

二元混合超声气流的剖面和质量分布*

卢文庆** 黄锦凡 金安定 程宝荣 周志华

(南京师范大学材料科学实验室, 化学系 南京 210097)

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

摘要: 用气相电子衍射法和质谱法相联合, 分析了二元混合超声气流的剖面和质量分布情况。证明质谱利于确定气流剖面 and 气流中粒子的质量分布, 而电子衍射则可以给出气流剖面 and 气流中生成了何种固相的信息。

关键词: 超声气流膨胀; 分子簇; 质量分布

中图分类号: O426.4

文献标识码: A

1 前言

超声气流膨胀是产生分子簇的一种有效方法^[1, 2], 具有重要的应用前景, 而超声气流中各物种的质量分布, 又是研究和应用中一个关键问题, 最近, 我们用气相电子衍射法和质谱法联合, 研究了超声喷嘴中产生的分子簇, 特别是直径在数个纳米到数十个纳米的分子簇。该簇属何种物相, 可以从膨胀条件和物质的性质来确定。在电子衍射仪中利用电子束流监控分子簇, 可得出如下信息: 由超声喷嘴膨胀、冷却产生的分子簇常非常微小, 冷却又非常快, 生成的分子簇可以不冻结, 成一种过冷的液态。据报道, 超声喷嘴膨胀致冷, 常可达 80 K 左右的低温^[3], 液滴经如此强烈的过冷之后, 有的冻结为正常固相, (和正常凝固点所得结果相同), 但也有些情况, 会得出很不相同的固相^[4], 包括迄今没有发现的新相^[5], 何以如此, 是由于结构上的差别呢, 还是相变动力学方面的原因? 衍射法可能提供一些实验上的根据。

纳米级分子簇的内部结构研究, 是有重要应用前景的工作。常用的技术是高分辨电镜 (HREM)^[6] 和 X 射线衍射 (XRD)^[7], 但这两种方法中微小粒子的覆盖层和样品支持物 (如载网) 对于得出粒子结构细节是有障碍的, 而从超声喷嘴得到的粒子完全处于悬浮状态, 这种情况下, 电子衍射图应有利于提供确实的、未受干扰的结构信息。

超声气流中有分子簇、未凝集的气体样品和载气, 为了取得分子簇的结构信息和凝聚时的成核速率, 必须把来自微粒的散射强度从总的散射强度中分离出来。换言之, 必须确定分子簇、未凝结气体和载气的摩尔比, 本文报道了一种新法: 即利用四极质谱分析得出二元混合超声气流中各物种的摩尔比。将此法用于水蒸气在 Ne 气载带下膨胀和 SF₆ 气体在 Ar 气载带下膨胀这两个实验场合中。

本文报道的方法和实验结果, 可能有助于将超声喷嘴用于电子薄膜的制造中。

* 南京大学固体微结构物理国家重点实验室基金资助项目 (M991413)

** 通讯联系人, Email: adjin@njnu.edu.cn

2 实验部分

本工作所用设备见图 1。它由三个系统组合而成：超声喷嘴、电子衍射和质谱。超声喷嘴提供脉冲式膨胀气流^[8]，电子衍射部分不用照相法而改用光二极管阵列 (PDA) 接收衍射信号，接收单元包括：相当于 R² 转子的蝶形缝；具有镀铝层的、以 P20 荧光材料 (PS) 覆盖的光纤束 (OFB) 及 PDA 阵列，电子束和分子簇碰撞处到 PDA 的距离就相当于常规电子衍射中的相机高度。PDA 包括 1024 个单元，用一个 Peltier 效应装置冷却到低温。由 PDA 输出的信号经过数据采集器 ST-115/120 和微机连接，这样，1024 个独立测点可在约 5 ms 内测得衍射强度。

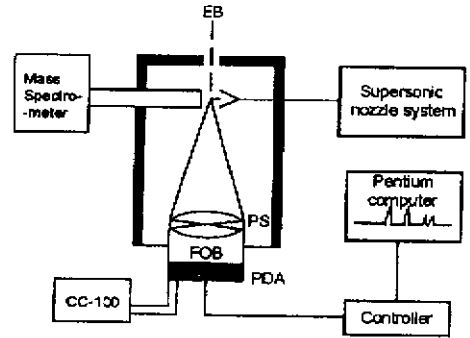


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the apparatus

经过电子束散射区的气流继续前行进入四级质谱 HP5995C，从衍射室到质谱由一根 6.35 mm 外径的不锈钢管相连，在质谱进入端制成子弹型开口，具有一个直径 1 mm 的针孔，对准气流，起取样的作用；它可选择气流的不同部分进入质谱。为了保证在连接管道中不要有物料凝结下来，管中设有加热线，管外绕有电阻丝，分别进行加热。

实验中用两类样品： H_2O/Ne 即水蒸气样品以 Ne 为载气； SF_6/Ar 即 SF_6 样品以 Ar 为载气。第一批实验用去离子水和 Ne 气体 (99.999%) 以三种不同的摩尔比 (H_2O : $x=0.14, 0.32, 0.71$) 分别导入系统，起始温度分别为 356、383 和 403 K，滞止压力分别为 3.8×10^2 、 4.5×10^2 和 3.8×10^2 kPa。第二批实验用 SF_6 为样品气 (0.04 mol) 加 Ar 载气在 300 K 和 4.5×10^2 kPa 条件下进入实验系统。超声喷嘴中利用玻璃质 Laval 喷嘴，进口内径 0.12 mm，出口外径 1.5 mm，长度 24.8 mm，喷嘴操作频率为 19 Hz，持续时间 0.4 ms；电子束以相同频率和持续时间工作，但有 0.6 ms 延迟时间以保证稳定的脉冲气流肯定接触到电子束。

3 数据分析

实验中通过超声喷嘴产生的水分子簇离开喷嘴时是液态的，在衍射室的高真空中迅速蒸发，以致快速冷却，产生分子簇结晶。沿气流喷射方向不同部位记录下来的衍射图 (相当于膨胀后经历不同时间的样品) 表明了这个相变。

从气流截面得出的衍射图用于识别水的相，气流中各个位置的散射强度是由 PDA 中各个小单元的计数总加而得。按 Gingerich 的计算方法^[9]，蒸气中第 i 个物种的分压 P_i 和离子流强度 I_i^+ 有关。离子流强度是以电子碰撞方式 (EI) 在质谱计中测得

$$P_i = I_i^+ T / [S_i \sigma_i(E) \gamma_i] = k_i I_i^+ T \quad (1)$$

其中， T 为绝对温度； $\sigma_i(E)$ 为电子碰撞离子化的截面，它和能量有关； γ_i 为电子倍增因子； S_i 为仪器灵敏度因子； k_i 为压力校准常数。将摩尔分数代替分压，从质谱计测得的物种 i 的离子电流为

$$I_i^+ = P_{tot} \frac{(n_i/n)}{k_i T} \quad (2)$$

其中, n_i 和 n 分别为物种 i 的分子数和总分子数, P_{tot} 为总压。

对于 H_2O/Ne 体系, 若 I_{Ne}^j 是在气流第 j 个单位区域得出的氖离子电流, 距气流中心轴为 r_j , 则有

$$\int_0^{\infty} \frac{2\pi r_j}{a} I_{Ne}^j dr = \sum P_{tot} \frac{n_{Ne}^j}{nk_{Ne}T} \quad (3)$$

其中, a 为子弹式末端针孔的直径。同样, 对水:

$$\int_0^{\infty} \frac{2\pi r_j}{a} I_{H_2O}^j dr = \sum P_{tot} \frac{n_{H_2O}^j}{nk_{H_2O}T} \quad (4)$$

从方程(3)和(4)两式, 可得

$$\frac{\int_0^{\infty} \frac{2\pi r_j}{a} I_{Ne}^j dr}{\int_0^{\infty} \frac{2\pi r_j}{a} I_{H_2O}^j dr} = \frac{k_{H_2O}}{k_{Ne}} \quad (5)$$

或简化作

$$\frac{\int_0^{\infty} r_j I_{Ne}^j dr}{\int_0^{\infty} r_j I_{H_2O}^j dr} = \frac{k_{H_2O}/k_{Ne}}{f_{H_2O/Ne}} \quad (6)$$

式中, $f_{H_2O/Ne}$ 为膨胀前的 H_2O/Ne 摩尔比。将 $r_j I_{Ne}^j$ 和 r_j 作图和将 $r_j I_{H_2O}^j$ 和 r_j 作图, 求取曲线下的面积, 可得(6)式左方的比值, 于是可知 k_{H_2O}/k_{Ne} 的比值。一旦这个压力校准常数比和离子电流比得到估算和测定, 气流中任何位置 H_2O/Ne 的摩尔比就容易得出了。

$$\frac{n_{H_2O}^j}{n_{Ne}^j} = \frac{k_{H_2O}}{k_{Ne}} \frac{I_{H_2O}^j}{I_{Ne}^j} \quad (7)$$

这个方法也可用于任何二元的甚至多元的体系, 由式(7)得到的 H_2O 摩尔分数是在分子簇内和气相中水分子的总的贡献。

4 结果和讨论

图2是 H_2O/Ne 样品在 356 K 和压力 3.8×10^2 kPa 时的电子衍射图, 由图可见气体中水的相变过程随气流离喷嘴口距离由近而远进行的情况。其他条件下 H_2O/Ne 样品实验中得出类似的图形。

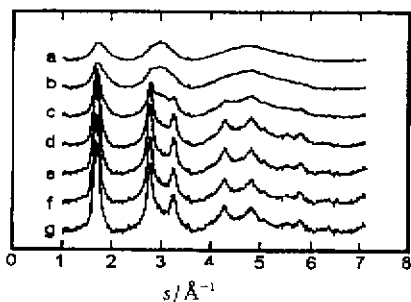


图2 H_2O/Ne 体系的电子衍射图(强度曲线)

从超声喷嘴出口到电子束散射处的距离由

a ~ g 分别是 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 mm

Fig. 2 Electron diffraction patterns obtained from H_2O/Ne system

The distances between the nozzle tip and the electron beam are in a ~ g: 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 mm.

图3是质谱计量得的 H_2O 离子(质荷比为 18)和 Ne 离子(质荷比为 20)的离子电流。实验温度为 383 K, 压力为 4.5×10^2 kPa。喷嘴口到质谱计取样口为 7 mm。质荷比为 18 的离子电流可分为水分子簇的贡献(围绕中心处尖锐的峰)和未凝结气体的贡献(较平滑的曲线)。气流剖

面的细节可从多种相机高度时分子簇的峰宽数据得到。为了保证最好的信号分辨率,质谱样进口分别设于距喷嘴口 7、12 和 14 mm 处。对各种条件下的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 样品作了这样的试验。对这个体系还作了 19 mm (356 K , $3.8 \times 10^2\text{ kPa}$) 实验,以考验分子簇是由某个假设点飞出的假定。从我们的实验来看,这是合理的。从测量结果,可以算出分子簇射流的喷射圆锥的张角及分子簇流的起始点。表 1 列出由喷嘴出口到上述点源的距离、簇流圆锥的张角测量—计算结果。表 1 中结果是对 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系而言的。对 SF_6 分子簇流的峰宽在距喷嘴顶 12 mm 处只有 2.8 mm,比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系的明显地小。

表 1 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系的气流剖面
Table 1 Jet profile for $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ system

T/K	$P \times 10^{-5}/\text{Pa}$	Peak width/mm				Jet opening angle/(°)	Distance between point source to the inlet/mm
		7	12	14	19		
356	3.8	3.8	4.9	5.1	6.3	11.6	13.1
383	4.5	3.0	3.7	4.0		8.2	10.9
403	3.8	3.5	4.3	4.8		10.7	13.0

衍射图在区别结晶的分子簇方面特别有用,因此,我们主要用了在离喷嘴端点 12 mm 距离处的衍射图。在这个距离处,部分分子簇冻结,分子簇密度也就相对的较高,能得出较强的散射信号。图 4 就是在 356 K 和 $3.8 \times 10^2\text{ kPa}$ 条件下的电子衍射图。很清楚:靠喷射流中心附近

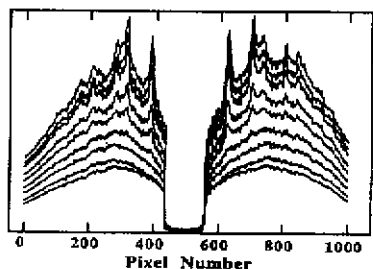


图 4 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系的电子衍射图

曲线由上而下分别取气体中心向边缘距中心为:

0.0, 0.625, 1.25, 1.875, 2.5, 3.125, 3.75, 4.375, 5.0 mm

Fig. 4 Electron diffraction patterns obtained from the center to the edge of the jet for $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$

Curves from the top to bottom are taken at a distances of 0.0, 0.625, 1.25, 1.875, 2.5, 3.125, 3.75, 4.375, 5.0 mm from the jet center.

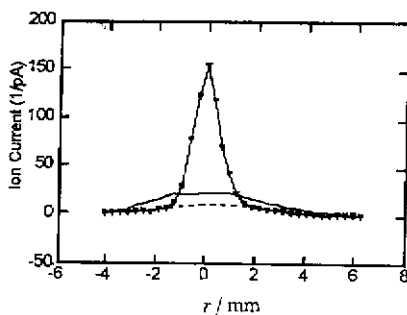


图 3 质谱的离子电流表示的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系的气流剖面图
— 样品的总离子流; ... 未凝结蒸汽。

Fig. 3 Jet profiles obtained from the ion current of mass spectroscopy for $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$
— Total ion current of the sample,
... Uncondensed vapor.

主要是水分子簇立方相的贡献,而在距中心 2.5 mm 以外的区域(相当于分子簇流宽度为 5.0 mm)得到的图则反映气相的贡献。质谱测量的结果和电子衍射结果吻合得很好。在载气不冻结,只是样气冻结时,从两种实验技术均可得到喷射流剖面的信息。在这方面,电子衍射的优势在于它可以指出在气流中形成了何种固相,这对利用超声气流膨胀法生产某种特殊薄膜会有帮助。

前人曾对喷射气流用电子衍射法作过测量,图 5 转引这个结果^[10]。由图可见,体系 SF_6/He 、 SF_6/Ne 在中心部分有明显的高峰,分子簇流剖面可用这个峰来代表,但这种做法用于 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系时,得出一个散射强度非常弥散,像图 5 的 SF_6/Ar 体系那样的峰,难以从它

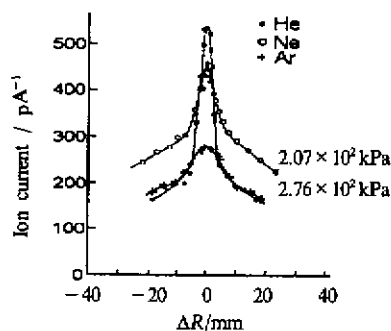


图5 SF_6 在不同载气携带时的气流剖面
Fig. 5 Jet profiles of SF_6 with different carrier gases

时, f_c 计算值为 0.50, 0.47 和 0.38. 对 SF_6/Ar 体系则得 f_c 为 0.22.

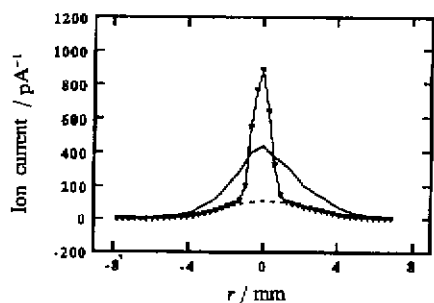


图6 用质谱的离子电流表示的 SF_6/Ar 体系的气流剖面(喷嘴到质谱入口相距 12 mm) — 样品的总离子流; ... 未凝结蒸汽.

Fig. 6 Jet profiles of SF_6/Ar obtained from ion current of mass spectroscopy
Nozzle to MS inlet distance is 12 mm.

- Total ion current of the sample, ... Uncondensed vapor.

分出分子簇的贡献来。有的实验体系中, 载气也生成分子簇, 那就更难分开。如果同时用了质谱就不同了, 图 6 就是 SF_6/Ar 体系在 4.5×10^2 kPa 滞止压力时得到的剖面, 很清楚, Ar 的贡献是不能忽略的, 我们能够从总离子电流曲线分出 SF_6 分子簇的贡献和载气 Ar 分子簇的贡献。凝结分数 f_c 可从分离的分子簇离子电流曲线和未凝结样品气离子电流曲线计算得出:

$$\left(\int_0^{\infty} r_i I_{\text{H}_2\text{O}}^i dr - \int_0^{\infty} r_j I_{\text{H}_2\text{O}-\text{vapor}}^j dr \right) / \int_0^{\infty} r_i I_{\text{H}_2\text{O}-\text{tot}}^i dr = f_c \quad (8)$$

对体系 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 样气, 在温度分别为 356, 383 和 403 K

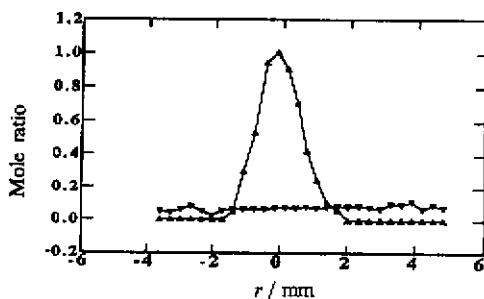


图7 体系在 356 K 和 3.8×10^2 kPa 时凝结样品的载气的摩尔比 (▲) 以及未凝结样品和载气的摩尔比 (▼)

Fig. 7 Mole ratio of condensed sample to carrier (▲) and uncondensed sample to carrier (▼) for $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ at 356 K and 3.8×10^2 kPa

用质谱研究气流剖面, 最大优点是可用于测定凝结样品和载气的摩尔比以及未凝结样品和载气的摩尔比。图 7 是 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系的一个实验结果, 我们还做了不同物理条件下 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 体系和 SF_6/Ar 体系的分离工作。证明: 有了实验的 f_c 数据, 就可能将分子簇的散射强度、未凝结样品分子的散射强度和载气分子的散射强度分离开来。

可以推知: 气相中未凝结样品分数近似的等于原始的样气和凝结样气之差。3 个 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ne}$ 样品的实验结果相似, 这说明当样品分子从分子簇表面蒸发时, 气相中迅速达到平衡; 而对 SF_6/Ar 样品来说, 未凝结样品和载气比值的改变显示 Ar 分子簇的形成。

参 考 文 献

- [1] Becker E W, Bier K, Henkes W. Z. Phys., 1956, 146: 333
- [2] Bartell L S. Chem. Rev., 1986, 86: 491; Kappes M M. Chem. Rev., 1988, 88: 369

- [3] Huang J, Bartell L S. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 4543
- [4] Huang J, Bartell L S. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 3924
- [5] Huang J, Lu W, Bartell L S. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 11147
- [6] Solliard C. *Surface Science*, 1981, **106**: 58
- [7] Harada J, Ohshima K. *Surface Science*, 1981, **106**: 51
- [8] Lu Wenqing (卢文庆), et al. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 1995, **40**: 1965
- [9] Gingerich K A. Molecular Species in High Temperature Vaporization. In: *Current Topics in Material Science*, Vol.6, Kaldis E, Ed. Amsterdam: North Publishing Co., 1980: 135
- [10] Shi X. Ph. D. Thesis, University of Michigan, 1987

Mass Fractionation and Profile of Binary Mixed Supersonic Jets*

Lu Wenqing** Huang Jingfan Jin Anding Cheng Baorong Zhou Zhihua

(*Materials Science Laboratory of Nanjing Normal University, Department of Chemistry, Nanjing 210097*)

(*National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract Mass spectrometry and electron diffraction were used to analyze the mass fractionation and profile of binary mixed supersonic jets generated from a Laval nozzle. Mass spectrometry shows the advantage of determining both the profile of the jet and mass fractionation inside the jet, while electron diffraction can provide the information about the jet profile and which solid phase is formed in the jet.

Key words Supersonic jet expansions, Molecular clusters, Mass fractionation

* Project supported by the National Key Laboratory Foundation of Solid State Microstructures of the Nanjing University (M991413).

** To whom correspondence should be addressed.