

УДК 333.6.6.011

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЯХ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С
ИМПУЛЬСНЫМИ СВЕРХЗВУКОВЫМИ СТРУЯМИ****Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н., Застенкер Н.Н.***Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
г. Москва*tdn@phys.chem.msu.ru**Аннотация**

Предложен метод экспериментального определения постоянной C_6 ветви притяжения потенциала межатомного взаимодействия, основанный на кинетической модели расширения импульсной сверхзвуковой струи. Измеряемой величиной является положение максимума времяпролетного спектра, связанное, согласно модели, с C_6 и условиями в источнике струи аналитическим соотношением. Определенные таким образом C_6 для инертных газов и их смесей с гелием удовлетворительно совпадают со значениями, полученными в экспериментах со стационарными сверхзвуковыми струями.

**METHOD OF DETERMINATION OF INTERACTION POTENTIAL
PARAMETERS AT LOW ENERGIES FROM EXPERIMENTS WITH
SUPERSONIC PULSED JETS**

A method for the experimental determination of constant C_6 for the attractive branch of interaction potential, which based on the kinetic model of a supersonic pulsed jet expansion, was suggested. The measured quantity is a position of maximum on the time-of-fly spectrum connected with C_6 and source conditions by analytical relationship according to the model. The values of C_6 thus determined for rare gases and their mixtures with helium agree satisfactorily with the values obtained from the experiments with supersonic steady jets.

1. Введение

Определение параметров потенциала межчастичного взаимодействия в области низких температур (1 – 200 К) представляет фундаментальный и практический интерес, в частности, для описания процессов в верхних слоях атмосферы Земли и межзвездного пространства [1]. Информацию о межчастичных взаимодействиях получают из спектроскопических данных, из данных по термофизическим свойствам газов и жидкостей и т.д. [2]. Однако большинство этих методов неприменимы в области температур ниже температуры конденсации газа.

В экспериментах со сверхзвуковыми струями и молекулярными пучками широко используют такое свойство струй, как глубокое охлаждение по поступательным и внутренним степеням свободы (вплоть до 1 К) при определенных условиях в источнике струе, исключающих конденсацию газа. Поэтому такие эксперименты могут служить наиболее прямым источником информации о межчастичных взаимодействиях в области низких температур. Следует отметить, что при этих температурах доминирующую роль при взаимодействии частиц играют силы притяжения [3, 4]. В работах [4-7] был развит метод

определения ветви притяжения потенциала взаимодействия из экспериментальной зависимости параметров стационарной сверхзвуковой струи (кинетическая температура, «скольжение» скоростей) от условий в источнике (давление, температура, диаметр сопла, состав газа). Применение этого метода к чистым инертным газам и их смесям подробно описано в [8]. При этом для определения параметров молекулярного пучка использовалась времяпролетная методика, позволяющая получить времяпролетный спектр, восстановить из него функцию распределения частиц по скоростям и определить все необходимые моменты функции распределения – плотность, среднюю скорость и температуру. Подобным образом можно поступить и в случае импульсных сверхзвуковых струй, экспериментальные установки с которыми на один - два порядка компактнее и дешевле установок со стационарными струями. Однако трудности определения аппаратной функции и нестационарное поведение параметров импульсной струи осложняют, а порой делают невозможной интерпретацию результатов эксперимента.

На основе кинетической модели импульсной сверхзвуковой струи [9, 10] в работе [11] предложен метод определения параметров потенциала межатомного взаимодействия. Измеряемой величиной в этом случае является положение максимума времяпролетного спектра (зависимости мгновенной плотности частиц от времени) на некотором расстоянии L (база пролета) от источника струи. В этой работе были получены аналитические соотношения, связывающие положение максимума мгновенной плотности частиц с условиями в источнике струи и параметрами потенциала взаимодействия.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальной проверке предложенной модели на инертных газах и их смесях, данные о потенциале взаимодействия которых были получены в эксперименте со стационарными струями.

2. Экспериментальная часть

Экспериментальная установка для получения импульсной сверхзвуковой струи и молекулярного пучка и исследованию их характеристик представляет собой вакуумную систему с соответствующими откачными устройствами и вакуумной арматурой, снабженную импульсным клапаном и квадрупольным масс-спектрометром (рис.1).

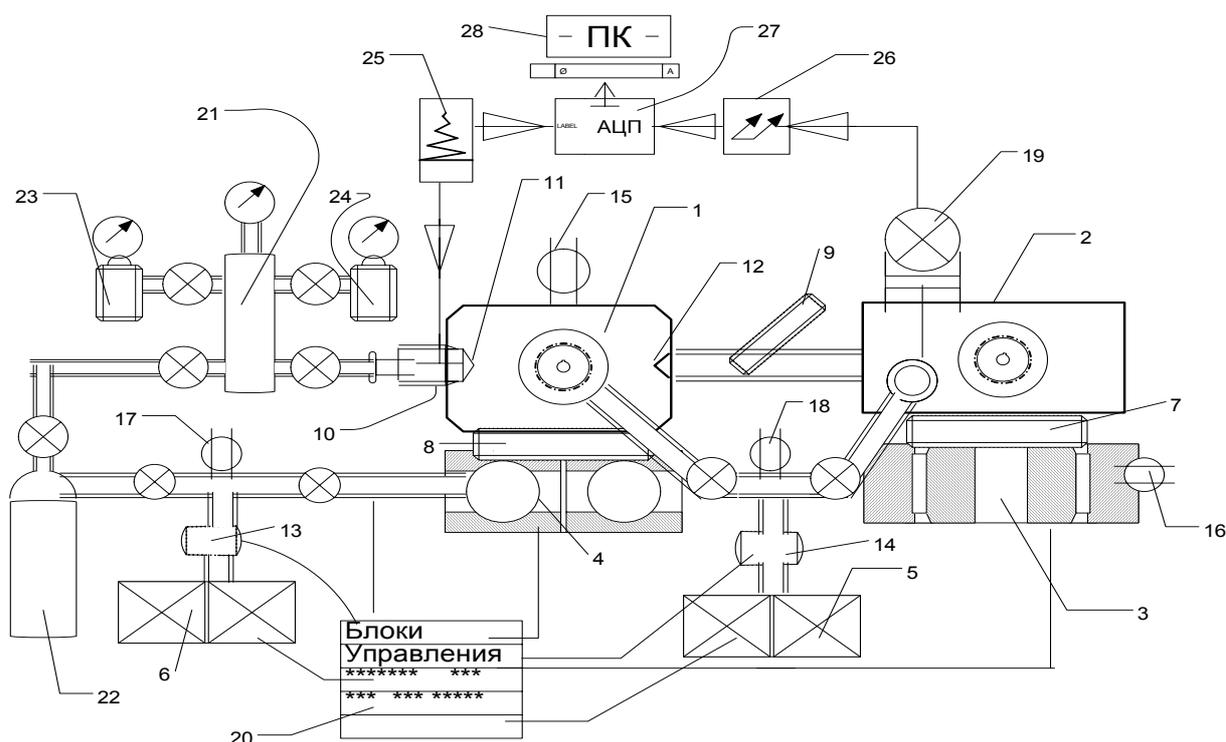


Рис.1. Схема экспериментальной установки с импульсной сверхзвуковой струей: 1, 2 – вакуумные камеры; 3 – магнитоэлектрический насос; 4 – турбомолекулярный насос; 5, 6 – форвакуумные насосы; 7, 8, 9 - вакуумные затворы; 10 – импульсный клапан; 11 – сопло; 12 – скиммер; 13, 14 – электромагнитные клапаны; 15, 16, 17, 18 – вакуумметры; 19 – масс-спектрометр; 20 – блоки управления насосами, клапанами; 21 – коллектор; 22 – смеситель; 23, 24 – газовые баллоны; 25 – блок управления клапаном; 26 – предусилитель; 27 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП); 28 – персональный компьютер.

Вакуумная система представляет собой двухкамерный комплекс из нержавеющей стали – камера сопла (1) и камера масс-спектрометрического детектирования (2). Вакуумирование камеры (1) осуществляется турбомолекулярным насосом ТМН 500 (4) в паре с форвакуумным насосом (6), обеспечивающим вакуум 2×10^{-5} Па, вакуумирование камеры (2) – магнитоэлектрическим насосом Riber 401-350 (3) с предельным вакуумом 10^{-8} Торр. При этом контроль за давлением в камере (1) осуществляется с помощью вакуумметра (15) ВМБ-14, а контроль за давлением в камере (2) – по датчику (16) тока магнитоэлектрического насоса Riber 401-350. Предусмотрена возможность разгерметизации камер без отключения насосов благодаря шиберным вакуумным затворам (7) и (8). Камеры (1) и (2) соединяются между собой скиммером (11) диаметром 0.2 см фирмы Veam Dynamic и могут перекрываться прямопроходным затвором (9).

Система напуска газа состоит из коллектора (21), который соединен со смесителем (22), импульсным клапаном (10) и газовыми баллонами с инертными газами. Давление в системе

контролируется образцовым манометром коллектора (диапазон давлений от 0 до 7 атм.). Система напуска откачивается через смеситель посредством форвакуумной магистрали (6).

Источником импульсной сверхзвуковой струи является осесимметричное сопло (11) диаметром 0.025 см, управляемое электромагнитным клапаном General Valve. Параметры работы клапана задаются блоком управления клапана (25) IOTA ONE General Valve. Формирование молекулярного пучка осуществляется за счет конического скиммера диаметром 0.2 см. Расстояние от сопла до детектора молекулярного пучка – времяпролетная база (L) – составляет 91.7 см.

В качестве детектора молекулярного пучка использовался квадрупольный масс-спектрометр QMA-450 (19) фирмы Balzers. Датчик масс-спектрометра (МС) регистрирует сигнал, пропорциональный плотности частиц в каждый момент времени. Сигнал со вторичного умножителя (ВЭУ) МС (19) усиливается с помощью предусилителя (26) с коэффициентом усиления 10^4 и поступает на 16-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) фирмы National Instruments (27) со скоростью отцифровки 250 кГц, работающий в комплексе с персональным компьютером (ПК). Запуск АЦП осуществляется от блока управления клапаном (25). Сбор и обработка данных производилась на ПК (28) с помощью пакета программ LabView. Разрешение времяпролетного спектра составляет 4 мкс.

Перед проведением эксперимента была осуществлена юстировка сопла, скиммера и датчика масс-спектрометра с использованием юстировочного лазера. Для этого было разработано соответствующее приспособление, дающее возможность перемещать камеры друг относительно друга в трех направлениях. Это позволяет выставить на одной оси сопло и датчик масс-спектрометра, скиммер же был оснащен независимым приспособлением для установки его на этой оси. Далее была проведена более точная юстировка по положению максимума масс-спектрометрического сигнала гелия.

Времяпролетные измерения проводились следующим образом: блок управления импульсным клапаном подавал импульс напряжения на клапан длительностью τ_s и одновременно запускал АЦП. Блок развертки квадрупольного масс-спектрометра настраивался на определенную массу и регистрировал времяпролетный спектр этой массы на расстоянии L от источника струи.

Время задержки открытия клапана τ_k определялось с помощью быстродействующего ионизационного датчика FIG-1 фирмы Veam Dynamics.

При анализе времяпролетных спектров учитывались времена задержки, связанные с пролетом газового пакета от среза сопла до точки формирования газового шара – τ_s и пролетом ионов в масс-спектрометре – τ_u [12].

В эксперименте использовались следующие инертные газы : гелий марки А (чистота 99.995 %), неон марки 4.8 (99.998 %), криптон марки 5.5 (99.9995 %), ксенон марки 5.5 (99.995 %). Использовались также смеси инертных газов мольного состава 1 (Ne, Ar, Kr, Xe): 13, 27, 55 (He).

Измерения положения максимума плотности $t_{\alpha\alpha}^{\max}$ в случае однокомпонентных струй (He, Ne, Ar, Kr и Xe) и сдвига $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$ в случае смесей He с Ne, Ar, Kr и Xe проводились при температуре $T_0^0=295$ К и давлениях в камере сопла $p_0^0=1\div 7$ атм. с интервалом в одну атмосферу. Относительные ошибки измерения p_0^0 и T_0^0 составляли 0.33% и 0.25%, соответственно. При этом для каждого состава и давления результат является средним по серии из трех измерений.

Типичные времяпролетные спектры приведены на рис.2 для Xe при давлении в источнике $p_0^0 = 5$ атм. и на рис.3 для He и Xe в смеси Xe–He (1:13) при таком же давлении.

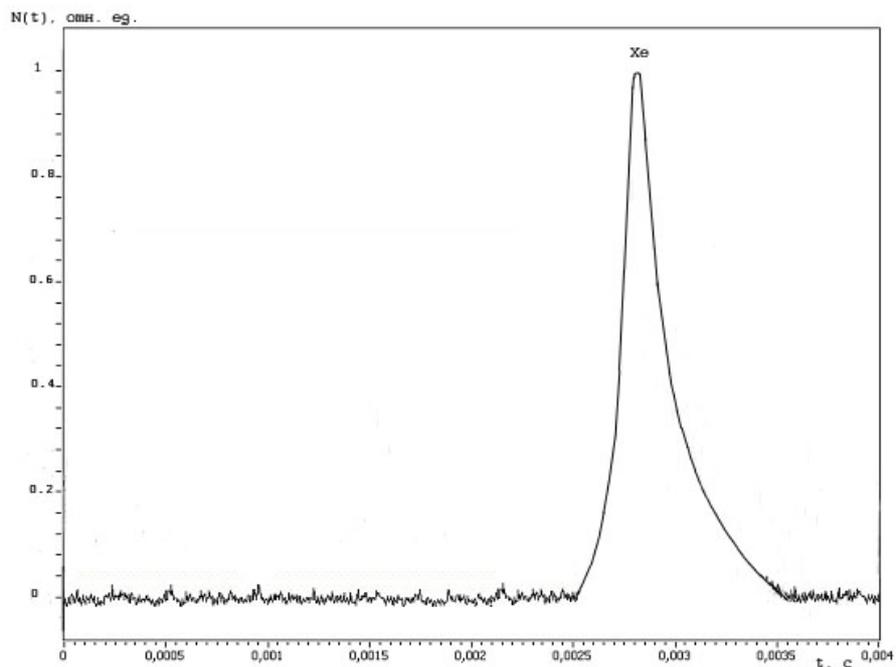


Рис.2. Времяпролетный спектр ксенона при давлении 5 атм.

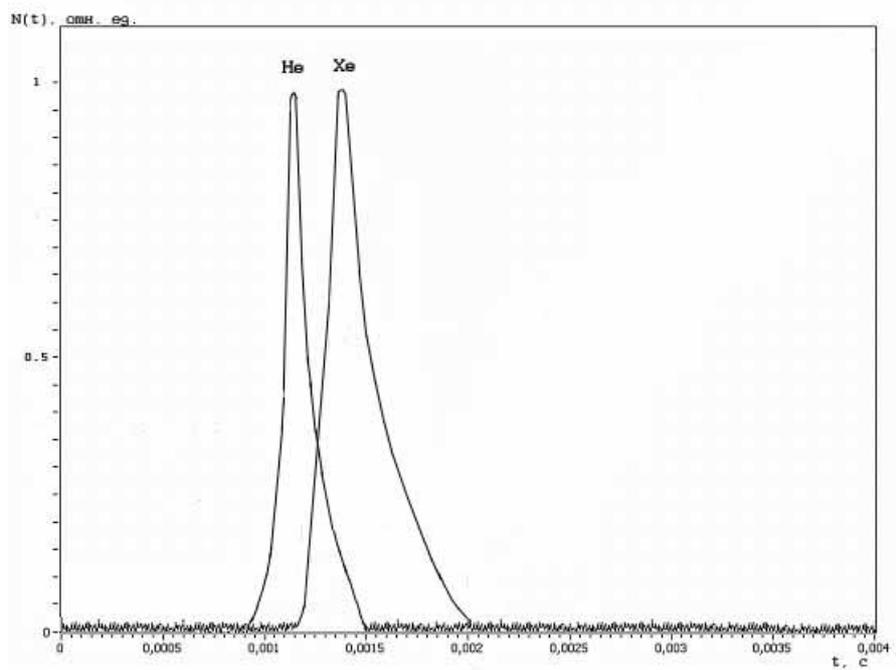


Рис.3. Времяпролетные спектры He и Xe в смеси Xe-He (1:13) при давлении 5 атм.

Положения максимумов плотности на времяпролетных спектрах (в зависимости от давления в источнике) представлены на рис.4 для однокомпонентных струй He, Ne, Ar, Kr и Xe, а для сдвигов в положении максимумов плотности в случае смесей Ne, Ar, Kr и Xe с He для различных мольных соотношений – на рис.5 – 8.

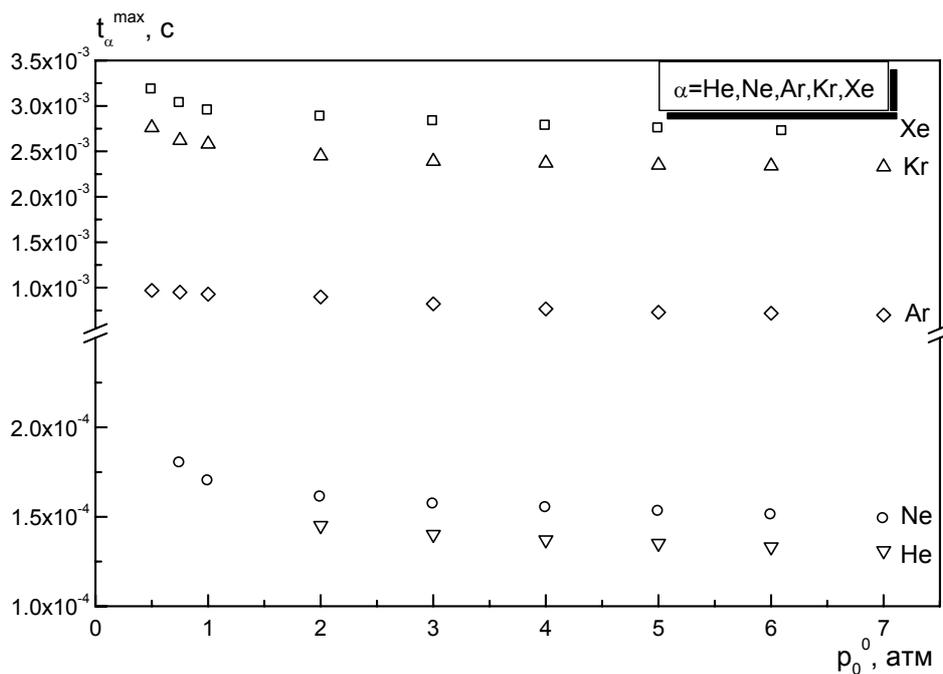


Рис.4. Положение максимумов плотности на времяпролетных спектрах инертных газов при различных давлениях.

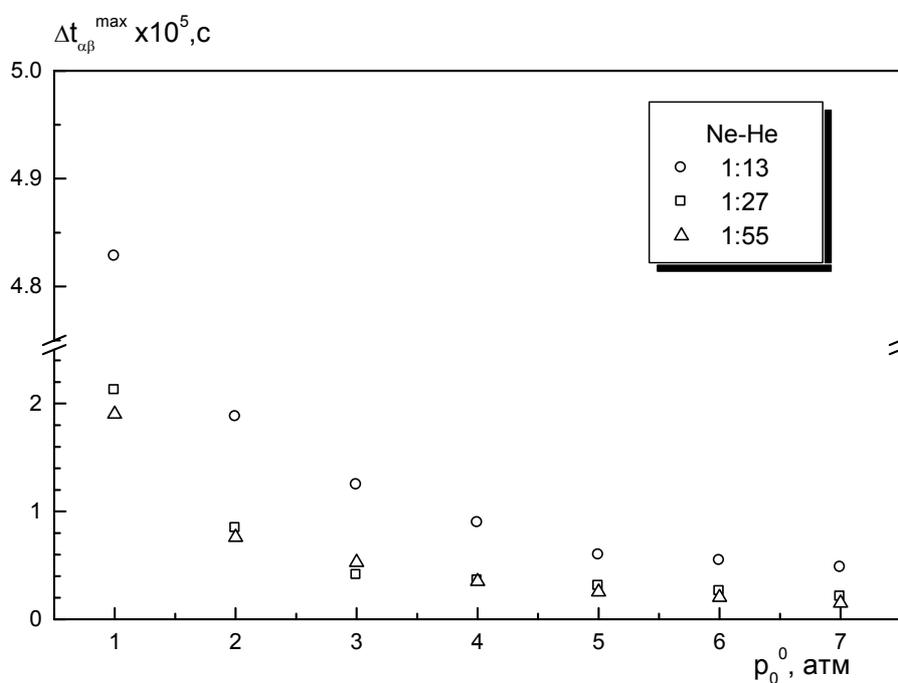


Рис.5. Сдвиги положений максимумов плотностей на времяпролетных спектрах для смесей Ne-He в зависимости от давления.

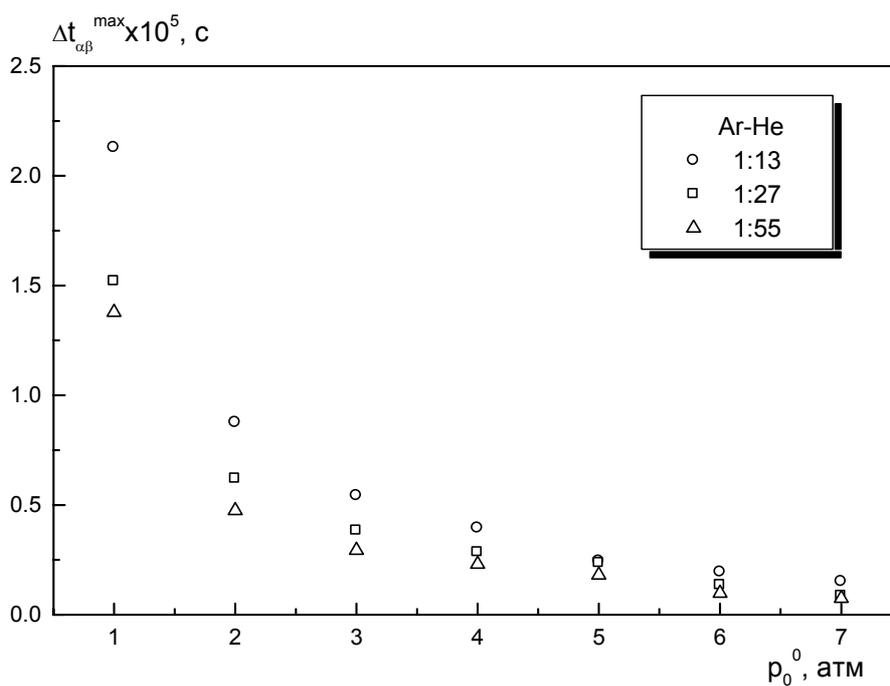


Рис.6. Сдвиги положений максимумов плотностей на времяпролетных спектрах для смесей Ar–He в зависимости от давления.

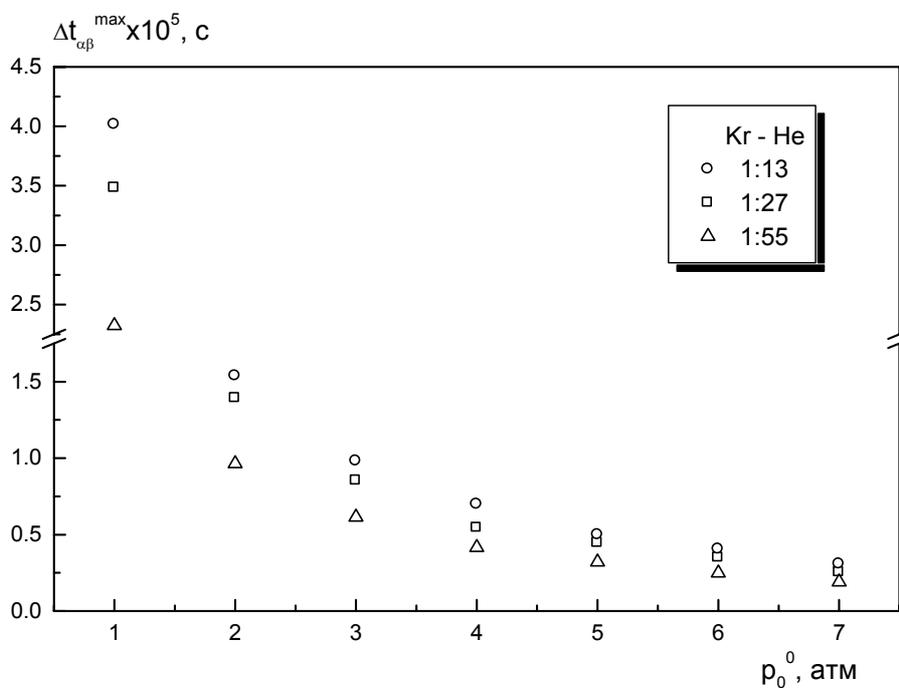


Рис.7. Сдвиги положений максимумов плотностей на времяпролетных спектрах для смесей Kr–He в зависимости от давления.

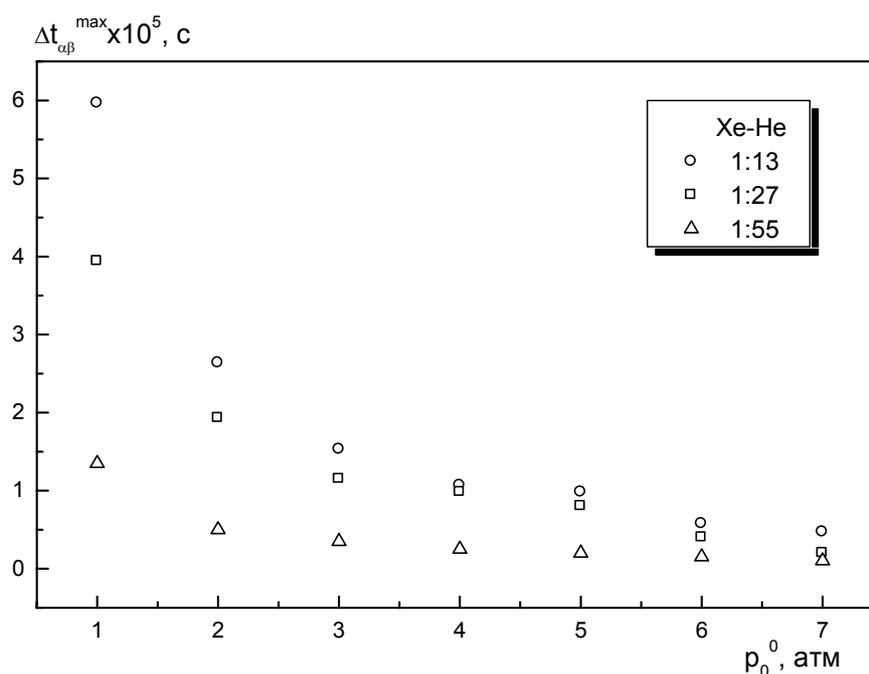


Рис.8. Сдвиги положений максимумов плотностей на времяпролетных спектрах для смесей Хе–Не в зависимости от давления.

3. Результаты и их обсуждение

Метод определения параметров потенциала основан на модели расширения импульсной сверхзвуковой струи, предложенной авторами в работах [9, 10].

Предполагается, что за время действия клапана $\tau_0 = \tau_s - \tau_k$ центр газового пакета перемещается в точку $x_s = 1/2\tau_0 a_0$, где режим течения все еще континуальный (рис.9). Тогда $\tau_s = 1/2\tau_0$. Здесь $a_0 = \sqrt{5/3(RT_0^0)}$ – скорость звука на срезе сопла (звуковое сопло), R – газовая постоянная, а T_0^0 – температура в камере сопла. Предполагается, что с этого момента ($t=0$) газовый пакет имеет форму шара с начальным радиусом R_s , начальным распределением плотности $n_s(r, t)$ и постоянной скоростью движения центра u_s , r – радиальная переменная относительно центра шара. По мере движения центра газовый шар сферически симметрично расширяется. Возможность такого приближения обсуждалась в [11], а R_s , n_s и u_s определены в [9].

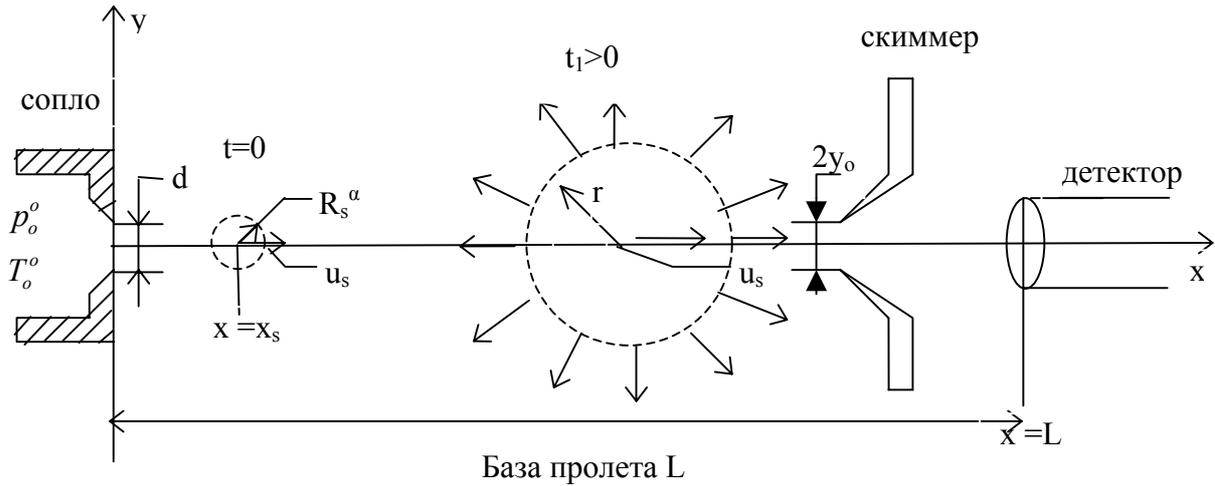


Рис.9. Схема времяпролетного эксперимента.

После прохождения базы $L - x_s$ (L – расстояние от среза сопла до детектора) газовый шар попадает в детектор, где регистрируется мгновенная плотность частиц сорта α :

$$N_\alpha(t) = 2y_0^{-2} \int_0^{y_0} n_\alpha(r, t) y dy,$$

где $r = [(L - u_s t)^2 + y^2]^{1/2}$. Усреднение проводится по площади скиммера радиуса y_0 , через который проходит газовый пакет перед попаданием в детектор. В нашем эксперименте ($L=91.7$ см, $y_0 = 0.2$ см) с точностью $\approx 0.2\%$ справедливо соотношение

$$N_\alpha(t) \approx n_\alpha[(L - u_s t), t].$$

Экспериментально с хорошей точностью ($\leq 0.4\%$) определяется положение максимума времяпролетного спектра t_α^{\max} компонента α смеси. Теоретическое выражение для него получается из уравнения $dN_\alpha(t)/dt = 0$ при использовании для $n_\alpha(r, t)$ конкретного выражения, приведенного в [9]. В случае однокомпонентной струи получается следующее соотношение [11]:

$$t_\alpha^{\max} - A = B(C_{6\alpha\alpha})^{-2/7} (p_0^0)^{-6/7}, \tag{1}$$

где p_0^0 – давление в сопле, а $C_{6\alpha\alpha}$ – постоянная ветви притяжения потенциала взаимодействия, которая и подлежит экспериментальному определению. Выражения для A и B , зависящих от L , условий в сопле и сорта газа [8], из-за громоздкости здесь не приводятся.

Информацию о потенциале взаимодействия частиц разного сорта можно получить, измеряя в экспериментах со смесями разницу в положении максимумов плотности компонентов смеси $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$. Вывод зависимости $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$ от p_0^0 полностью аналогичен случаю однокомпонентного газа и в результате получается следующее соотношение [11]:

$$\Delta t_{\alpha\beta}^{\max} = E(C_{6\alpha\alpha})^{-2/7} (C_{6\alpha\beta})^{-1/7} (p_0^0)^{-9/7}, \tag{2}$$

где E так же, как A и B , зависит от геометрических параметров установки, условий в сопле и средней молекулярной массы смеси $\bar{m} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha}$, здесь y_{α} – мольная доля компонента α [8].

Выражения (1) и (2) использовались в работе для обработки массивов экспериментальных данных $\Delta t_{\alpha\alpha}^{\max}$ и $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$ (в зависимости от p_0^0) методом наименьших квадратов.

Относительные ошибки определения $C_{6\alpha\alpha}$ и $C_{6\alpha\beta}$ по формулам (1) и (2) равны:

$$\delta C_{6\alpha\alpha} / C_{6\alpha\alpha} = 1.5\delta T_0^0 / T_0^0 + 3\delta p_0^0 / p_0^0 + 8.75\delta t / t \quad (3)$$

$$\delta C_{6\alpha\beta} / C_{6\alpha\beta} = 5.2\delta T_0^0 / T_0^0 + 15\delta p_0^0 / p_0^0 + 8.2\delta t / t. \quad (4)$$

С учетом временных задержек реальное время прихода точки максимума плотности в детектор t_g при пролете газовым шаром базового расстояния $L - x_s$ составляет $t_g = t_{\alpha\alpha}^{\max}(p_0^0) - \tau_k - \tau_s$. Экспериментальная зависимость $t_g = t_g(p_0^0)$ обрабатывалась с учетом формы (1) методом наименьших квадратов. Аналогичная процедура применима и к $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}(p_0^0)$ с использованием формы (2).

Результаты расчетов $C_{6\alpha\alpha}$ и $C_{6\alpha\beta}$ приведены в табл.1 и табл.2, соответственно.

Таблица 1

Значения $C_{6\alpha\alpha}$ для инертных газов.

Источник	$C_{6\alpha\alpha} \times 10^{60}$, эрг \times см ⁶				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Результаты нашей работы	1.96±0.09	9.66±0.45	99.20±4.71	204.50±9.61	517.40±24.3
Эксперимент с непрерывными струями [8]	1.75	7.11	96.50	203.19	456.85
Хейнинген [13] бинарные смеси	1.63	8.95	106.80	218.49	531.04

Из табл.1 видно, что значения $C_{6\alpha\alpha}$, полученные в экспериментах с импульсными струями, несколько выше значений, полученных в случае непрерывных струй [8], и еще больше отклоняются от значений, полученных в экспериментах при температуре 293 К [13].

Таблица 2

Значения $C_{6\alpha\beta}$ для смесей инертных газов с гелием.

Источник	$C_{6\alpha\beta} \times 10^{60}$, эрг \times см ⁶			
	Ne-He	Ar-He	Kr-He	Xe-He
Результаты нашей работы	4.26±0.27	13.38±0.84	18.42±1.15	26.75±1.67
Эксперимент с непрерывными струями [8]	–	14.52	17.07	21.33
Комбинационное соотношение	4.35 (2%)	13.94 (4%)	20.02 (8.7%)	31.84 (16%)

В последней строке табл.2 приведены значения $C_{6\alpha\beta}$, рассчитанные с помощью комбинационного соотношения [14]:

$$C_{6\alpha\beta} = (C_{6\alpha\alpha} C_{6\beta\beta})^{1/2}.$$

Как и следовало ожидать, точность расчета по этой формуле ухудшается с ростом различия в массах компонентов α и β . Значения $C_{6\alpha\beta}$, полученные в нашей работе, в отличие от чистых газов (см. табл.1), несколько ниже, чем полученные в эксперименте с непрерывными струями.

4. Заключение

Предложен метод определения параметров потенциала межатомного взаимодействия при низких температурах, основанный на модели расширения импульсной сверхзвуковой струи в вакуум. Экспериментально измеряемой величиной являлось значение положения максимума мгновенной плотности частиц на оси струи на некотором расстоянии от её источника. Получены экспериментальные времяпролетные спектры инертных газов и их смесей с гелием для различных давлений в источнике.

Для определения значений $C_{6\alpha\alpha}$ и $C_{6\alpha\beta}$ использовались аналитические соотношения (1) и (2), связывающие положения максимумов мгновенной плотности частиц с условиями в источнике струи и параметрами потенциала взаимодействия. Показано, что результаты работы удовлетворительно совпадают с данными, полученными из экспериментов с непрерывными струями.

Таким образом, метод определения параметров потенциала межатомного взаимодействия, основанный на кинетической модели импульсной сверхзвуковой струи, обоснован экспериментами с импульсными сверхзвуковыми струями инертных газов и их смесей и может быть использован для определения параметров потенциала взаимодействия более сложных молекул.

Литература

1. Smith Ian W.H. Laboratory Studies of Atmospheric Reaction at Low Temperatures // Chem. Rev., 2003, Vol.103, P.4549–4564.
2. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., Наука, 1982.
3. Лазарев А.В., Ларин А.В., Трубников Д.Н. О классической аппроксимации Ω -интегралов // Химическая физика, 1992, Т.11, № 8, С.21–24.
4. Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н. Квазиклассическое приближение для частоты упругих столкновений при низких температурах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2004, Т.45, № 3, С.177–179.
5. Кулезнев Е.В., Лазарев А.В., Трубников Д.Н. Асимптотическое поведение параметров молекулярного газодинамического пучка в дальней области расширения // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1987, Т.28, № 2, С.117–122.
6. Лазарев А.В., Кулезнев Е.В., Трубников Д.Н. Некоторые асимптотические результаты для модели истечения газа в вакуум с реалистической формой потенциала взаимодействия // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1988, Т.29, № 2, С.157–163.
7. Lazarev A.V., Lenin L.V. and Trubnikov D.N. Quantum effects under free expansion of monoatomic gas mixtures into vacuum // Chem. Phys. Lett., 1988, Vol.148, N 5, P.401–405.
8. Трубников Д.Н. Докт. дисс. М., 1992.
9. Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н., Татаренко К.А., Прибытков А.В. Кинетическое описание импульсной сверхзвуковой струи, истекающей в вакуум. I. Одноатомные газы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия 2006, Т.47, № 6. С.377–382.
10. Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н., Татаренко К.А., Прибытков А.В. Кинетическое описание импульсной сверхзвуковой струи, истекающей в вакуум. II. Смеси одноатомных газов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2007, Т.48, № 4, С.235–241.

11. Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н., Татаренко К.А., Прибытков А.В. Кинетическое описание импульсной сверхзвуковой струи, истекающей в вакуум. III. Метод определения параметров потенциала межатомного взаимодействия при низких температурах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2008, Т.49, № 4, С.226–228.
12. Слободенюк Г.И. Квадрупольные масс-спектрометры. М., Атомиздат, 1972, С.43.
13. Van Heijningen R.J.J. Diffusion in binary gaseous mixtures. Diss. Leiden. 1967. Цит. по [14].
14. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М., Мир, 1976, С.245.

Статья поступила в редакцию 16 октября 2008 г.