

УДК 333.6.6.011

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОСТОЯННОЙ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $SF_6-SF_6$ И $SF_6-Ne$ ПРИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЯХ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ИМПУЛЬСНЫМИ СВЕРХЗВУКОВЫМИ СТРУЯМИ

К.А. Татаренко, А.В. Лазарев, Д.Н. Трубников

*(кафедра физической химии; e-mail: tdn@phys.chem.msu.ru)*

Метод определения параметров потенциала межатомного взаимодействия при низких энергиях, основанный на модели расширения импульсной сверхзвуковой струи в вакуум, использован для определения дисперсионных постоянных  $C_6$  взаимодействий  $SF_6-SF_6$  и  $SF_6-Ne$ . Измеряемая величина – значение положения максимума времяпролетного спектра. Показано, что полученные значения  $C_6$  удовлетворительно совпадают с имеющимися данными.

**Ключевые слова:** дисперсионная постоянная  $C_6$ , импульсная струя, времяпролетный спектр.

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 термодинамическим 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 условиях, исключающих конденсацию газа в источнике струи. Такие эксперименты позволяют прямым путем получить сведения о межчастичных взаимодействиях в области низких температур. Следует отметить, что при этих значениях температуры доминирующую роль при взаимодействии частиц играют силы притяжения [3, 4].

На основе кинетической модели [5, 6] в работе [7] предложен метод экспериментального определения дисперсионной постоянной  $C_6$  и потенциала межатомного взаимодействия путем измерения параметров сверхзвуковых импульсных струй. В качестве измеряемой величины предложено использовать положение максимума времяпролетного спектра (зависимость мгновенной плотности частиц от времени) на

некотором расстоянии  $L$  (база пролета) от источника струи. Были получены аналитические соотношения, связывающие положение максимума времяпролетного спектра с условиями в источнике струи и дисперсионной постоянной  $C_6$  потенциала взаимодействия. Этот метод был апробирован на инертных газах и их смесях [8].

Цель данной работы – экспериментальное определение дисперсионной постоянной  $C_6$  потенциала взаимодействия  $SF_6-SF_6$  и  $SF_6-Ne$ .

### Экспериментальная часть

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

Вакуумная система представляет собой двухкамерный комплекс, состоящий из камеры сопла (1) и камеры масс-спектрометрического детектирования (2). Вакуумирование камеры (1) осуществляется турбомолекулярным насосом «ТМН 500» (4) в паре с форвакуумным насосом (6), обеспечивающим вакуум  $2 \times 10^{-5}$  Па, вакуумирование камеры (2) – магниторазрядным насосом «Riber 401-350» (3) с предельным вакуумом  $10^{-8}$  Торр. Контроль за давлением в камере (1) осуществляется с помощью вакуумметра (15) «ВМБ-14», а контроль за давлением в камере (2) – по датчику тока (16) магниторазрядного насоса «Riber

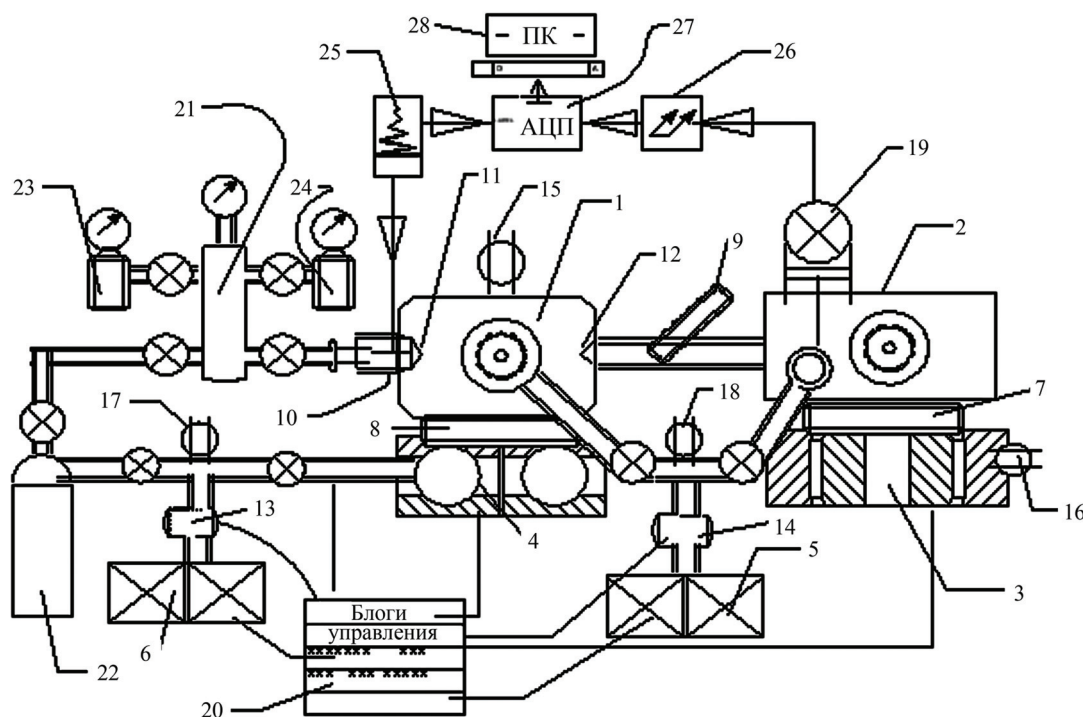


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с импульсной сверхзвуковой струей: 1, 2 – вакуумные камеры; 3 – магниторазрядный насос; 4 – турбомолекулярный насос; 5, 6 – форвакуумные насосы; 7–9 – вакуумные затворы; 10 – импульсный клапан; 11 – сопло; 12 – скиммер; 13, 14 – электромагнитные клапаны; 15–18 – 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

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 «Beam 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 рабочими 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 клапаном (25) «IOTA ONE General Valve». Формирование молекулярного пучка

осуществляется скиммером (11). Расстояние от сопла до детектора молекулярного пучка (времяпролетная база  $L$ ) составляет 91,7 см.

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

Времяпролетные измерения проводили следующим образом: блок управления импульсным клапаном подавал импульс напряжения заданной длительности на клапан и одновременно запускал АЦП. Блок развертки квадрупольного масс-спектрометра, настроенный на заданную массу, регистрировал времяпролетный спектр этой массы на расстоянии  $L$  от источника струи.

При анализе времяпролетных спектров учитывалось время задержки, связанное с задержкой открытия клапана, пролетом газового пакета от среза сопла до точки формирования газового шара и пролетом ионов в масс-спектрометре [10]. Время задержки открытия клапана определяли с помощью быстродействующего ионизационного датчика «FIG-1» фирмы «Beam Dynamics» [9].

В эксперименте использовали следующие газы: неон марки «4.8» (99,998%) и гексафторид серы SF<sub>6</sub> марки «А» (чистота 99,9%). В процессе эксперимента готовили также смесь SF<sub>6</sub>-Ne мольного состава 1:6.

Измерения положения максимума времяпролетного спектра  $t_{\alpha\alpha}^{\max}$  в случае однокомпонентной струи (SF<sub>6</sub>) и сдвига максимумов  $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$  в случае смесей SF<sub>6</sub>-Ne проводили при температуре  $T_0^0 = 295$  К и давлении в камере сопла  $p_0^0 = 1-7$  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.

Времяпролетный спектр приведен на рис. 2 для SF<sub>6</sub> (при давлении в источнике  $p_0^0 = 7$  атм.) и на рис. 3 для смеси SF<sub>6</sub>-Ne (при давлении в источнике

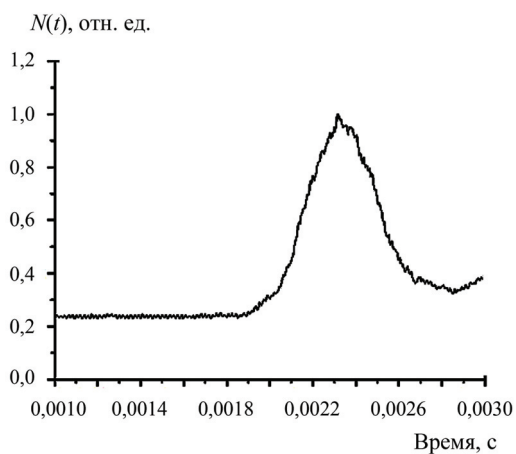


Рис. 2. Времяпролетный спектр SF<sub>6</sub> при давлении 7 атм

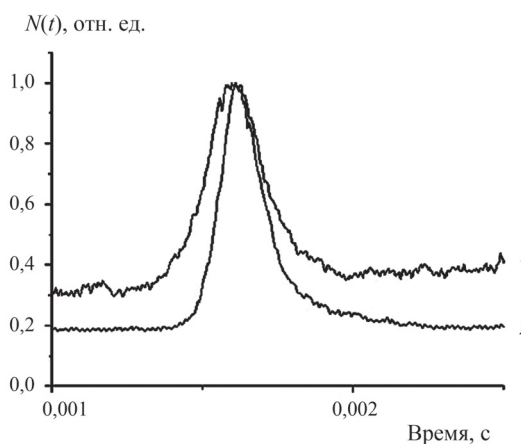


Рис. 3. Спектр смеси SF<sub>6</sub>-Ne при давлении 2 атм

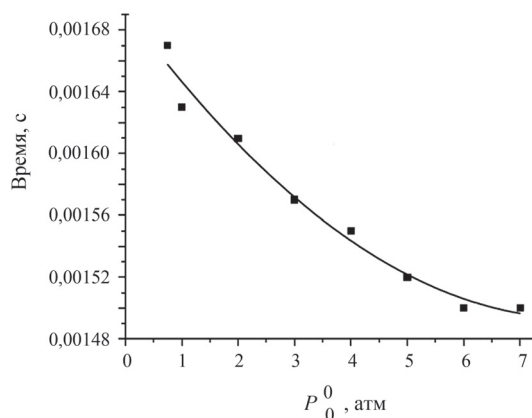


Рис. 4. Зависимость положения максимума времяпролетного спектра SF<sub>6</sub> от давления в источнике

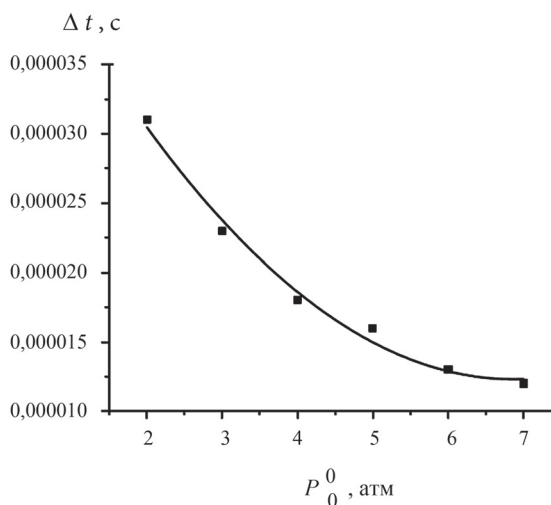


Рис. 5. Зависимость сдвига положения максимумов времяпролетных спектров для смеси Ne-SF<sub>6</sub> от давления в источнике

$p_0^0 = 2$  атм.). Зависимость положения максимумов времяпролетных спектров от давления в источнике для однокомпонентной струи  $\text{SF}_6$  представлена на рис. 4, а для сдвигов максимумов в случае смеси  $\text{SF}_6$  с  $\text{Ne}$  – на рис. 5.

Из рис. 4 видно, что с увеличением давления  $p_0^0$  падает величина  $t_{\alpha\alpha}^{\max}$ , что объясняется увеличением протяженности континуальной области расширения и увеличивается степень релаксации скоростей компонентов. Из рис. 5 видно, что и в случае смеси  $\text{SF}_6$ – $\text{Ne}$  с ростом  $p_0^0$  сдвиг максимумов  $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$  уменьшается, что также объясняется достижением большей степени релаксации – средние скорости компонентов  $\alpha$  и  $\beta$  приближаются к средней скорости смеси.

### Результаты и их обсуждение

Метод определения параметров потенциала основан на модели расширения импульсной сверхзвуковой струи, предложенной авторами в работах [5–7].

Предполагается, что за время действия клапана  $\tau_0$  центр газового пакета перемещается в точку  $x_\alpha$ , где режим течения все еще континуальный (рис. 6). С этого момента ( $t = 0$ ) газовый пакет имеет форму шара с начальным радиусом  $R_{\alpha s}$ , начальным распределением плотности  $n_{\alpha s}(r, t)$  и постоянной скоростью движения центра  $u_{\alpha s}$ , где  $r$  – радиальная переменная относительно центра шара. По мере движения центра газовый шар сферически симметрично расширяется. Возможность такого приближения обсуждалась в [11], а  $R_{\alpha s}$ ,  $n_{\alpha s}$  и  $u_{\alpha s}$  определены в [5].

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

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

где  $r = [(L - u_{\alpha s} t)^2 + y^2]^{1/2}$ . Усреднение проводили по площади скиммера (радиус  $y_0$ ), через который проходит газовый пакет перед попаданием в детектор. В нашем случае ( $L = 91,7$  см,  $y_0 = 0,2$  см) с точностью  $\sim 0,2\%$  справедливо соотношение

$$N_\alpha(t) \approx n_\alpha[(L - u_{\alpha s} t), t].$$

Экспериментально с хорошей точностью ( $\leq 0,4\%$ ) определяется положение максимума времяпролетного спектра  $t_\alpha^{\max}$  компонента  $\alpha$  смеси. Теоретическое выражение для него получается из уравнения  $dN_\alpha(t)/dt$  при использовании для  $n_\alpha(r, t)$  конкретного выражения, приведенного в [5]. В случае однокомпонентной струи получается следующее соотношение [7]:

$$t_\alpha^{\max} - A = B(C_6^{\alpha\alpha})^{-2/7} (p_0^0)^{-6/7}, \quad (1)$$

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  $B$ , зависящие от  $L$ , условий в сопле и сорта газа [9], здесь не приведены из-за громоздкости.

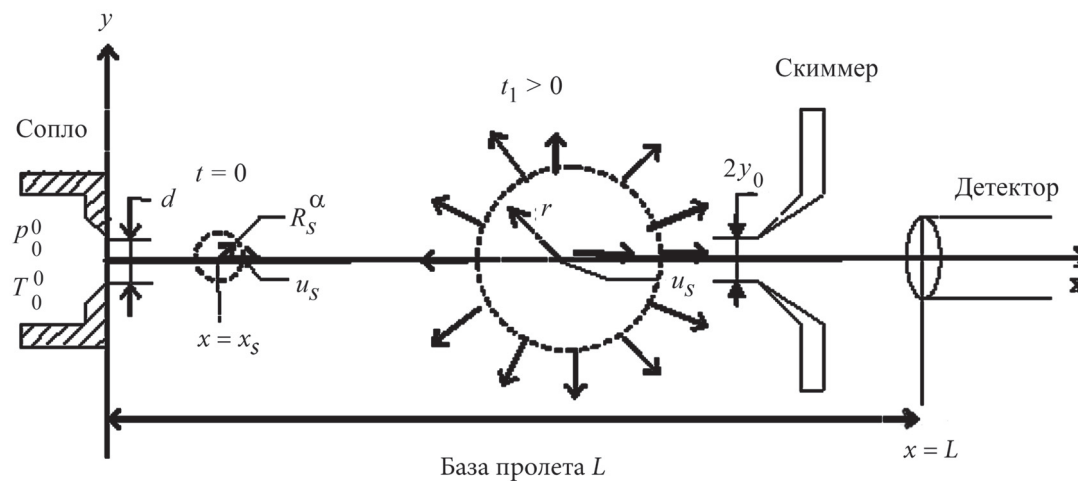


Рис. 6. Схема времяпролетного эксперимента

Информацию о потенциале взаимодействия частиц разного сорта можно получить, измеряя в экспериментах со смесями разницу в положении максимумов (сдвиг) времяпролетных спектров компонентов смеси  $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$

Зависимость  $\Delta t_{\alpha\beta}^{\max}$  от  $p_0^0$  имеет следующий вид [7]:

$$\Delta t_{\alpha\beta}^{\max} = E(C_6^{\alpha\alpha})^{-2/7} (C_6^{\alpha\beta})^{-1/7} (p_0^0)^{-9/7}, \quad (2)$$

где  $E$ , также как  $A$  и  $B$ , зависит от геометрических параметров установки, условий в сопле, а кроме того, и от средней молекулярной массы смеси:

$$\bar{m} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha},$$

где  $y_{\alpha}$  – мольная доля компонента  $\alpha$ .

Выражения (1) и (2) использовали в работе для обработки массивов экспериментальных данных  $t_{\alpha\alpha}^{\max}$  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:

$$\delta C_6^{\alpha\alpha} / C_6^{\alpha\alpha} = 1,5\delta T_0^0 / T_0^0 + 3\delta p_0^0 / p_0^0 + 8,75\delta t / t, \quad (3)$$

$$\delta C_6^{\alpha\beta} / C_6^{\alpha\beta} = 5,2\delta T_0^0 / T_0^0 + 15\delta p_0^0 / p_0^0 + 8,2\delta t / t. \quad (4)$$

Полученные значения дисперсионных постоянных приведены в таблице, откуда видно, что наше значение дисперсионной постоянной для SF<sub>6</sub> несколько ниже (отклонение не превышает 8%) приведенных литературных данных. Это, вероятно, связано с низкотемпературными условиями проведения нашего эксперимента (менее 20 К). В случае смешанного взаимодействия совпадение с литературными данными [14] более удовлетворительное (отклонение не превышает 3%). Интересно отметить, что рассчитанная с помощью простого комбинационного соотношения

$$C_6^{\alpha\beta} = (C_6^{\alpha\alpha} C_6^{\beta\beta})^{1/2} \quad [15]$$

величина  $C_6 = 73,15$  для SF<sub>6</sub>–Ne практически идентична значению, полученному в [14]. При этом были использованы значения  $C_6^{\alpha\alpha}$  для индивидуальных SF<sub>6</sub> и Ne, полученные в наших экспериментах (первая строка таблицы).

Значения  $C_6^{\alpha\alpha}$  и  $C_6^{\alpha\beta}$  для SF<sub>6</sub> и Ne

| Источник                     | $C_6^{\alpha\alpha} \times 10^{60}$ , эрг×см <sup>6</sup> |               | $C_6^{\alpha\beta} \times 10^{60}$ , эрг×см <sup>6</sup> |
|------------------------------|---|---------------|--|
|                              | SF <sub>6</sub>   | Ne            | SF <sub>6</sub> –Ne                                      |
| Наши данные                  | 554±28  | 9,66±0,48 [9] | 71,2±3,7   |
| <i>Aziz R.A. et al.</i> [12] | 597,5   | –             | –  |
| <i>Kumar A. et al.</i> [13]  | 585,8   | –             | –  |
| <i>Pack R.T. et al.</i> [14] | –   | –             | 73,2   |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith Ian W.H.* // Chem. Rev. 2003. **103**. P. 4549.
2. *Каплан И.Г.* // Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982.
3. *Лазарев А.В., Ларин А.В., Трубников Д.Н.* // Химическая физика. 1992. **11**. С. 21.
4. *Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. **45**. С.177.
5. *Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н., Татаренко К.А., Прибытков А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 377.
6. *Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н., Татаренко К.А., Прибытков А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. **48**. С. 235.
7. *Лазарев А.В., Застенкер Н.Н., Трубников Д.Н., Татаренко К.А., Прибытков А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. **49**. С. 226.
8. *Татаренко К.А., Лазарев А.В., Трубников Д.Н.* // Физико-Химическая кинетика в газовой динамике. [www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-11-12-001.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-11-12-001.pdf)
9. *Татаренко К.А.* Дис. ... канд.хим.наук. М., 2009.
10. *Слободенюк Г.И.* // Квадрупольные масс-спектрометры. Атомиздат. М., 1972. С.43.
11. *Greenspan H.P., Butler D.S.* // J. Fluid Mech. 1962. **13**. P. 101.
12. *Aziz R.A., Slaman M.J., Taylor W.L., Hurly J.J.* // J. Chem. Phys. 1991. **94**. P. 1034.

13. Kumar A., Fairley G.R.G., Meath W.J. // J. Chem. Phys. 1985. **83**. P. 70.
14. Pack R.T., Piper E., Pfeffer G.A., Toennies J.P. // J. Chem. Phys. 1984. **80**. P. 4940.
15. Ферцигер Дж., Канер Г. // Математическая теория процессов переноса в газах. М., 1976. С.245

Поступила в редакцию 20.04.14

**DETERMINATION OF DISPERSION ENERGY COEFFICIENTS FOR SF<sub>6</sub>-SF<sub>6</sub>  
AND SF<sub>6</sub>-NE AT LOW ENERGIES FROM EXPERIMENTS WITH SUPERSONIC  
PULSED JETS**

**K.A. Tatarenko, A.V. Lazarev, D.N. Trubnikov**

*(Division of Physical Chemistry)*

**A method for the experimental determination of constant  $C_6$  for the attractive branch of interaction potential was 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-flight spectrum connected with  $C_6$  and source conditions by analytical relationship according to the model. The values of  $C_6$  thus determined for SF<sub>6</sub>-SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>-Ne agree satisfactorily with the values obtained from the experiments with supersonic steady jets.**

**Key words:** dispersion coefficient  $C_6$ , supersonic pulsed jet, time-of-flight spectrum.

**Сведения об авторах:** *Татаренко Кира Алексеевна* – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета, канд. хим. наук (kiratatarenko5@yandex.ru); *Лазарев Александр Владимирович* – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета, канд. физ.-матем. наук (lazer5@yandex.ru); *Трубников Дмитрий Николаевич* – глав. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета, докт. хим. наук (tdn@phys.chem.msu.ru).