

Analysis of the Causes of the Inverse Population of Atomic Argon Levels in Condensing Supersonic Flows of Mixtures

A. E. Zarvin, V. Zh. Madirbaev, K. A. Dubrovin, A. S. Yaskin

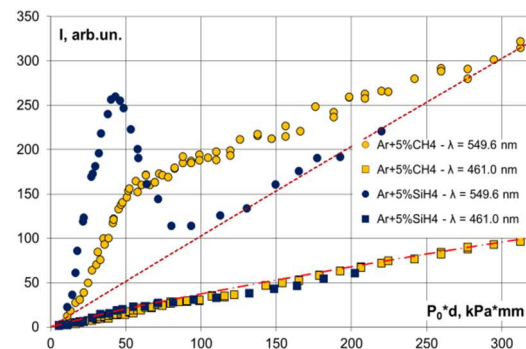
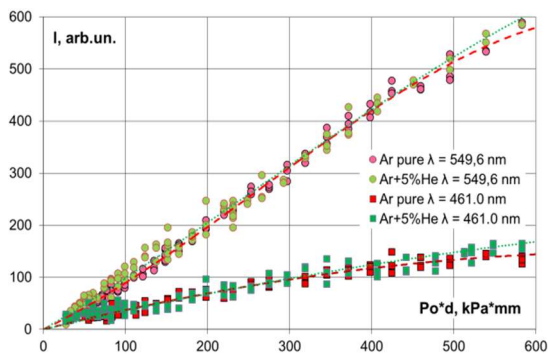
Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090, Russia

zarvin@phys.nsu.ru

Abstract

The features of argon radiation mixed with molecular and atomic additives in condensing supersonic jets are analyzed. Mixtures of argon (95 %) with methane (5 %) and argon (95 %) with monosilane (5 %) were used. The mixture particles were activated by a well-focused electron beam. The dependence of the radiation intensity of individual argon lines on the gas-dynamic parameters in the jet is investigated. In a certain pressure range, different for various compositions of mixtures, an abnormal increase in the intensity of radiation on individual lines of atomic argon (Ar_I) was recorded. At the same time, no similar effect has been detected in the spectrum of argon (Ar_{II}) ions. It is established that the cause of the anomaly is a highly efficient molecular cluster mechanism of selective excitation of individual levels of argon atoms, which is absent in non-condensing jets and weakens at the stage of formation of large clusters. The main channels of energy transmission are considered and discussed. Based on the data obtained, an empirical model of the excitation - radiation process is proposed.

Keywords: supersonic jet, mixed clusters, electronic excitation of radiation, molecular beam mass spectrometry, molecular cluster energy exchange.



The intensity of argon spectral lines as a function of $P_0 \cdot d$ in supersonic jets of pure argon and a mixture of argon with 5 % helium (from the left). Intensity of argon spectral lines in supersonic jets of mixtures Ar + 5 % CH₄ and Ar + 5 % SiH₄ (from the right)

УДК 533.6.011.8; 539.198; 544.277

Анализ причин инверсной заселенности уровней атомарного аргона в конденсирующихся сверхзвуковых потоках смесей

А. Е. Зарвин, В. Ж. Мадирбаев, К. А. Дубровин, А. С. Яскин

*Новосибирский государственный университет,
РФ, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 1*

zarvin@phys.nsu.ru

Аннотация

Выполнен анализ особенностей излучения аргона в смеси с молекулярными и атомарными добавками в конденсирующихся сверхзвуковых струях. Используются смеси аргона (95 %) с метаном (5 %) и аргона (95 %) с моносиланом (5 %). Частицы смеси активировались хорошо сфокусированным пучком электронов. Исследована зависимость интенсивности излучения отдельных линий аргона от газодинамических параметров в струе. В определенном диапазоне давлений, различном для разных составов смесей, зафиксировано аномальное увеличение интенсивности излучения на отдельных линиях атомарного аргона (ArI). В то же время в спектре ионов аргона ($ArII$) подобный эффект не обнаружен. Установлено, что причиной аномалии является высокоэффективный молекулярно-кластерный механизм селективного возбуждения отдельных уровней атомов аргона, отсутствующий в неконденсирующихся струях и ослабевающий на стадии образования крупных кластеров. Рассмотрены и обсуждены основные каналы передачи энергии. На основе полученных данных предложена эмпирическая модель процесса возбуждения - излучения.

Ключевые слова: сверхзвуковая струя, смешанные кластеры, электронное возбуждение излучения, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, молекулярно-кластерный энергообмен.

1. Введение

Явление аномального роста интенсивности излучения на отдельных линиях атомов аргона при активации быстрыми электронами впервые было обнаружено в смеси аргон – моносилан [1] и более детально описано в [2]. Авторы этих работ предположили, что зафиксированный эффект связан с процессом конденсации в струе и обусловлен электронно-индуцированной флуоресценцией содержащихся в кластере атомов аргона. Однако из-за ограниченных возможностей вакуумной откачной системы в этих работах диапазон изменения плотности исследуемых струй позволил определить только нижнюю границу эффекта для смесей фиксированного состава. Остались открытыми вопросы размера кластеров, участвующих в процессе селективного возбуждения атомарных уровней аргона и возможность аналогичного эффекта в других смесях. Авторы цитируемых работ предположили, что, вполне вероятно, энергия возбужденных электронами фрагментов моносилана или всей молекулы передается атомам аргона, а затем атом аргона испускает эту энергию. Было также предположено, что при начале конденсации в струе формируются смешанные кластеры. Затем молекулы моносилана в этих кластерах активируются электронным ударом, а энергия возбуждения (непо-

средственно или через внутренние процессы) передается атомам аргона, которые выбрасываются из кластера и дезактивируются излучением. Однако в рамках выполненных исследований отсутствовала возможность обосновать заявленные процессы.

Следует отметить, что эффект роста излучения при формировании кластеров ранее был обнаружен в [3] при изучении хемолюминесценции, возникающей при взаимодействии сверхзвуковой струи оксида азота со встречным потоком воздуха.

По предложению одного из авторов [2], в Новосибирском государственном университете было выполнено экспериментальное исследование в более широком диапазоне плотностей в сверхзвуковых струях смесей аргона с моносиланом, метаном и диоксидом углерода, в котором был подтвержден эффект аномального свечения на линиях атомарного аргона, а также установлена область ограничения эффекта в смесях аргона с моносиланом и метаном. Результаты измерений были опубликованы в виде краткого сообщения в [4]. В работах [5–6] была предпринята попытка вернуться к рассмотрению эффекта. Однако, ввиду отсутствия необходимого финансирования, данные работы не получили дальнейшего развития.

В недавних исследованиях [7–8] был обнаружен ряд процессов, протекающих в сверхзвуковых потоках конденсирующихся газов, которые могут быть объяснены влиянием внутрикластерного энергообмена между возбужденными нейтральными и ионизованными частицами, а также кластер-стимулированных химических реакций. Интерес к изучению участия кластеров в энергообменных процессах в сверхзвуковых газовых потоках, истекающих в вакуум или сильно разреженную среду, а также новые экспериментальные возможности стимулировали возвращение к исследованию роли кластеров в аномальном излучении аргона в смеси с силаном, а также к расширению круга малых примесей молекулярных газов, участвующих в процессах. Использование в настоящей работе универсального газодинамического комплекса, в том числе в режиме импульсного формирования сверхзвуковых струй, значительно расширило динамический диапазон реализуемых расходов газовой смеси. Это позволило более детально изучить условия развития, а также пределы проявления обнаруженного эффекта. Измерения, проведенные путем сочетания методов электронно-лучевой спектроскопии и молекулярно-пучковой масс-спектропии, позволили изучить условия возникновения и границы существования эффекта в газовых смесях.

2. Экспериментальное оборудование

Эксперименты проведены на комплексе газодинамических стендов ЛЭМПУС Новосибирского государственного университета [9]. Принципиальная схема проведения экспериментов приведена на рис. 1. Исследуемая газовая смесь подавалась в форкамеру сопла (1), установленную на координатном механизме. В режимах импульсного истечения сопло открывалось на короткий промежуток времени с помощью электромагнитного клапана. Как было доказано в [10], на квазистационарном отрезке сверхзвукового течения параметры и процессы в импульсной струе подобны стационарному течению. Поэтому при описании полученных результатов ниже не приводится указание на использованный режим истечения.

За соплом с диаметром звукового сечения $d_* = 0.55$ мм (далее диаметр сопла будет обозначаться просто d) формировалась сверхзвуковая струя (2). Струя активировалась пучком электронов (3) с энергией $6 \div 12$ кэВ, испускаемым электронной пушкой (4). Электронный пучок диаметром около 1 мм пересекал ось струи под прямым углом к направлению струи. Электронный ток поддерживался постоянным в ходе проведения измерений, и от серии к серии мог варьироваться в пределах $I \sim 10 \div 20$ мА. Излучение, возбуждаемое быстрыми электронами, фокусировалось на входной щели монохроматора (5). В направлении вдоль оптической оси наблюдения (ось Y) локализация определялась диаметром электронного пучка. Выделенный участок спектра записывался на компьютере.

Исследованы спектры излучения, возбуждаемого электронным пучком в струях чистого аргона и его смесей с иными газами, составляющими небольшую ($5 \div 10\%$) примесь. Проведено сравнение зависимостей интенсивностей излучения линий атомарного аргона

(Ag_I) от давления торможения (P_0) в диапазоне от 0.01 до 1.5 МПа при поддерживаемой на фиксированном уровне комнатной температуре торможения ($T_0 \sim 300$ К). Нелинейный эффект наблюдался в смесях аргона с молекулярными добавками на нескольких линиях излучения Ag_I в диапазоне 540 ÷ 590 нм (зеленая часть спектра). В настоящей работе для фиксации аномального возбуждения была использована линия с длиной волны $\lambda = 549.6$ нм (549.5873 нм, серия переходов $3s^23p^5nd - 3s^23p^54p$ [11]). Это одна из наиболее интенсивных линий атома аргона в видимом диапазоне длин волн, не наложенная на спектр излучения иона аргона (Ag_{II}) и имеющая один из наиболее интенсивных аномальных эффектов. Излучение Ag_I сравнивалось с зависимостью от P_0 интенсивности излучения однократно ионизированного аргона $\lambda = 461.0$ нм (Ag_{II}) (460.9567 нм, серия переходов $3s^23p^4np - 3s^23p^4s$ [11]), выбранного в качестве эталона из-за его высокой начальной интенсивности, линейной зависимости от давления торможения и отсутствия наложения на спектр Ag_I .

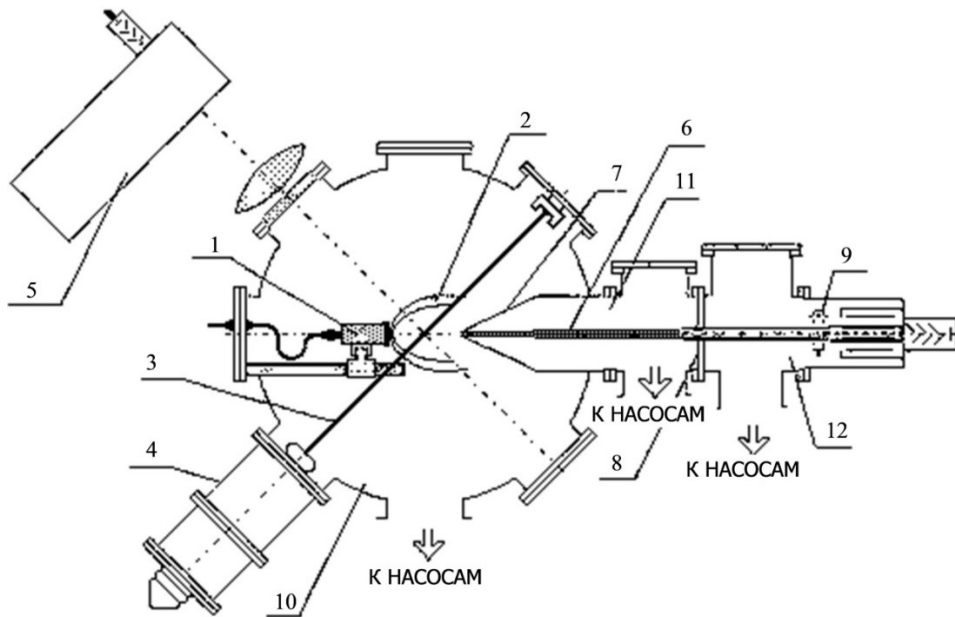


Рис. 1. Принципиальная схема установки ЛЭМПУС-2 с измерительными системами

Измерения молекулярного пучка проводились по традиционной схеме [12] посредством отбора молекулярного пучка (6) из области наблюдения с помощью скиммера (7). В результате последующего коллимирования диафрагмой (8) молекулярный пучок регистрировался на квадрупольном масс-спектрометре (9).

Камера расширения сверхзвуковой струи (10), послескиммерная (11) и детекторная (12) камеры молекулярно-пучковой системы, а также объем электронной пушки откачивались до необходимого вакуума турбомолекулярными и криогенными насосами.

3. Анализ экспериментальных данных

3.1. Спектральные измерения

Результаты измерения интенсивности спектральных линий аргона в зависимости от $P_0 \cdot d$ в сверхзвуковых импульсных струях чистого аргона, а также смесей $Ar + 5\% He$, $Ar + 5\% CH_4$, $Ar + 5\% SiH_4$ приведены на рис. 2 и 3. Для всех исследованных смесей интенсивность линий ионов аргона (Ag_{II}) линейно возрастает с увеличением P_0 . Изменение интенсивности излучения атомарного аргона ($\lambda = 549.6$ нм) зависит от состава смеси. В струе чистого аргона (рис. 2, значки красного цвета) она линейно возрастает с увеличением давления торможения. График остается линейным во всем диапазоне давлений торможения за исклю-

чением значений, соответствующих максимально высокому уровню плотности, когда начинает оказывать влияние столкновительное гашение флуоресценции [13]. Добавление гелия к аргону (рис. 2, значки зеленого цвета) не вызывает никаких особенностей. Линии тренда для всех экспериментальных данных нанесены в виде пунктиров красного (для аргона) и зеленого (для смеси аргона с гелием) цвета.

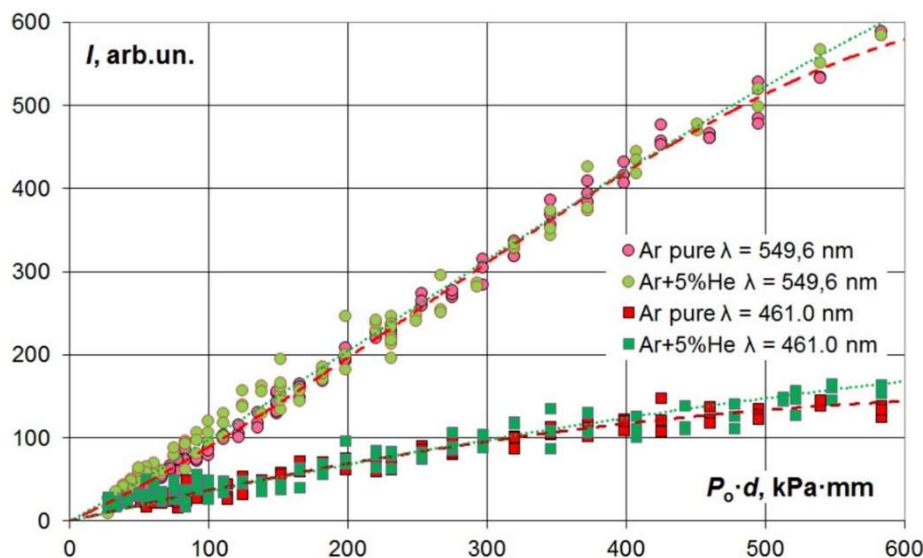


Рис. 2. Интенсивность спектральных линий аргона в зависимости от $P_0 \cdot d$ в сверхзвуковых струях чистого аргона и смеси аргона с 5 % гелия

Ситуация радикально меняется, когда к аргону примешивается небольшое количество молекулярного газа. График интенсивности излучения аргона, смешанного с метаном, в условиях активации электронным пучком, показан на рис. 3 (значки желтого цвета). После короткого отрезка линейного роста интенсивность излучения атома аргона (Ar_I) отклоняется от линейной зависимости, однако при дальнейшем увеличении P_0 возвращается к линейному приближению начального участка кривой. Интенсивность излучения ионов аргона (Ar_{II}) в том же диапазоне давлений торможения остается линейной в пределах погрешности измерений, кроме участка с влиянием столкновительного гашения флуоресценции. Как показали наши исследования [14–15], конденсация метана и аргона в смеси начинается практически одновременно, поэтому вероятны процессы формирования кластеров как чистого аргона или метана, так и смешанных.

Еще больший нелинейный эффект наблюдается в смеси аргона с моносилановой добавкой (рис. 3, значки синего цвета). Однако он ограничен существенно меньшим диапазоном давлений торможения, чем в смеси аргон–метан. Ранее было установлено [16], что в смеси аргон–моносилан конденсация начинается с образования кластеров моносилана, а с увеличением давления торможения к этим зародышам может присоединяться аргон, что приводит к образованию смешанных кластеров.

На рис. 3 для сравнения в том же масштабе в виде пунктирной (Ar_I) и штрих-пунктирной (Ar_{II}) кривых нанесены данные из рис. 2 для струи чистого аргона.

Многokратное увеличение интенсивности излучения по сравнению с линейным приближением свидетельствует о том, что в процесс вовлечен высокоэффективный канал возбуждения атомов аргона, определяющий anomalно большое сечение энергообмена.

В использованных смесях в условиях истечения, соответствующих явлению максимального эффекта, интенсивное свечение зеленого цвета обнаружено в струе ниже области возбуждения, а также в фоновом газе. Наиболее ярко этот эффект проявился в смеси $Ar + SiH_4$. Предельная скорость истечения аргона при комнатной температуре торможения составляет

~ 550 м/с, наиболее вероятная скорость хаотического движения ~ 350 м/с, а интенсивное зеленое свечение наблюдалось на расстояниях порядка нескольких десятков сантиметров. Поэтому можно утверждать, что время, необходимое для столь длительного свечения на некоторых длинах волн ArI , превышает 1 мс, что значительно больше времени жизни возбужденных состояний аргона в видимом диапазоне длин волн. Следует также принять во внимание тот факт, что регистрируемое оптикой излучение собирается из локальной (порядка 1 мм^3) зоны наблюдения оптической системой, ориентированной поперек струи. Следовательно, большинство атомов, возбужденных вследствие обнаруженного вторичного процесса, релаксируют (излучают) за пределами области наблюдения. Это означает, что регистрируемый эффект на самом деле имеет эффективность возбуждения излучательных состояний атома аргона на порядки более высокую, чем на приведенных на рис. 3 графиках.

Установлено, что явление аномального возбуждения атома аргона происходит, во-первых, в смеси с конденсирующейся молекулярной добавкой, а во-вторых, при плотностях и температурах в струе, соответствующих условиям конденсации. Этот факт подчеркивался и в [2].

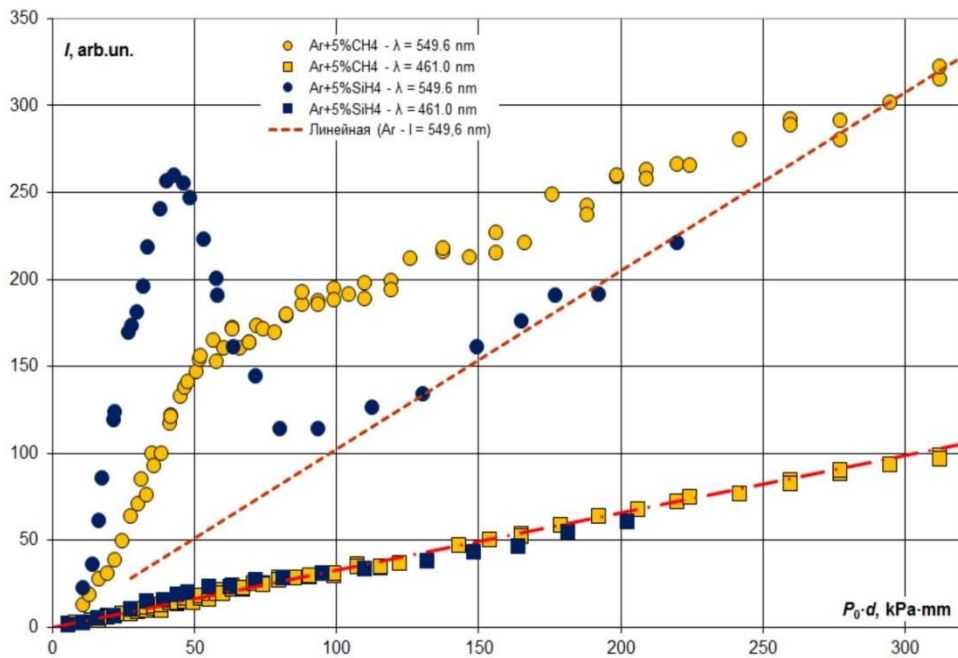


Рис. 3. Интенсивность спектральных линий аргона в сверхзвуковых струях аргона и смесей $Ar + 5\% \text{ CH}_4$ и $Ar + 5\% \text{ SiH}_4$

3.2. Масс-спектрометрические измерения. Сравнения

Для выявления корреляций между образованием кластеров и аномальным свечением на отдельных линиях ArI использованы данные измерений амплитуд мономерных и кластерных компонентов в струях смесей в широком диапазоне давлений торможения методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Оценка средних размеров кластеров аргона производилась по формулам, предложенным в [17].

Процедура проведения молекулярно-пучковых измерений и анализ полученных результатов для импульсных режимов истечения сверхзвуковых струй подробно описаны в [18], подобие газодинамических процессов при импульсном и непрерывном истечении обосновано в [19]. Измерения проводились как в виде обзорных масс-спектров при фиксированных газодинамических параметрах струи, так и на фиксированном значении m/e (m – масса частиц в а.е.м., e – кратность заряда регистрируемых положительных ионов).

Сравнение данных масс-спектрометрии с данными эмиссионной спектроскопии для используемых газовых смесей на фиксированных массах мономеров в зависимости от давления торможения представлены на рис. 4–5.

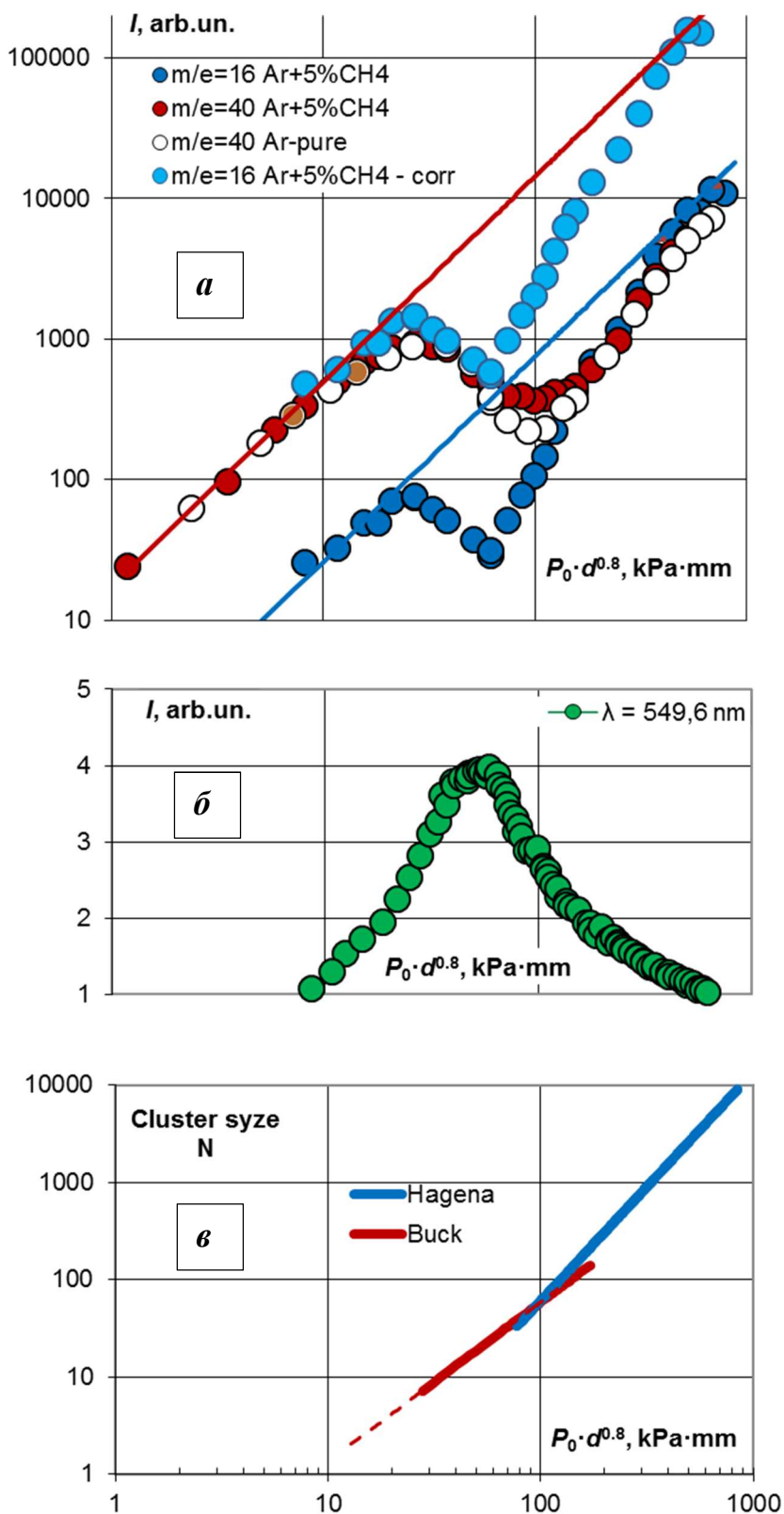


Рис. 4. Смесь Ar+5%CH₄: а) данные масс-спектрометрии; б) результаты оптических измерений; в) расчет среднего размера кластеров

Изменения зависимостей интенсивностей массовых пиков от давления торможения являются традиционными для молекулярно-пучковых измерений в сверхзвуковых конденсирующихся струях (см., например, [20]). Данный процесс проиллюстрирован на рис. 4, а, где показаны результаты масс-спектрометрии для чистого аргона (символы белого цвета – амплитуда Ar^+ , $m/e = 40$) и для смеси аргона с метаном (символы красного цвета – амплитуда Ar^+ , $m/e = 40$ в смеси, символы синего цвета – амплитуда метана, CH_4^+ , $m/e = 16$). Данные по оси абсцисс представлены в виде зависимости от параметра $P_0 \cdot d^{0.8}$, традиционно используемого для обобщения результатов измерений в режимах с конденсацией в струях аргона, по оси ординат – интенсивности сигналов масс-спектрометра в относительных единицах. Здесь же нанесены прямые линии, являющиеся эмпирической аппроксимацией начального (для аргона), а также начального и конечного (для метана) участков экспериментальных данных. Эти прямые эквидистантны, причем расстояние между ними приблизительно соответствует исходному соотношению компонентов смеси.

Регистрируемые в молекулярном пучке зависимости интенсивности мономерных частиц, по-видимому, связаны со сложным газодинамическим процессом, обусловленным как формированием кластерных частиц в потоке [21], так и особенностями регистрации кластеризованных потоков с помощью молекулярно-пучковой системы с масс-спектрометрическим детектором [22]. На фиксированном расстоянии сопло – скиммер при росте локальной плотности с увеличением давления торможения, т.е. при падении числа Кнудсена Kn_s ($\text{Kn}_s = l_s/d_s$, где l_s – длина свободного пробега частиц перед входным отверстием скиммера; d_s – диаметр этого отверстия), перед скиммером нарастает облако рассеянных частиц набегающего потока (так называемое скиммерное взаимодействие [23–25]), состоящее из мономеров. Кластеры, т.е. более тяжелые частицы, преодолевают это рассеивающее облако более эффективно. Диссипирующие при регистрации масс-спектрометром с электронной ионизацией малые кластеры дают возрастание интенсивности мономеров тем большее, чем больше плотность малых кластеров, попадающих в молекулярный пучок и фиксируемых детектором.

Отклонение от линейного роста интенсивности мономеров является начальной границей образования кластеров. Увеличение P_0 и, соответственно, локальной плотности в струе приводит к увеличению среднего размера кластеров. Связывание части мономеров в кластеры и выделение тепла конденсации в струю, приводящее к большему поперечному расширению струи, вызывают падение плотности мономеров на оси струи и, как следствие, уменьшение интенсивности сигналов на массе мономера в молекулярном пучке. Выделенное тепло конденсации частично препятствует дальнейшей димеризации в потоке. С увеличением размеров кластеров, по мере роста давления торможения, происходит перестройка их структуры и изменение фазового состояния. В процессе кластерообразования вследствие коагуляции малые кластеры объединяются в более крупные структуры. Поскольку доля сконденсированных частиц в потоке ограничена [20], это приводит к замедлению падения мономерных сигналов при дальнейшем росте общей плотности в потоке. Обращает на себя внимание тот установленный экспериментальный факт, что мономеры метана при дальнейшем росте P_0 практически возвращаются на исходную зависимость. Для иллюстрации этого процесса и подтверждения эквидистантности эмпирических линейных аппроксимаций экспериментальных данных на графике приведены значения $m/e = 16$ (значки голубого цвета) с 19-кратным увеличением амплитуды, соответствующим исходной 5-процентной доле метана в аргоне (различие в сечениях ионизаций компонентов учтены). Нетрудно убедиться, что в этом случае изменение амплитуд метана ложится на экстраполяцию исходной зависимости для аргона.

В то же время мономерная компонента аргона, несмотря на дальнейший рост интенсивности, к исходной зависимости не возвращается. Поскольку условия конденсации метана и аргона схожие, то, по-видимому, в струе происходит одновременное формирование кластеров метана, аргона, а также смешанных частиц. Примесь метана составляет малую долю в потоке смеси. Поэтому кластеры метана ограничены по размеру по сравнению с кластерами

аргона и смешанными кластерами. При росте числа столкновений в струе вследствие роста плотности, относительное количество «чистых» метановых кластеров малого размера, не вовлеченных в процесс роста смешанных кластеров, по-видимому, возрастает, что и дает регистрируемый сильный рост мономеров метана (рис. 4, *a*) при регистрации в молекулярном пучке. В то же время мономеры аргона продолжают участвовать в процессе формирования аргоновых и смешанных кластеров. Тем не менее, вследствие ограниченности доли конденсата в сверхзвуковой струе, масс-спектрометрический сигнал мономеров аргона при росте давления торможения также возрастает.

Конденсация чистого аргона начинается в наших условиях при значении параметра $P_0 \cdot d^{0.8}$ около 10 кПа·мм, что определяется отклонением от линейной зависимости данных интенсивности мономеров аргона в масс-спектре (рис. 4, *a*). Мономерная зависимость при истечении чистого аргона и аргона в смеси с метаном практически совпадают, а изменение интенсивности метана при значениях $P_0 \cdot d^{0.8} < 60$ кПа·мм равноудалено от графика аргона в соответствии с процентным содержанием примеси (внесены поправки на различие сечений ионизации). Более ранний рост амплитуды мономеров метана при $P_0 \cdot d^{0.8} > 60$ кПа·мм свидетельствует о том, что в этом диапазоне давлений торможения конденсация примеси протекает менее интенсивно, чем конденсация газа-носителя. Поскольку конденсация аргона в смеси протекает аналогично конденсации чистого аргона, можно предположить, что эффективность вклада метана в дальнейший рост смешанных кластеров ослабевает.

Результаты оптических измерений приведены на рис. 4, *b* в виде символов зеленого цвета. Амплитуды спектральных интенсивностей A_{Γ} при вариации давления торможения нормированы на линейную аппроксимацию начальных и конечных частей этих зависимостей. Помимо определения границ существования эффекта, эта нормализация позволила отделить вклад обнаруженного эффекта, приводящего к аномальному росту амплитуды сигналов, от возбуждения прямым электронным ударом, ответственным за линейную зависимость от давления.

Сопоставим данные масс-спектрометрии и спектроскопии. Нетрудно заметить, что аномальное увеличение интенсивности излучения в струе смеси, активированной электронно-пучковой плазмой (рис. 4, *b*), начинается примерно при тех же параметрах $P_0 \cdot d$, что и процесс падения амплитуды мономеров и роста малых кластеров в молекулярно-пучковых масс-спектрометрических измерениях (рис. 4, *a*). Этот эффект ослабевает с ростом давления торможения и полностью исчезает, когда масс-спектр метана возвращается на аппроксимирующую зависимость (при высоких давлениях торможения, $P_0 \cdot d^{0.8} > 400$ кПа·мм). Отметим, что причиной некоторого запаздывания фиксации начала конденсации в молекулярно-пучковых измерениях по сравнению с эффектом аномальной флуоресценции может быть влияние проникновения в струю смеси частиц окружающего фонового газа, состоящих преимущественно из аргона. Поскольку при малых давлениях торможения специфическое число Рейнольдса

$$Re_L = \frac{Re_*}{(P_0/P_\infty)^{0.5}} \quad [24]$$

не превышало 15, боковые скачки уплотнения, препятствующие проникновению частиц фона внутрь струи, практически отсутствовали. Этот эффект затруднял процесс регистрации начала конденсации метана в смеси с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

На рис. 4, *b* нанесены величины среднего размера кластеров в струе чистого аргона, заимствованные из работ [28–29]. В этих работах расчёт размеров кластеров менее 30 [28] и менее 6 [29] считается недостоверным. Поэтому пунктиром нанесена эмпирическая экстраполяция размеров кластеров для меньших значений параметра $P_0 \cdot d^{0.8}$, которая, естественно, не является достоверной и приведена для грубой оценки. Также совершенно очевидно, что поскольку метан конденсируется несколько иначе, чем аргон, размер кластеров метана, а

также, возможно, смешанных кластеров, может отличаться от приведенного расчёта для аргона на рис. 4, в. Тем не менее, можно с известной долей вероятности предположить, что процесс аномальной флуоресценции происходит преимущественно в диапазоне размеров кластеров $N < 100$.

Аналогично, только в более узком диапазоне параметров, происходит процесс аномального изменения интенсивности свечения атома аргона в смеси аргон-моносилан (рис. 5). Символы красного и оранжевого цвета на рис. 5, а обозначают значения масс мономеров аргона и моносилана, соответственно, измеренных методом масс-спектрометрии в молекулярном пучке, сформированном из сверхзвукового потока смеси, а символы сиреневого цвета на рис. 5, б – нормированную интенсивность излучения атомарного аргона (ArI) в этой смеси. Особенностью регистрации моносилана при электронной ионизации в детекторе масс-спектрометра является практически полное отсутствие иона SiH_4^+ ($m/e = 32$), в то время как ионы SiH_3^+ ($m/e = 31$) и SiH_2^+ ($m/e = 30$) имеют примерно одинаковую интенсивность массовых пиков [27]. На рисунке использованы данные для SiH_2^+ .

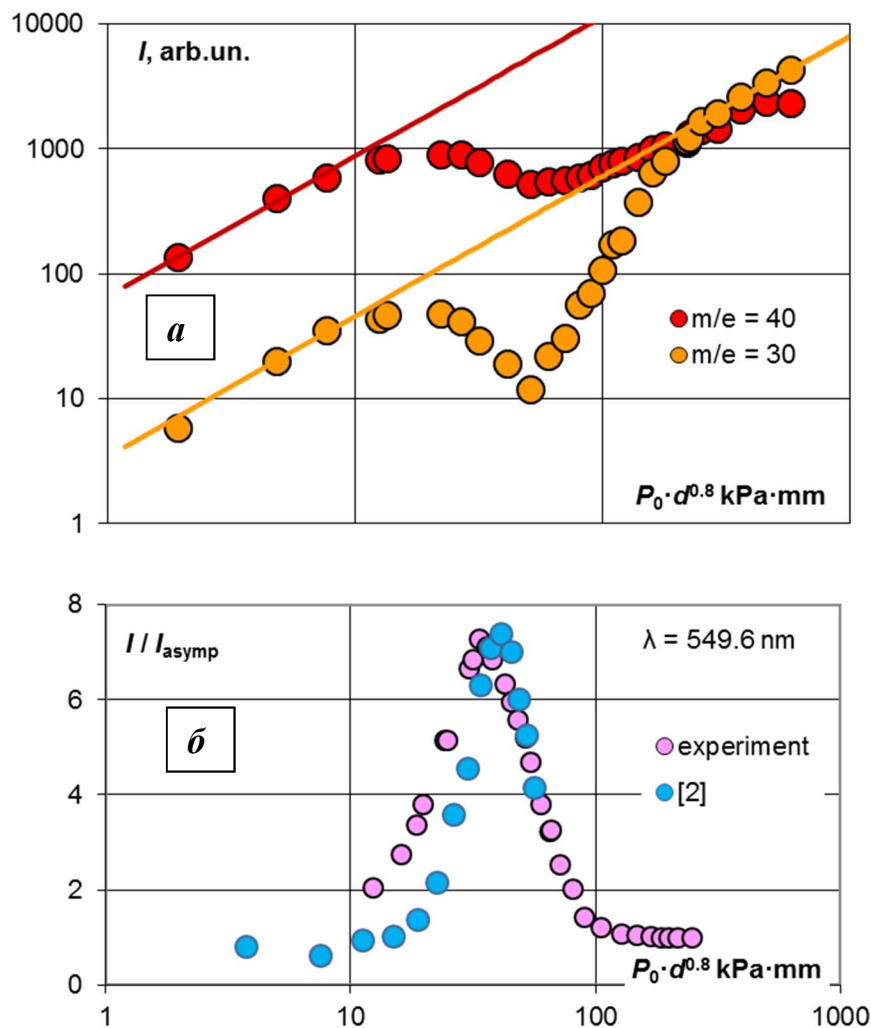


Рис. 5. Смесь Ar + 5% SiH₄: а) данные масс-спектрометрии; б) результаты оптических измерений

Аналогичные результаты для этой смеси были получены ранее в [2], но для ограниченного сверху диапазона давлений торможения, что не позволило авторам [2] оценить пределы проявления эффекта и роли кластеров того или иного размера. Эти данные нанесены на рис. 5б символами светло-синего цвета. Как видно из приведенных данных, результаты совпа-

дают в диапазоне параметров $P_0 \cdot d^{0.8}$, соответствующем интенсивной конденсации и расходятся на её начальном этапе, что может быть обусловлено особенностями регистрации в условиях сильного проникновения в струю фонового газа.

4. Обсуждение

Из анализа экспериментальных данных, полученных при электронно-лучевых и масс-спектрометрических измерениях, следует, что:

- в определенном диапазоне P_0 , ограниченном сверху и снизу, при увеличении давления торможения происходит отклонение от линейного увеличения интенсивности излучения отдельных атомарных линий аргона при электронно-лучевой активации струи смеси, а также их аномальный рост;
- этот эффект наблюдается во всех исследованных смесях аргона с молекулярными добавками, и не наблюдается ни в чистом аргоне, ни в аргон-гелиевой смеси;
- в диапазоне исследованных параметров торможения график зависимости интенсивности спектральной линии ионов аргона (Ar_{II}) при возбуждении электронным пучком является линейным и не имеет подобных особенностей;
- возбуждение уровней атомов аргона селективно, так как аномальный эффект наблюдается для линий, соответствующих переходам только с нескольких энергетически близких уровней атомарного аргона (см., например, [2]);
- начало эффекта в смесях аргон-метан и аргон-моносилан совпадает с начальной стадией конденсации в струе;
- сравнение результатов масс-спектрометрических и спектральных измерений показывает, что в смесях с метаном и моносиланом верхняя граница эффекта по P_0 коррелирует, по-видимому, с образованием в струе крупных смешанных кластеров;
- в условиях аномального возбуждения атомарного аргона, струя смеси излучает во всей области наблюдений, что позволяет оценить минимальное время жизни возбужденных состояний;
- процесс характеризуется очень высокой эффективностью; даже в узкой области активации, определяемой диаметром электронного пучка, интенсивность излучения за счет вторичного аномального эффекта в несколько раз, а с учетом размеров наблюдаемой области, охваченной свечением, на порядки превышает интенсивность свечения за счет прямого электронного возбуждения.

Следовательно, процесс аномального возбуждения происходит на определенной стадии образования кластеров в струе, в смеси с молекулярными добавками. При этом в процессе участвуют молекулы примеси и смешанные кластеры, состоящие из атомов аргона и молекул примеси. Участие молекул примеси обусловлено прекращением аномального свечения в режимах с большими кластерами, когда молекулы примеси, по-видимому, оказываются полностью связанными в кластерах. Предположение об участии именно смешанных кластеров сделано на том основании, что аномальный эффект наблюдается в смесях аргона с небольшой примесью как метана, так и моносилана, хотя процессы образования кластеров в этих смесях различны [18].

Следует учитывать последствия того, что при переходе струи смеси в режим аномальной флуоресценции длительность процесса резко возрастает. Поскольку энергия возбуждения не может удерживаться атомом аргона, не имеющего подобных времен жизни на переходах с фиксируемыми длинами волн, эта энергия должна сохраняться в каком-то другом объекте, имеющемся в струе смеси. Такой частицей, по-видимому, является кластер, при этом, учитывая границы проявления эффекта по P_0 , определенного размера и состава.

Представляет интерес процедура передачи возбуждения от активирующего электрона к излучающему атому аргона. При активации струи электроны могут взаимодействовать с атомами аргона, молекулами смеси и кластерами. Прямое попадание электрона в кластер

должно с большой вероятностью привести к его распаду, поскольку Ван-дер-Ваальсовы силы, удерживающие кластер, имеют глубину потенциальной ямы на уровне десятых долей электрон-вольта [21]. Время нахождения атома аргона в возбужденном состоянии при взаимодействии с электроном пучка мало, за это время атом успевает сместиться в сверхзвуковой струе на расстояние менее 1 мм. В то же время длина зоны свечения в условиях аномального возбуждения составляет по крайней мере несколько десятков сантиметров. Таким образом, наиболее вероятен сложный многоступенчатый механизм, инициируемый электронным возбуждением.

Проанализируем возможные реакции, линейные по току электронов, приводящие к появлению возбужденных атомов аргона ($[X]$ – молекула примеси), привлекая некоторые предположения из [5]:

- 1) $Ar + e \rightarrow Ar^*$ – возбуждение аргона прямым ударом электронов пучка. Процесс реально наблюдается и обеспечивает линейную зависимость интенсивности излучения от давления торможения вне границ проявления аномального эффекта.
- 2) $Ar_n + e \rightarrow Ar_{n-1} + Ar^*$; $Ar_n + e \rightarrow Ar_n^* \rightarrow Ar_{n-1} + Ar^*$; $Ar_n + e \rightarrow Ar_n^*$, $Ar_n^* + Ar \rightarrow Ar_n + Ar^*$ ($n \geq 2$) – возбуждение аргоновых кластеров. Процессы не вносят вклада в аномальное излучение, так как в потоке чистого аргона и его смеси с гелием аномальное возрастание интенсивности свечения не наблюдается. В случае кластеров большого размера ($n \gg 2$), как известно (например, [26, 29]), взаимодействие с быстрыми электронами приводит к развалу кластеров не на мономеры, а на крупные осколки.
- 3) $[X] + e \rightarrow [X]^*$, $[X]^* + Ar \rightarrow Ar^* + [X]$ или $[X] + e \rightarrow [X]^{+*}$, $[X]^{+*} + Ar \rightarrow Ar^{+*} + [X]$ – двухстадийный процесс возбуждения с передачей энергии от возбужденной (в том числе, вполне вероятно, ионизованной) молекулы примеси ($[X]$) к атому аргона. Скорость возбуждения аргона (или с ионизацией на верхние возбужденные уровни) в таком процессе должна быть пропорциональна концентрациям аргона и молекул примеси. Молекул примеси мало, и, в конечном счёте, они преимущественно объединяются в кластерах, что должно ограничить область проявления процесса. Однако несовпадение энергетических уровней аргона и примеси, как нейтральных, так и ионизованных, малые времена жизни возбужденных состояний аргона и примеси, а также отсутствие эффекта для Ar_{II} позволяют вкладом этого механизма пренебречь.
- 4) $[X] + e \rightarrow [X]^*$, $[X]^* + Ar_n \rightarrow (Ar_n[X])^*$, $(Ar_n[X])^* \rightarrow Ar^* + Ar_{n-1}[X]$ – трехстадийный процесс, в котором возбужденная электроном молекула примеси прилипает к аргоновому кластеру. В результате внутрискластерного энергообмена возбуждается один из поверхностных атомов аргона, который излучает после испарения из кластера. Этот механизм противоречит процессу в смеси аргон – моносилан, в которой на начальном этапе образуются кластеры моносилана, а не аргона.
- 5) $Ar + e \rightarrow Ar^*$; $Ar^* + [X]_m \rightarrow (Ar[X]_m)^*$; $(Ar[X]_m)^* \rightarrow Ar^* + [X]_m$ – трехстадийный процесс, в котором энергия, привнесённая возбужденным атомом аргона в кластер примеси ($m \gg 1$), за счёт внутрискластерного энергообмена передаётся обратно атому аргона, испаряющемуся в результате из кластера. Это обратимый процесс, поэтому необъяснима его локализация в определенном диапазоне P_0 и ослабление в области высоких плотностей. При этом подразумевается, что энергетические уровни кластера примеси могут сместиться таким образом, чтобы затем вернуть атому аргона возбуждение с последующим его отсоединением и испусканием фотона. Процесс предполагает большой размер чистых кластеров примеси. Такой механизм мог быть предложен для смеси аргона с моносиланом (по сути, он и предполагался в [2]), но не для смеси с метаном. Наличие в конденсирующейся смеси сколько-нибудь значительного количества чистых кластеров метана, особенно на стадии формирования больших кластеров, представляется маловероятным.

- 6) $Ar + e \rightarrow Ar^*$, $Ar^* + Ar_n[X]_m \rightarrow (Ar_{n+1}[X]_m)^*$, $(Ar_{n+1}[X]_m)^* \rightarrow Ar^* + Ar_n[X]_m$ – процесс, аналогичный предыдущему, но с участием не чистого кластера примеси, а смешанного. Энергия передается в смешанный кластер через присоединение к кластеру возбужденного электронным ударом атома аргона с последующим перераспределением за счет внутрикластерного энергообмена отдельных уровней энергии связанных в кластере частиц, передачей в конечном итоге возбуждения внешнему атому аргона, его испарению и дальнейшему испусканию фотона. Невозможно объяснить селективность такого обратимого процесса. К тому же эффективность возбуждения аргона пропорциональна его концентрации, что также не позволяет объяснить ниспадающую часть графика для нормированной интенсивности при возрастании P_0 , поскольку при высоких плотностях в потоке не связанными в кластерах остаются преимущественно атомы аргона.
- 7) $Ar_n[X]_m + e \rightarrow (Ar_n[X]_m)^* \rightarrow Ar^* + Ar_{n-1}[X]_m$; $Ar_n[X]_m + e \rightarrow (Ar_n[X]_m)^*$, $(Ar_n[X]_m)^* + Ar \rightarrow Ar^* + Ar_n[X]_m$; (здесь $n, m \geq 2$) – двухстадийный процесс с передачей энергии электронного возбуждения от смешанного кластера атому аргона либо при столкновении, либо при отсоединении возбужденного атома. Вероятность возбуждения аргона пропорциональна концентрации смешанных кластеров, что не позволяет объяснить зарегистрированное изменение интенсивности свечения в зависимости от P_0 , а также время свечения.

Таким образом, значительное участие приведенных выше механизмов в процессе аномального возбуждения отдельных уровней атомов аргона маловероятно. Вероятный механизм должен сочетать раннее начало процесса, т.е. на ранней стадии конденсации, разную последовательность образования кластеров аргона и примеси для смесей с метаном и моносиланом, высокую эффективность процесса, длительность периода между электронным возбуждением и спонтанным излучением, прекращение процесса на стадии образования больших кластеров, но при разных значениях P_0 для разных смесей. При учете всех перечисленных условий наиболее вероятным кандидатом на участие в начальной стадии процесса: получении энергии от электрона и дальнейшей её трансляции другим партнерам по газовому потоку - остается только молекула примеси: будучи возбужденной и, вероятно, ионизированной, она в течение времени своего возбуждения может вступать в коллизионные взаимодействия. Прямой перенос возбуждения атому аргона при столкновении маловероятен: энергетические уровни атома и молекулы не совпадают, разница составляет десятые доли электронвольта [27, 30]. Однако такой перенос энергии возможен в кластере, поскольку в кластере происходит некоторое уширение энергетических уровней частиц. С этой точки зрения наибольший интерес представляют малые кластеры, в которых доля частиц, расположенных на поверхности кластера, сопоставима с полным числом частиц в кластере. Поэтому представляется наиболее вероятным взаимодействие смешанных кластеров с возбужденными, и возможно, ионизированными молекулами примеси. Данное предположение подтверждают экспериментальные данные, приведенные на рис. 4–5.

В смеси с моносиланом конденсация примеси начинается в более разреженных условиях. Третьей частицей, забирающей избыток энергии при формировании кластера, наиболее вероятно, является аргон. Поэтому при последующем росте размеров кластера путем присоединения новых частиц преимущественно образуются смешанные кластеры, состоящие из силанового ядра и аргоновой оболочки. Поскольку процесс аномальной флуоресценции ограничен также сверху по величине локальной плотности в области возбуждения электронами, последующие коагуляция или коалесценция, по-видимому, гасят его. Рост интенсивности мономеров моносилана в молекулярно-пучковых измерениях показывает, что начиная с определенного уровня плотности в потоке моносилан не участвует в дальнейшем кластерообразовании. Поскольку в этих условиях гаснет аномальный эффект, то и размер смешанных кластеров также вносит свои ограничения.

В смеси с метаном процесс образования кластеров, по-видимому, происходит иначе. На начальном этапе сразу возможен параллельный процесс образование аргоновых и смешан-

ных кластеров. Выделяемое тепло конденсации нагревает не только аргон, но и метан. Следовательно, как свободные молекулы (и малые кластеры) метана, так и смешанные кластеры небольшого размера присутствуют в смеси до более высоких значений локальной плотности в области возбуждения. Это подтверждает более пологий (при более высоком уровне локальной плотности) выход регистрируемых в молекулярном пучке мономеров метана на аппроксимирующую прямую. Поэтому процесс аномальной флуоресценции также затягивается. Таким образом, смешанные кластеры среднего размера, до 100, в смеси с метаном, по-видимому, дольше присутствуют в потоке с ростом P_0 , т.к. аргон и метан взаимно задерживают рост аргоновой шубы вокруг смешанных кластеров, тогда как в смеси с моносиланом первичная конденсация моносилана обеспечивает быстрый рост аргоновой шубы на смешанных кластерах.

Рассмотрим гипотетический процесс энергообмена в потоках аргона с малыми молекулярными добавками в деталях:

- 8-1) $[X] + e \rightarrow [X]^*$ – молекула примеси возбуждается и, возможно, ионизируется электронным ударом. Почему именно молекула примеси? Варианты с участием возбужденных атомов аргона были рассмотрены выше и по разным причинам отвергнуты. Молекулы примеси в чистом виде с ростом давления торможения, соответственно, локальной плотности частиц в зоне электронного пучка, быстро вовлекаются в процесс кластерообразования, так что процесс с ростом P_0 должен ослабевать (что и наблюдается). Однако вследствие почти одновременного кластерообразования в смеси метана с аргоном, выделение в поток энергии конденсации приводит к задержке конденсации метана (по сравнению с моносиланом), что и наблюдается в задержке ниспадающего участка зависимости в смеси с метаном в отличие от смеси с моносиланом. Предположение о возможной ионизации обусловлено тем, что величина эффекта требует для объяснения больших значений сечения взаимодействия.
- 8-2) $[X]^* + Ar_n[X]_m \rightarrow (Ar_n[X]_{m+1})^*$ – молекула примеси, взаимодействуя со смешанным кластером, передает энергию кластеру и, по-видимому, присоединяется к нему. В пользу последнего предположения говорит тот факт, что изучаемое явление протекает на фоне обеднения газовой смеси молекулами примеси. Можно отметить также, что такой процесс объясняет задержку (хотя и незначительную) начала аномального свечения в смеси с моносиланом по сравнению с метаном. В смеси с метаном смешанные кластеры, по всей видимости, начинают формироваться одновременно с кластерами каждой из компонент смеси в отдельности, в отличие от смеси с моносиланом. Рассматриваемый процесс, в отличие от варианта 7), обусловлен одновременным наличием несвязанных молекул примеси и смешанных кластеров.
- 8-3) $(Ar_n[X]_{m+1})^* \rightarrow Ar^* + Ar_{n-1}[X]_{m+1}$ – за счет внутрикластерного энергообмена возбуждаются отдельные уровни энергии аргона, после чего происходит испускание фотона при эжекции возбужденного атомарного аргона из кластера. Рост размера смешанных кластеров при увеличении P_0 обусловлен прилипанием к зародышу преимущественно кластеров аргона, количество которых в смеси подавляющее. Этот процесс не только не усиливает аномалию, но и приводит к её затуханию. Поэтому можно утверждать, что процесс аномальной флуоресценции имеет место только при определенном размере кластеров, причем предпочтение в составе следует отдать молекулам примеси. Если ориентироваться на зависимость размера кластеров аргона (см. рис. 4, с), можно предположить, что аномальный энергообмен локализован средним размером кластеров порядка 10^2 частиц. Взаимодействие внутри такого кластера является чрезвычайно сложным процессом, попытки описания которого предпринимались неоднократно [31-39]. Нами здесь не предлагается даже эмпирической модели описания внутрикластерного энергообмена. В данном исследовании проиллюстрирован процесс, обусловленный та-

ким энергообменом, и показано большое время жизни возбужденных состояний, возможно в виде фона, внутри смешанных кластеров, в которых частицы находятся, также возможно, в виде жидкой фазы.

Таким образом, после тщательного анализа рассмотренных вариантов мы пришли к выводу, что процесс передачи энергии от электронов пучка в аномальное излучение аргона многостадийен. На первом этапе молекула примеси возбуждается и, возможно, ионизируется электронным ударом, а на втором – присоединяется к небольшому кластеру (количество частиц на поверхности и под ней сопоставимо) и передает ему возбуждение. Следовательно, необходимо чтобы возбужденная молекула донесла возбуждение до кластера, а не потеряла до того, т.е. она должна за время жизни своего возбужденного состояния долететь до кластера. Таким образом, в линейную часть формулы должна войти не относительная скорость молекулы (относительно кластера), а ее произведение на время жизни возбужденного состояния молекулы.

Отношение вкладов в интенсивность излучения аргона за счет аномального возбуждения I_{anom} и прямого электронного удара I_{prim} может быть записано в следующем виде:

$$\frac{I_{\text{anom}}}{I_{\text{prim}}} \sim \frac{n_X \cdot \sigma_{X-e} \cdot \tau_{X^*}}{n_{\text{Ar}} \cdot \sigma_{\text{Ar-e}} \cdot \tau_{\text{Ar}^*}} \cdot n_{\text{cl}} \cdot v_{X^*-\text{cl}} \cdot \tau_{X^*} \cdot \sigma_{X^*-\text{cl}}, \quad (1)$$

где (n_X/n_{Ar}) – отношение концентраций молекулы примеси и атома аргона в области активации; $(\sigma_{X-e}/\sigma_{\text{Ar-e}})$ – отношение сечений возбуждения молекул примеси и атома аргона электронами; $(\tau_{X^*}/\tau_{\text{Ar}^*})$ – отношение оптических времен жизни возбужденных состояний молекулы и атома; n_{cl} – концентрация кластеров в зоне активации; $v_{X^*-\text{cl}}$ – средняя относительная скорость молекулы примеси и кластера; $\sigma_{X^*-\text{cl}}$ – сечение взаимодействия возбужденной молекулы примеси с кластером.

Предложенный нами результат моделирования, приведенный на рис. 6 и 7, обусловлен привязкой механизма к процессу формирования смешанных кластеров. Поэтому сильно зависит как от его размеров, так и от состава, а также стратификации кластера, т.е. от того, что было зародышем, что за частицы присутствуют на его поверхности, и пр. Следовательно, модель и эксперимент были привязаны по параметру $P_0 \cdot d$, а интенсивности были сведены в максимум.

По предложенной модели были проведены расчеты зависимости относительной интенсивности излучения атома аргона от давления торможения для смесей аргон-метан и аргон-моносилан. Полная интенсивность излучения $I = I_{\text{anom}} + I_{\text{prim}}$ может быть представлена в виде

$$\frac{I}{I_{\text{prim}}} = 1 + A \cdot n_X \cdot \frac{n_{\text{cl}}}{n_{\text{Ar}}}$$

Все постоянные или слабо изменяющиеся величины (сечения, времена жизни и относительные скорости участников процесса) были объединены в параметре A , определив его в качестве нормирующего (совпадение интенсивностей в максимуме). Поэтому в формуле остались только три параметра: $n_X \cdot n_{\text{cl}}/n_{\text{Ar}}$, т.е. комбинация из концентраций примеси, носителя и кластеров. Концентрация молекул примеси n_X при различных P_0 оценивалась по результатам спектральных измерений, концентрация атомов аргона n_{Ar} – по результатам масс-спектрометрических измерений, концентрация кластеров n_{cl} грубо оценивалась по величине падения сигнала мономеров аргона и зависимостям среднего размера кластеров чистого аргона от давления, приведенным в работах [28–29] и показанным на рис. 4, с. Амплитуда для сравнения кривых подбиралась изменением параметра A , хотя все эти концентрации – в относительных единицах, и нас интересовало только их относительное изменение от P_0 .

Результаты расчета для смеси аргона с метаном приведены на рис. 6. Здесь нанесены интенсивность излучения атомарного аргона в этой смеси, нормированная так же, как на

рис. 4 (значки красного цвета) и результаты расчета (сплошная линия синего цвета). Расчет хорошо описывает изменение экспериментальных данных на начальном участке проявления аномального эффекта, наблюдается хорошее совпадение по положению максимума. Однако в области высоких давлений расчет дает несколько завышенные значения в сравнении с экспериментальными данными. Это может быть связано с отсутствием достоверных данных по среднему размеру и концентрации кластеров в исследуемых смесях, так как использованы данные для чистого аргона.

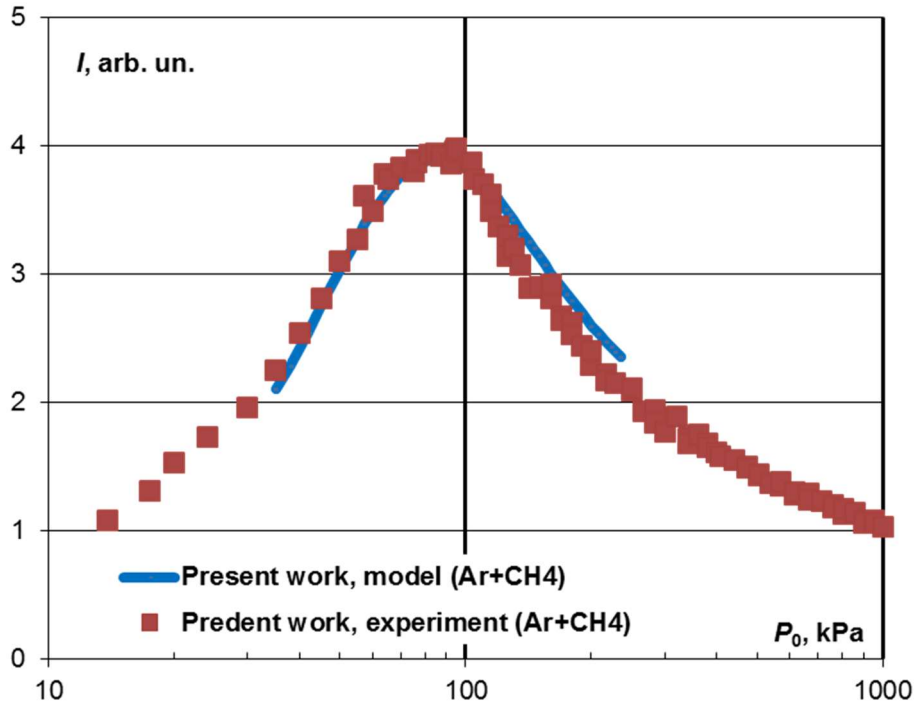


Рис. 6. Сравнение экспериментальной и расчетной зависимостей аномальной интенсивности спектральной линии аргона ($\lambda = 549.6$ nm) от давления торможения. Смесь Ar+ 5% CH₄

Результаты моделирования для смеси аргона с моносиланом показаны на рис. 7. Здесь расчет (сплошная кривая синего цвета), подобно результатам для аргон-метановой смеси, сравнительно хорошо совпадает с экспериментом (значки красного цвета) на участке ослабления аномального эффекта, однако хуже описывает положение максимума эффекта и начального участка зависимости. Как отмечалось выше, эффект аномального излучения в смеси с моносиланом проявляется при меньших значениях давления торможения, что, по-видимому, обусловлено ранней конденсацией моносилана, тогда как в смеси с метаном конденсация компонентов смеси начинается практически одновременно и выделение тепла конденсации аргона может тормозить образование смешанных кластеров. Однако в области малых значений P_0 в струю проникает фоновый газ, что также искажает условия как конденсации, так и излучения. Поэтому оценка размера малых кластеров в струе менее достоверна при низких P_0 . В результате использование в расчетах данных для чистого аргона более достоверно для смеси аргона с метаном, тогда как в аргон – силановой смеси дает существенную погрешность. Подтверждением данного предположения является сравнение результатов данной работы с данными из [2], также нанесенными на рис. 7 (значки зеленого цвета). Данные сравниваемых экспериментов совпадают на спадающем участке зависимости интенсивности излучения, тогда как расходятся в области низких давлений торможения, что также может быть обусловлено различием уровней фонового давления и, соответственно, условий по проникновению фона на ось струи.

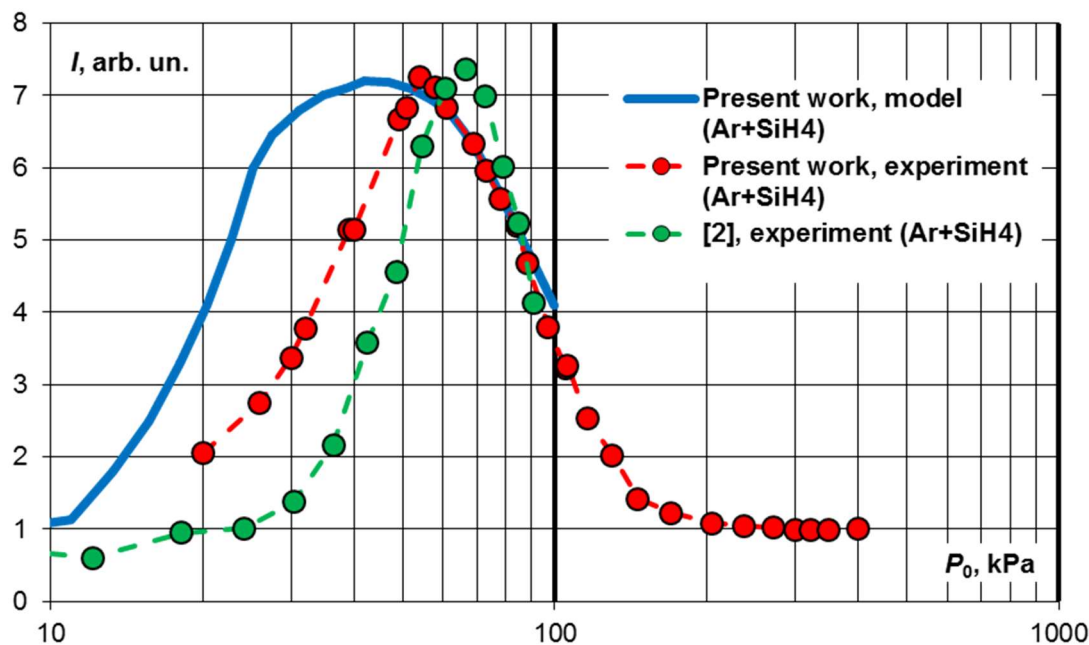


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетной зависимостей аномальной интенсивности спектральной линии аргона ($\lambda = 549.6$ nm) от давления торможения. Смесь Ar + 5 % SiH₄

С учетом указанных обстоятельств – отсутствием данных по среднему размеру и концентрации кластеров в сверхзвуковых струях смесей аргона с молекулярными добавками – можно, тем не менее, считать наблюдаемое совпадение результатов расчета и эксперимента хорошим. Такое совпадение подтверждает допустимость предположений, заложенных в основе предлагаемой модели многостадийного молекулярно-кластерного процесса возбуждения аргона в конденсирующемся потоке смеси, активируемой пучком электронов, и может послужить основой для дальнейшего описания механизмов наблюдаемого процесса. К сожалению, приведенные выводы из полученных экспериментальных данных, хотя и дают объяснение возможному протеканию процесса, тем не менее не подкреплены полноценным теоретическим описанием процесса.

4. Заключение

Таким образом, в исследуемом диапазоне газодинамических параметров при активации струи смеси электронным пучком задействованы два основных механизма переноса энергии электронов в излучение атомов аргона:

- 1) возбуждение прямым электронным ударом, обеспечивающим линейную зависимость интенсивности излучения от давления торможения вне границ проявления аномального эффекта;
- 2) обнаруженный сложный процесс, наблюдаемый в струе смеси в определенном диапазоне параметров и включающий как свободные атомы, так и молекулы или молекулярные ионы и кластеры, предположительно смешанные.

Методами электронной спектроскопии и молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследовано влияние высокоэффективного селективного возбуждения атомарных уровней аргона на активацию струи смеси аргона с метаном и моносианом. Установлены корреляции между процессами аномального возбуждения и стадиями конденсации в струе. Установлено, что наблюдаемый эффект нелинейного увеличения интенсивности излучения атомов аргона в активированной смеси ограничен стадией образования смешанных комплексов, состоящих из газа-носителя и молекулярных добавок, при наличии определенного количества молекул

примеси. Рассмотрена возможность каскадного механизма обмена энергией в струях смеси, приводящего к возникновению долгоживущих возбужденных состояний смешанных кластеров в конденсирующейся струе, активируемой электронами. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов по предложенной эмпирической модели ионно-кластерного взаимодействия в сверхзвуковых струях аргона с малыми добавками метана и моносилана при электронно-лучевой активации.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Прикладная физика» физического факультета НГУ при финансовой поддержке РФФ (№ 22-11-00080).

Литература

1. Khmel, S. Ya., Sharafutdinov, R. G., Abstracts of invited lectures and contributed papers of 15th ESCAMPIG. Hungary, Vol. 24A, 2000, p. 384.
2. Sharafutdinov, R. G., and Khmel, S. Ya., “Abnormal optical emissions in a condensing monosilane–argon gas jet activated by electron beam plasma,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 23, No. 3, 2003, pp. 463–488. DOI: 10.1023/A:1023230931546
3. Golomb, D., and Good, R. E., “Clusters in isentropically expanding nitric oxide and their effect on the chemiluminous NO–O reaction,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 49, 1986, pp. 4176–4180. <https://doi.org/10.1063/1.1670732>
4. Madirbaev, V. Zh., Zarvin, A. E., Korobeishchikov, N. G., and Sharafutdinov, R. G., “Ion-cluster reactions initiated by an electron beam in mixtures of argon with methane and monosilane,” *Physics of the Solid State*, Vol. 44, No. 3, 2002, pp. 515–517. DOI: 10.1134/1.1462691
5. Madirbaev, V. Gh., Zarvin, A. E., Korobeishchikov, N. G., “Abnormal excitation of argon radiation upon electron-beam activation in condensed supersonic jets of mixtures,” *XXXI International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG XXXI)*. Granada, Spain, July 2013, Proceedings. PS2-085.
6. Zarvin, A. E., Madirbaev, V. Zh., Korobeishchikov, N. G., “Highly effective ion-cluster mechanism of selective excitation of argon levels in jets of mixtures,” *XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-21)* [Electronic resource]: abstracts / (Sept. 2014 in Delft, the Netherlands) / Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia & Delft University of Technology, TU Delft Process Technology Institute, The Netherlands; ed.: A.S. Noskov; comp.: T.V. Zamulina – Novosibirsk: BIC, 2014.
7. Dubrovin, K. A., Zarvin, A. E., Kalyada, V. V., and Yaskin, A. S., “Causes of the glow of the anomalous secondary flow in supersonic clustered jets excited by a high-voltage electron beam,” *Technical Physics Letters*, Vol. 46, No. 4, 2020, pp. 337–340. DOI: 10.1134/S1063785020040057
8. Zarvin, A. E., Khudozhnikov, V. E., Dubrovin, K. A., Kalyada, V. V., and Yaskin, A. S., “Plasma chemical reactions initiation in supersonic jets by a high-voltage electron beam,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, Vol. 1683, No. 032008, 2020. doi:10.1088/1742-6596/1683/3/032008
9. Zarvin, A. E., Kalyada, V. V., Madirbaev, V. Zh., Korobeishchikov, N. G., Khodakov, M. D., Yaskin, A. S., Khudozhnikov, V. E., Gimelshein, S. F., “Condensable Supersonic Jet Facility for Analyses of Transient Low-Temperature Gas Kinetics and Plasma Chemistry of Hydrocarbons,” *IEEE Transact. Pl. Sci.*, Vol. 45, No. 5, 2017, pp. 819–827. DOI: 10.1109/TPS.2017.2682901
10. Korobeishchikov, N. G., Zarvin, A. E., Madirbaev, V. Z., “Hydrodynamics of pulsed supersonic underexpanded jets: Spatiotemporal characteristics,” *Tech. Phys.*, Vol. 49, No. 8, 2004, pp. 973–981.
11. Kazakov, V. V., Kazakov, V. G., Kovalev, V. S., Meshkov, O. I., Yatsenko, A. S., “Electronic structure of atoms: atomic spectroscopy information system,” *Physica Scripta*, Vol. 92. 105002, 2017. DOI: 10.1088/1402-4896/aa822e

12. Zarvin, A. E., Kalyada, V. V., Madirbaev, V. Zh., Korobeishchikov, N. G., Khodakov, M. D., Yaskin, A. S., Khudozhitkov, V. E., Gimelshein, S. F., “Condensable Supersonic Jet Facility for Analyses of Transient Low-Temperature Gas Kinetics and Plasma Chemistry of Hydrocarbons,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 45, No.5. 2017, pp. 819–827. DOI: 10.1109/TPS.2017.2682901
13. Smith, J. A. and Driscoll, J. F., “The electron-beam fluorescence technique for measurements in hypersonic turbulent flows,” *J. Fluid Mech.*, Vol. 72, Part 4, 1975, pp. 695–719.
14. Zarvin, A. E., Khudozhitkov, V. E., and Kalyada, V. V., “Features of the methane clusters formation in supersonic jets of methane and its mixtures with monatomic gases,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Vol. 387, 012086, 2018. doi:10.1088/1757-899X/387/1/012086
15. Khudozhitkov, V. E., Zarvin, A. E., and Kalyada, V. V., “The role of carrier gas in cluster formation in methane supersonic jets,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, Vol. 1105, 012112, 2018. doi:10.1088/1742-6596/1105/1/012112.
16. Korobeishchikov, N. G., Zarvin, A. E., Madirbaev, V. Zh., Sharafutdinov, R. G., “Condensation of argon, monosilane and their mixtures in a pulse free jet,” *Pl. Chem. Pl. Proc.*, Vol. 25, No. 4, 2005, pp. 319–349. DOI: 10.1007/s11090-004-3132-9
17. Hagena, O. F., and Obert, W., “Cluster formation in expanding supersonic jets: effect of pressure, temperature, nozzle size, and test gas,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, No. 5, 1972, pp. 1793–1802. <https://doi.org/10.1063/1.1677455>
18. Zarvin, A. E., Madirbaev, V. Zh., Korobeishchikov, N. G., Gartvich, G. G., and Sharafutdinov, R. G., “Effect of small methane and monosilane additives on clustering in pulsed supersonic argon jets,” *Technical Physics*, Vol. 50, No. 11, 2005, pp. 1444–1450.
19. Korobeishchikov, N. G., Zarvin, A. E., Kalyada, V. V., Schmakov, A. A., “Pulsed Gas Jets for Formation of High-Intensity Cluster Beams,” *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Vol. 2, 2012, pp. 31–34. doi:10.4236/ampc.2012.24B009
20. Golomb, D., Good, R. E., Bailey, A. B., Busby, M. R., and Dawbarn, R., “Dimers, Clusters, and condensation in free jets. II,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 57, No. 9, 1972, pp. 3844–3852. doi:10.1063/1.1678854
21. Smirnov, B. M., “Generation of cluster beams,” *Physics – uspekhi*, Vol. 46, No. 6, 2003, pp. 589–628. DOI: 10.1070/PU2003v046n06ABEH001381
22. Zarvin, A. E., Kalyada, V. V., and Khudozhitkov, V. E., “Features of molecular-beam mass spectrometry registration of clusters in underexpanded supersonic jets,” *Thermophys. Aeromech.*, Vol. 24, No. 5, 2017, pp. 671–681. DOI 10.1134/S0869864317050031
23. Bird, G. A., “Transition regime behavior of supersonic beam skimmers,” *Phys. Fluids*, Vol. 19, 1976, pp. 1486–1491. doi: 10.1063/1.861351
24. Zarvin, A. E., Sharafutdinov, R. G., “On the formation of supersonic molecular beam with skimmer,” *Rarefied Gas Dynamics*. Ed. R. Campargue. Paris, France. *Proceedings of 11-th International Symposium*. Vol. II, 1979, pp. 991–1000.
25. Verheijen, M. J., Beijerinck, H. C. W., Renes, W. A., Verster, N. F., “A quantitative description of skimmer interaction in supersonic secondary beams: Calibration of absolute intensities,” *Chem. Phys.*, Vol. 85, No. 1, 1984, pp. 63–71. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(84\)85173-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(84)85173-3)
26. Schütte, S., Buck, U., “Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact,” *Intern. J. Mass Spectrom.*, Vol. 220, No. 2, 2002, pp. 183–192.
27. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>
28. Hagena, O. F., “Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows,” *Surface Science*, Vol. 106, No. 1–3, 1981, pp. 101–116. doi.org/10.1016/0039-6028(81)90187-4
29. Buck, U., and Krohne, R., “Cluster size determination from diffractive He atom scattering,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 105, No. 13, 1996, pp. 5408–5415. DOI: 10.1063/1.472406
30. Striganov, A. R., and Sventitskii, N. S. *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. 1968. Plenum, N.Y.

31. Berry, R. S., Smirnov, B. M., “Phase transitions and adjacent phenomena in simple atomic systems,” *Physics – Uspekhi*, Vol. 48, No. 4, 2007, pp. 345–388. DOI: 10.1070/PU2005v048n04ABEH002022
32. Zhukhovitskii, D. I., “Molecular dynamics study of cluster evolution in supersaturated vapor,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, 1995, pp. 9401–9407. <https://doi.org/10.1063/1.470000>
33. Bernstein, E. R., “Dynamics and photochemistry of neutral Van der Waals clusters,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 46, 1995, pp. 197–222.
34. Baletto, F., Ferrando, R., “Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic, and kinetic effects,” *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 77, No. 1, 2005, pp. 371–423.
35. Lundwall, M., Lindblad, A., Bergersen, H., Rander, T., Öhrwall, G., Tchapyguine, M., Peredkov, S., Svensson, S., and Björneholm, O., “Photon energy dependent intensity variations observed in Auger spectra of free argon clusters,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. 39, 2006, pp. 3321–3333. doi:10.1088/0953-4075/39/16/015
36. Lundwall, M., Fink, R. F., Tchapyguine, M., Lindblad, A., Öhrwall, G., Bergersen, H., Peredkov, S., Rander, T., Svensson, S., and Björneholm, O., “Shell-dependent core-level chemical shifts observed in free xenon clusters,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. 39, 2006, pp. 5225–5235. doi:10.1088/0953-4075/39/24/018
37. Malins, A., Williams, S. R., Eggers, J., Tanaka, H., Royall, C. P., “The effect of inter-cluster interactions on the structure of colloidal clusters,” *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 357, No. 2, 2011, pp. 760–766. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.021>
38. Richter, C., Hollas, D., Saak, C.-M., Förste, M., Miteva, T., Mucke, M., Björneholm, O., Sisourat, N., Slaviček, P., and Hergenhan, U., “Competition between proton transfer and intermolecular Coulombic decay in water,” *Nature Communication*, 2018, 9:4988 DOI: 10.1038/s41467-018-07501-6
39. Aladi, M., Bolla, R., Rácz, P., Földes, I. B., “Noble gas clusters and nanoplasmas in high harmonic generation,” *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B*. Vol. 369, 2016, pp. 68–71. DOI: 10.1016/j.nimb.2015.10.061

Статья поступила в редакцию 8 июля 2022 г.