура $T_{\parallel}$, причем температура тяжелой компоненты замораживается на более высоких значениях, чем легкой. С увеличением доли тяжелой компоненты замораживание $T_{\parallel}$ происходит позже, на более низких абсолютных величинах [46]. Перпендикулярная температура продолжает падать близко к изоэнтропической прямой: $T_{\perp} \sim r^{-4/3}$, причем перпендикулярная температура легкой компоненты лежит выше, чем тяжелой. Результаты моделирования методом Монте-Карло, приведенные в [36], показывают, что разница перпендикулярных температур заметно меньше разницы замороженных параллельных температур компонент смеси.

Из проведенного анализа можно сделать вывод, что разница скоростей мономеров и кластеров в наших условиях (а именно $U_{\text{mono}} \sim 1,05 \div 1,07 U_{\text{clust}}$) должна приводить к соответствующей переоценке среднего размера кластеров. Однако эта погрешность частично компенсируется неравенством перпендикулярных температур: $T_{\perp \text{ mono}} \leq T_{\perp \text{ clust}}$. Таким образом, можно предположить, что систематическая погрешность определения среднего размера кластеров с помощью предложенного метода, возникающая из-за эффектов проскальзывания между мономерами и кластерами в газовых потоках за сверхзвуковыми соплами, не превышает 10 %. По-видимому, для кластерных потоков за звуковыми соплами погрешность метода может быть больше, что требует дополнительных исследований.

Описываемый метод диагностики основан на возможности выделять из измеренного поперечного профиля массовой интенсивности кластерного пучка профили мономерной и кластерной компонент для каждого режима измерений. В свою очередь, это возможно только при условии, что масс-спектр кластерного пучка имеет ярко выраженную бимодальную форму с узким пиком в области мономеров и малых кластеров и широким пиком больших кластеров. Как известно, на начальном этапе конденсации в потоке присутствуют только мономеры и малые кластеры, при этом масс-спектр состоит из одного пика. Рост давления торможения приводит к увеличению среднего размера кластеров, массовый пик

постепенно уширяется и при некотором давлении раздваивается, приобретая бимодальную форму. Момент формирования бимодального масс-спектра и определяет нижнюю физическую границу (минимальный размер кластеров) для описываемого способа диагностики.

Физических ограничений для верхней границы (максимального размера кластеров) данного метода, по-видимому, не существует. Увеличение максимального определяемого размера можно достичь, увеличивая пролетную базу от скиммера до детектора и повышая пространственное разрешение детектора. В любом случае необходимо исключить рассеяние пучка на фоновом газе в области детектирования.

Выводы

Описан экспериментальный метод диагностики пучков газовых кластеров, основанный на измерении полуширины кластерной и мономерной компонент поперечного профиля на фиксированном расстоянии за скиммером. Так как сверхзвуковая струя обеспечивает высокую интенсивность кластерного пучка, представленный метод не требует использования сложного высокочувствительного детектирующего оборудования. Сравнение измеренных средних размеров кластеров с результатами других авторов, полученными с использованием различных экспериментальных методов, с использованием параметра подобия конденсации Γ^* показало удовлетворительное согласие, что подтверждает корректность определяемых данным способом средних размеров кластеров.

Описанный метод позволяет определять средние размеры и плотность потока средних и больших кластеров (50–2000 молекул на кластер) в сверхзвуковых струях любых чистых газов. Минимальный найденный данным методом размер кластеров определяется моментом перехода к бимодальной функции распределения в масс-спектре потока. Для определения размера больших кластеров необходимо выполнить измерения на большой пролетной базе. При подобных измерениях необходимо исключить рассеяние частиц пучка на фоновом газе на их пути от скиммера до детектора.

Анализ показал, что систематическая погрешность данного метода вследствие эф-

фекта проскальзывания между мономерами и кластерами, не превышает 10 %.

Список литературы

1. Fennel T., Meiwes-Broer K. H., Tiggesbaumer J., Reinhard P. G., Dinh P. M., Suraud E. Laser-driven nonlinear cluster dynamics // *Reviews of Modern Physics*. 2010. Vol. 82. P. 1793–1843.
2. Boldarev A. S., Faenov A. Y., Fukuda Y., Jinno S., Pikuz T. A., Kando M., Kondo K., Kodama R. Numerical modelling of the cluster targets for their optimization in femtosecond-laser-cluster-driven experiments // *Laser and Particle Beams*. 2017. Vol. 35. P. 397–408.
3. Matsuo J., Ninomiya S., Yamada H., Ichiki K., Wakamatsu Y., Hada M., Seki T., Aoki T. SIMS with highly excited primary beams for molecular depth profiling and imaging of organic and biological materials // *Surface and Interface Analysis*. 2010. Vol. 42. P. 1612–1615.
4. Mahoney C. M. Cluster secondary ion mass spectrometry of polymers and related materials // *Mass Spectrometry Reviews*. 2010. Vol. 29. P. 247–293.
5. Shard A. G., Havelund R., Seah M. P., Spencer S. J., Gilmore I. S., Winograd N., Miyayama T., Niehuis E., Rading D., Möllers R. Argon. Cluster Ion Beams for Organic Depth Profiling: Results from a VAMAS Interlaboratory Study // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84. P. 7865–7873.
6. Yamada I. *Materials Processing by Cluster Ion Beams*. London: CRC Press, 2016.
7. Yamada I., Matsuo J., Toyoda N., Aoki T., Seki T. Progress and applications of cluster ion beam technology // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 2015. Vol. 19. P. 12–18.
8. Popok V. N. Energetic cluster ion beams: Modification of surfaces and shallow layers // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2011. Vol. 72. P. 137–157.
9. Hagen O. F. Scaling laws for condensation in nozzle flows // *Physics of Fluids*. 1974. Vol. 17. P. 894–897.
10. Hagen O. F. Cluster ion sources // *Review of Scientific Instruments*. 1992. Vol. 63. P. 2374–2380.
11. Hagen O. F. Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1987. Vol. 4. P. 291–299.
12. Wörmer J., Guzielski V., Stapelfeldt J., Möller T. Fluorescence excitation spectroscopy of xenon clusters in the VUV // *Chemical Physics Letters*. 1989. Vol. 159. P. 321–326.
13. Arno J., Bevan J. W. Infrared spectroscopy in supersonic free jets and molecular beams // *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics*. Eds. J. M. Hollas, D. Phillips. London: Blackie Academic, 1995. P. 29–73.
14. Hagen O. F. Scaling laws for condensation in nozzle flows // *Physics of Fluids*. 1974. Vol. 17. P. 894–897.
15. Ramos A., J. Fernández M., Tejada G., Montero S. Quantitative study of cluster growth in free-jet expansions of CO₂ by Rayleigh and Raman scattering // *Physical Review A*. 2005. Vol. 72. P. 053204.
16. Kim K. Y., Kumarappan V., Milchberg H. M. Measurement of the average size and density of clusters in a gas jet // *Applied Physics Letters*. 2003. Vol. 83. P. 3210–3213.
17. Gupta K. C., Jha N., Deb P., Mishra D. R., Fulora J. K. Determining the mean size and density of clusters, formed in super sonic jets, by Rayleigh scattering and Mach-Zehnder interferometer // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 118. P. 114308.
18. Wörmer J., Joppien M., Möller T. Mass determination of free van der Waals clusters from absorption and scattering measurements // *Chemical Physics Letters*. 1991. Vol. 182. P. 632–636.
19. Korobeishchikov N. G., Penkov O. I. Simple method to gas cluster size determination based on molecular beam cross-section // *Vacuum*. 2016. Vol. 125. P. 205–208.
20. Korobeishchikov N. G., Roenko M. A., Tarantsev G. I. Mean Gas Cluster Size Determination from Cluster Beam Cross-Section // *Journal of Cluster Science*. 2017. Vol. 28. P. 2529–2547.
21. Obert W. Properties of cluster beams formed with supersonic nozzles // *Campargue R. Rarefied Gas Dynamics*. Ed. by Commissariat a L'Energie Atomique. Paris, 1979. Vol. 2. P. 1181.
22. Sharma P. K., Knuth E. L., Young W. S. Species enrichment due to Mach-number focusing in a molecular-beam mass-spectrometer sampling system // *Journal of Chemical Physics*. 1976. Vol. 64. P. 4345–4352.
23. Korobeishchikov N. G., Kalyada V. V., Skovorodko P. A., Shmakov A. A., Khodakov M. D., Shulschenko G. I., Voskoboinikov R. V., Zarvin A. E. Features of formation

of gas cluster ion beams // *Vacuum*. 2015. Vol. 119. P. 256–263.

24. Yang Sh., Philippe L., Châtelet M. Formation and Characterization of Large $(\text{Ar})_n$, $(\text{N}_2)_n$, and Mixed $(\text{Ar})_n(\text{N}_2)_m$ van der Waals Clusters Produced by Supersonic Expansion // *Journal of Cluster Science*. 2007. Vol. 18. P. 855–867.

25. Korobeishchikov N. G., Skovorodko P. A., Kalyada V. V., Shmakov A. A., Zarvin A. E. Experimental and Numerical Study of High Intensity Argon Cluster Beams // *AIP Conference Proceedings*. Proceedings of the 29th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics. 2014. Vol. 1628. P. 885–892.

26. Hagena O. F., Obert W. Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas // *Journal of Chemical Physics*. 1972. Vol. 56. P. 1793–1803.

27. Karnbach R., Joppien M., Stapelfeldt J., Wörmer J. CLULU: An experimental setup for luminescence measurements on van der Waals clusters with synchrotron radiation // *Review of Scientific Instruments*. 1993. Vol. 64. P. 2838–2850.

28. Farges J., de Feraudy M. F., Raoult B., Torchet G. Noncrystalline structure of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters $50 < N < 750$ // *Journal of Chemical Physics*. 1986. Vol. 84. P. 3491–3502.

29. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Кластерообразование в сверхзвуковых струях CO_2 и CO_2 с Kr // *Физика низких температур*. 2009. Т. 35, вып. 12. С. 1240–1243.

30. De Martino A., Benslimane M., Châtelet M., Crozes C., Pradre F., Vach H. Average cluster size determination in supersonic beams from angular distribution measurements after scattering by a buffer gas // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1993. Vol. 27. P. 185–192.

31. Cuvellier J., Meynadier P., de Pujo P., Sublemontier O., Visticot J.-P., Berlande J., Lallement A., Mestagh J.-M. A simple method to determine the mean cluster size in a molecular beam // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1991. Vol. 21. P. 265–269.

32. Yang Sh., Philippe L., Châtelet M. Formation and Characterization of Large $(\text{Ar})_n$, $(\text{N}_2)_n$, and Mixed $(\text{Ar})_n(\text{N}_2)_m$ van der Waals Clusters Produced by Supersonic Expansion // *Journal of Cluster Science*. 2007. Vol. 18. P. 855–867.

33. Lu H., Ni G., Li R., Xu Zh. An experimental investigation on the performance of conical nozzles for argon cluster formation in supersonic jets // *Journal of Chemical Physics*. 2010. Vol. 132. P. 124303–124304.

34. Bell A. J., Mestdagh J. M., Berlande J., Biquard X., Cuvellier J., Lallement A., Meynadier P., Sublemontier O., Visticot J.-P. Mean cluster size by Rayleigh scattering // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1993. Vol. 26. P. 994–997.

35. Miller D. R., Andres R. P. Supersonic Free Jet // 6th Rarefied Gas Dynamics (Academic, New York). 1968. Vol. 2. P. 1385–1402.

36. Cattolica R. J., Gallagher R. J., Anderson J. B., Talbot L. Aerodynamic separation of gases by velocity slip in freejet expansions // *AIAA J*. 1979. Vol. 17. P. 344–355.

37. Tanaka K., Kato T., Koyono I., Takanashi N., Moriya T., Teshima K. Velocity distribution and velocity slip in supersonic rare gas beams atoms from binary and clusters from pure sources // *Proc. of the 14th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*. Tsukuba, Japan, 1984.

38. Rebrov A. K., Skovorodko P. A., Tocoli T., Tonezzer M., Coppede N. Experimental and Numerical Study of Pentacene Molecular Beam Seeded in the Free Jet of Helium // 27th Rarefied Gas Dynamics (Academic, New York). 2011. Vol. 1. P. 607.

39. Lazarev A. V., Tatarenko K. A., Amerik A. Yu. Aerodynamic acceleration of heavy particles in a supersonic jet of a binary mixture of gases with disparate-mass components // *Physics of Fluids*. 2017. Vol. 29. P. 087101.

40. Soga T., Oguchi H. Source flow expansion of gas mixtures into a vacuum // 9th Rarefied Gas Dynamics. Vol. 1. P. B.3.1–B.3.9.

41. Amirav A., Even U., Jortner J. Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams // *Chem. Phys*. 1980. Vol. 51. P. 31.

42. Takanashi N., Teshima K. Numerical analysis of a freejet expansion of binary gas mixture // *Proc. of the 14th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*. Tsukuba, Japan, 1984.

43. Raghuraman P., Davidovits P. Velocity slip of gas mixtures in free jet expansions // *The Physics of Fluids*. 1978. Vol. 21. P. 1485.

44. Miller D. R. Free Jet Sources // *Atomic and Molecular Methods*. Ed. by G. Scoles. New York: Oxford University Press, 1988. Cap. II.

45. Abuaf N., Anderson J. B., Andres R. P., Fenn J. B., Marsden P. G. H. Molecular beams with energies above one electron volt // *Science*. 1967. Vol. 155. P. 997–999.

46. Anderson J. B. Intermediate energy molecular beams from free jets of mixed gases // *Entropie*. 1967. No. 18. P. 33–37.

Материал поступил в редколлегию 22.12.2017

N. G. Korobeishchikov, M. A. Roenko, I. V. Nikolaev

*Novosibirsk State University
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

korobei@ci.nsu.ru

DIAGNOSTICS OF GAS CLUSTER FLOWS BY TRANSVERSE INTENSITY PROFILE OF MOLECULAR BEAM

An experimental method for diagnostics of clusters in molecular beams formed from supersonic gas jets is described. The method is based on measuring the cross-section profile of the mass intensity of the beam at a given distance behind the skimmer and it allows one to determine the main parameters: the mean cluster size, the ratio of clusters to monomers and the cluster flow density. The described method can be used to diagnose cluster beams of any pure gases, without creating special models or determining empirical constants. Since the cluster beam has a high intensity, highly sensitive and complex equipment is not required for measurements. With this method, the average sizes of Ar clusters in the range from 50 to 2,000 molecules per cluster were determined. The reliability of the obtained values of the mean cluster sizes is confirmed by a comparison of the results with the data of other authors obtained by the various experimental methods using the similarity parameter of flows with condensation (the Hagen parameter) Γ^* . The physical limitations of the described method were analyzed.

Keywords: gas cluster, transverse cluster beam profile, speed ratio, mean cluster size.

For citation:

Korobeishchikov N. G., Roenko M. A., Nikolaev I. V. Diagnostics of Gas Cluster Flows by Transverse Intensity Profile of Molecular Beam. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 1, p. 80–94. (In Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-1-80-94