

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ, НГУ)

Факультет **ФИЗИЧЕСКИЙ**
Кафедра **ФИЗИКА ПЛАЗМЫ**

Направление подготовки **03.04.02 ФИЗИКА**

Образовательная программа: **МАГИСТРАТУРА**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Чиненова Семёна Тимофеевича

(Фамилия, Имя, Отчество автора)

Тема работы: **Электронно-пучковая диагностика кластеризованных газовых потоков**
«К защите допущен»

Заведующий кафедрой

Научный руководитель

д.ф – м.н. профессор.

к.т.н., доцент.

зам. дир. по н.р. ИЯФ СО РАН

вед. инж. ОПФ НГУ

Иванов А.А./.....

Яскин А.С./.....

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

«.....».....20...г.

«.....».....20...г.

Дата защиты: «18» июня 2019 г.

Новосибирск, 2019

Оглавление

Список Обозначений.....	2
Введение.....	3
1 Литературный обзор.....	5
1.1 Образование кластеров в сверхзвуковых газовых струях при свободном истечении в вакуум.....	5
1.2 Ионизация кластеров.....	7
1.3 Излучение кластеров.....	11
1.4 Формирование сверхзвуковой газовой струи.....	12
1.5 Выделение молекулярного пучка из сверхзвуковой струи.....	13
1.6 Масс-спектрометрия и ее применение к исследованию кластеров.....	16
2 Описание экспериментальной установки и аппаратуры.....	19
3 Описание методик.....	22
3.1 Визуализация сверхзвуковых струй.....	22
3.1.1 Схема экспериментов.....	22
3.1.2 Обработка результатов.....	23
3.1.3 Оценка погрешности сканерных измерений.....	24
3.2 Масс-спектрометрия сверхзвуковых кластированных потоков.....	25
3.2.1 Традиционная методика.....	25
3.2.2 Методика с использованием ВЭП.....	28
4 Результаты и анализ.....	36
4.1 Определение абсолютных значений плотности в поле течения одиночной струи при сканерных измерениях.....	36
4.2 Результаты по использованию ВЭП в масс-спектрометрии газовых кластеров.....	39
4.2.1 Результаты сравнения стандартной конфигурации мс и мс с использованием ВЭП на звуковом сопле.....	39
4.2.2 Результаты сравнения стандартной конфигурации мс и мс с использованием ВЭП на сверхзвуковых соплах.....	46
Итоги.....	55
Список литературы.....	57

Список Обозначений

ВЭП	высоковольтный электронный пучок
МС	масс-спектрометрия
P_0	давление в форкамере сопла
P_h	давление в камере расширения
T_0	температура в форкамере сопла
T_h	температура в камере расширения
d^*	критическое сечение сопла
Re^*	число Рейнольдса, посчитанное по крит. сеч. Сопла
Kn_s	число Кнудсена, посчитанное по скиммеру
x	расстояние от сопла вдоль оси струи
n	численная плотность в выбранной точке струи
n_0	численная плотность в форкамере сопла
Γ^*	нормированный параметр Хагены
N	размер кластера
$\langle N \rangle$	средний размер кластера

Введение

На вакуумных газодинамических установках для различных оптических и неоптических методик по получению качественных и количественных характеристик потоков эффективно используется электронный-пучок [1-3]. Например, электронный пучок используют для инициации излучения газа [1], с целью регистрации спектров. Электроны широко используются для визуализации полей течений частиц различной конфигурации в разреженном пространстве. В частности, это актуально для космической отрасли. Вместо проведения натурных исследований поведения двигательных установок космических аппаратов (КА) в разреженных газовых средах, проводят эксперименты с соответствующими миниатюрными копиями, существенно снижающие стоимость экспериментальных исследований. Разработка методов визуализации полей течения газа при движении КА получение количественных характеристик течений методами электронно-лучевой диагностики для соответствующих моделей является актуальной научной задачей.

Активно развивается область применения газовых кластеров [4-7]. Газовый кластер представляет собой систему, внутри которой частицы удерживаются при помощи Ван-дер-Ваальсовых сил, которые в разы слабее других химических взаимодействий. Размеры кластера варьируются от димеров до нескольких тысяч частиц/кластер. Для подобных ассоциатов характерна нелинейная зависимость свойств от их размера [9]. Исходя из этого, спектр возможных применений частиц подобного сорта значителен. Перспективными и приоритетными на данный момент является исследования в области полировки кластерными ионами различных поверхностей [6,7]. Существуют работы [9,10], показывающие, что кластеры возможно использовать в областях плазмохимии и переработке веществ.

Основной характеристикой кластера является его размер. Разработка методов масс-спектрометрии и их применение к анализу потоков газовых кластеров для изучения процесса кластеризации при правильном учете возможности множественной ионизации является важной научной задачей. Особенностью работы масс-спектрометров со сверхзвуковыми газовыми потоками является необходимость формирования молекулярного пучка на входе детектора для его корректной работы. В качестве источника ионизации, как правило, в подобных измерительных приборах используются электроны с энергией порядка 100 эВ. При этом, необходимость в ионизации вещества для анализа, затрудняет масс-спектрометрический анализ кластеров, поскольку они эффективно фрагментируют при электронном ударе, как показывают авторы [11,12]. Соответственно, применение стандартной (традиционной) масс-спектрометрической конфигурации для анализа нейтральных кластеризованных потоков имеет ряд недостатков.

В рамках данной работы поставлены две глобальные задачи, выполненные на газодинамическом стенде ЛЭМПУС-2 ФФ НГУ:

- 1) Разработать и проверить методику по визуализации полей течений сверхзвуковых потоков, используя электронный пучок в качестве источника возбуждения газа и сканнер в качестве приемника для создания изображений сечений струи. Получить из изображений количественные значения численной плотности через связь яркости изображения с физическими параметрами струи.
- 2) Разработать и проверить методику суперпозиции использования высоковольтного электронного пучка в качестве ионизатора и активации им непосредственно струи, а не молекулярного пучка, для того, для уменьшения кластерной фрагментации и еще ряд недостатков традиционной масс-спектрометрии, которые будут обозначены в литературном обзоре данной работы.

1 Литературный обзор

1.1 Образование кластеров в сверхзвуковых газовых струях при свободном истечении в вакуум

Наиболее распространенным способом создания газовых кластеров является использование истечения газа через звуковые либо сверхзвуковые сопла в вакуум. При подобном адиабатическом расширении тепловая энергия газа переходит в поступательную, температура потока понижается до значений, при которых начинает происходить процесс конденсации. С увеличением расстояния от сопла поток становится более разреженным и переходит в режим практически бесстолкновительного течения.

Для того, чтобы кластер начал формироваться, необходимо столкновение минимум трех частиц, так как в случае объединения двух, третья должна уносить избыточную энергию образования пары. Поэтому, в форкамере сопла, как правило, стремятся создать высокие давления газа, тем самым увеличить количество столкновений в струе и, соответственно, зародышей кластеров. Далее в расширяющейся струе ассоциат будет расти за счет добавления к себе мономерных частиц либо объединения с другими кластерами. В газовых кластерах действуют Ван-дер-Вальсовы силы, соответственно, энергия связи частиц лежит в пределах от 10^{-3} до 10^{-1} эВ.

Качественно, процесс образования кластеров описывается рис. 1.1 [13]. При адиабатическом расширении газа в сверхзвуковой струе температура и давление падают вниз по потоку, что соответствует перемещению точки на фазовой диаграмме из А в В, в которой двухфазная линия пересекается с адиабатой. Последующее расширение приводит газ в неравновесную пересыщенную область, в которой при каких-то значениях газодинамических параметров (точка С) происходит срыв к линии $p_v(T)$, соответствующей равновесному состоянию. Положение С определяется термодинамикой

исследуемого газа, его начальными параметрами, геометрией соплового блока.

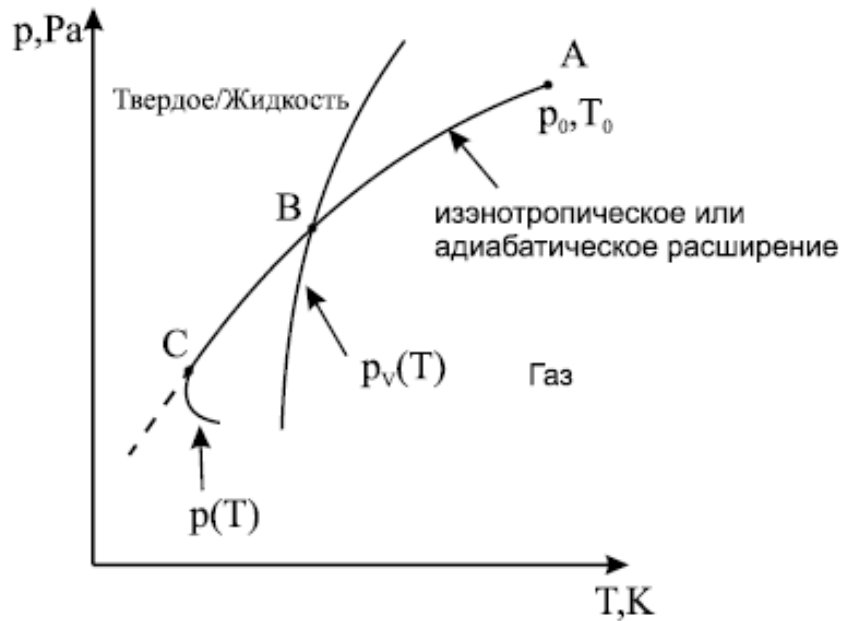


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма, описывающая процесс конденсации газа, $p_v(T)$ — двухфазная кривая жидкости и газа, $p(T)$ — кривая расширения газа

Одним из основных параметров кластера является его размер, выраженный в количестве образующих частиц. В своих работах [13,14] О. Хагена сформулировал полуэмпирический закон формирования нейтральных газовых кластеров (рис. 1.2), который согласуется с результатами современных экспериментаторов [2,3]. Средний размер кластеров $\langle N \rangle$ определяется через “нормированный параметр Хагены” $\Gamma^* = \Gamma/\Gamma_{ch}$ (Γ_{ch} — делитель, определяемый сортом газа [14]):

$$\langle N \rangle = A \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^\gamma, \quad (1)$$

где A, γ — нелинейные коэффициенты, зависящие от Γ^* , Γ рассчитывается по формуле:

$$\Gamma = n_0 * d^q T_0^{(0.25q-1.5)}, \quad \frac{1}{2} < q \leq 1, \quad (2)$$

где T_0 , n_0 — начальная температура и плотность, q — эмпирический коэффициент, d — эквивалентный диаметр, рассчитываемый в зависимости от геометрии сопла.

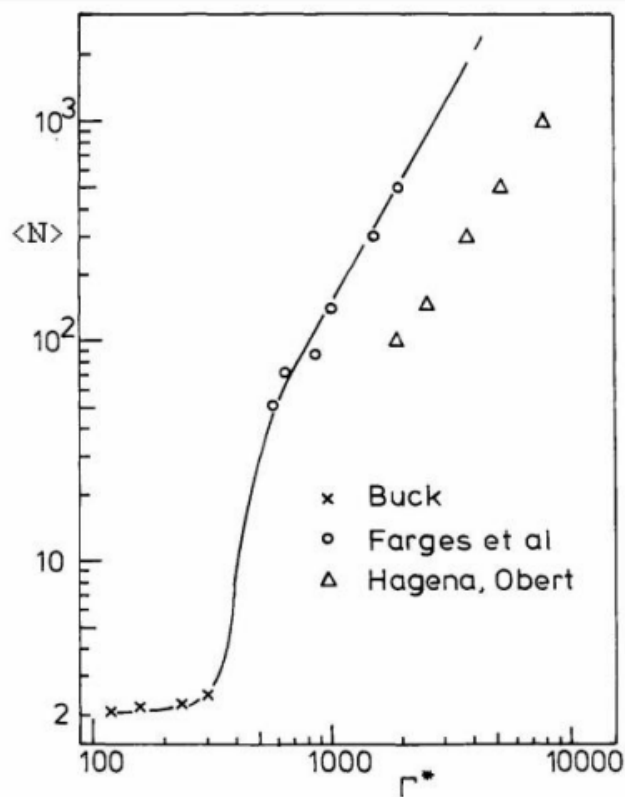


Рисунок 1.2. Зависимость $\langle N \rangle$ от Γ^* [15]

В настоящей работе для получения и исследования газовых кластеров будет использован вышеописанный процесс изэнтропического расширения сверхзвуковой струи, истекающей через звуковое или сверхзвуковое сопло в разреженное пространство.

1.2 Ионизация кластеров

Большинство методов исследований веществ включает в себя возбуждение и/или ионизацию частиц. Для инициирования подобных процессов, как правило, используются лазеры либо электронные/ионные источники. В работах с кластерами обнаружили, что они эффективно фрагментируют на осколки при электронном ударе [] и значительно менее —

при возбуждении фотонами кластеров (рис. 1.31.31.3). Поэтому в ряде работ данные по ионизации кластеров фотонами принимают за реперные, без разрушения.

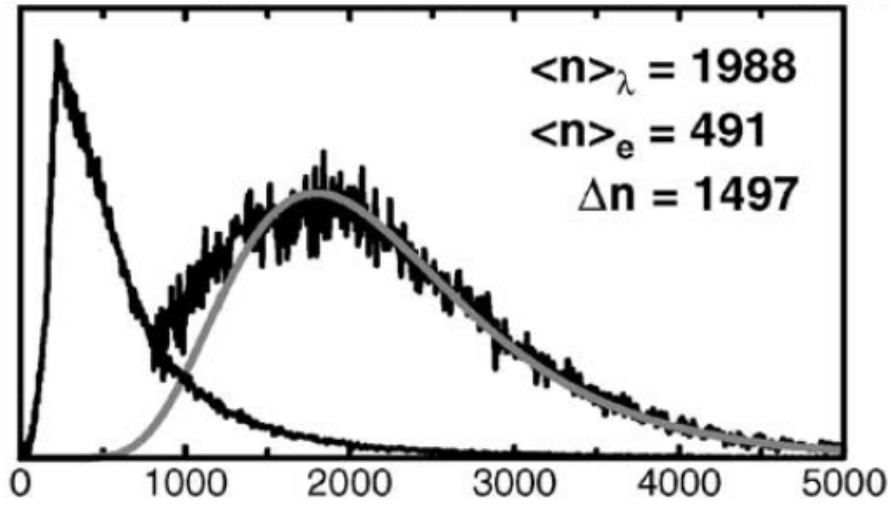


Рисунок 1.3. Функции распределения кластеров Ar_N по размерам в случаях активации струи электронным ударом (400 эВ, кривая смещена влево) и лазером (6.42 эВ) [16]

Как видно из графика, явление развала ассоциатов сильно искажает получаемые распределения кластеров по размерам. Сигналы малых кластеров будут при регистрации детекторами будут суммироваться как из частиц, ионизованными прямым ударом, так и фрагментными осколками, которые, в свою очередь, так же способны фрагментировать по мере движения к детектору, если внутри них останутся излишки энергии:

$$(Ar)_n + e = (Ar)_n^+ + 2e, \quad (3)$$

$$(Ar)_k + e = (Ar)_n^+ + (Ar)_{k-n} + 2e \quad (k > n), \quad (4)$$

$$(Ar)_k + e = (Ar)_n + (Ar)_{k-n}^+ + 2e \quad (k > n), \quad (5)$$

Очевидно, что с увеличением размера кластеров, меняется энергия связи составляющих частиц. Так, в работе [17] было показано, что максимум сечения ионизации при росте размера кластера смещается в сторону меньших энергий возбуждающих электронов. При этом, в силу нелинейности свойств подобных частиц, размером кластеров будет задаваться и модель описания

структуры частицы как целого. Условно, существуют границы применимости описания кластеров как газа, жидкой капли и твёрдого тела.

Фрагментация кластеров вследствие электронной ионизации, соответственно, будет происходить по-разному. Так, например, в работе [16], посвященной изучению электронной фрагментации больших кластеров ($N > 500$) благородных газов, авторы получили линейную зависимость развала от среднего размера кластеров (рис. 1.4). Значит, электрон при взаимодействии тратит кратное количество энергии, которая не зависит от размера кластера. В таком случае рост фрагментации обуславливается увеличением числа столкновений электрона с атомами кластера. Проверкой этого послужили эксперименты по изучению фрагментации кластеров от энергии электрона рис. 1.5.

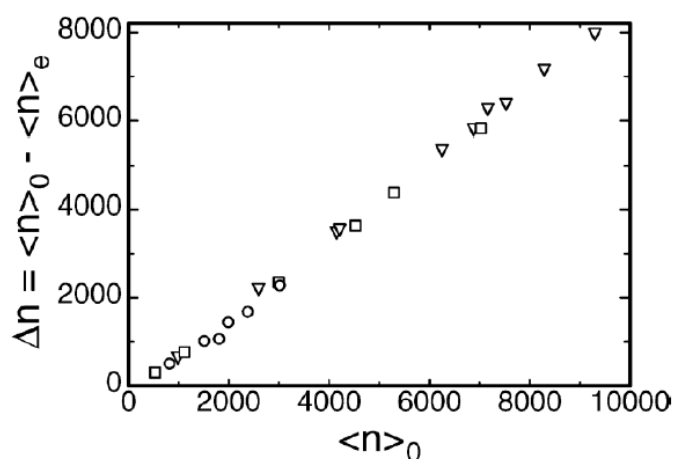


Рисунок 1.4. Фрагментация газовых кластеров, в зависимости от их среднего размера (Ar(\circ), Xe(\blacktriangledown), Kr(\square))

Подобные зависимости хорошо известны. Они получаются при расчете мощности, выделяемой во время проникновения заряженной частицы в твердое тело. Для проверки этого утверждения, авторы рассчитали удельные потери энергии электронов S , взаимодействующих с инертными газами, по модифицированной формуле Бете-Блоха, для которой была перерассчитана тормозная способность электрона из протонной:

$$S = \frac{dE}{dL} \frac{1}{\rho}, \quad (6)$$

где dE/dL — энергия, выделяемая на единице длины, ρ — плотность атомов в ед. объёма.

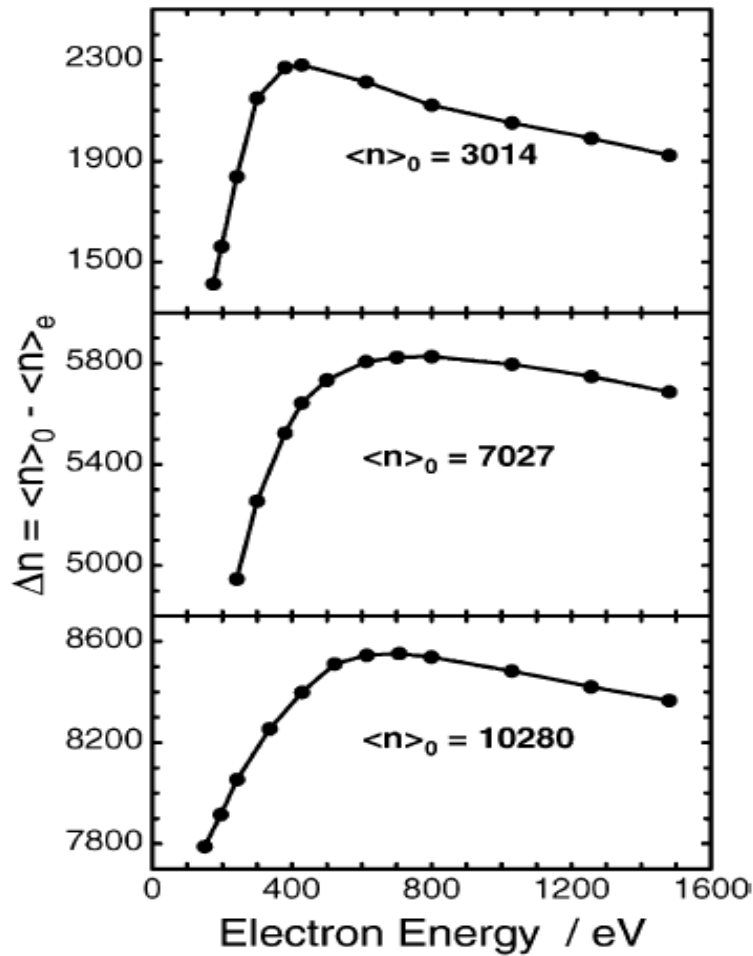


Рисунок 1.5. Зависимость фрагментации кластера от энергии электрона для Ar (верхний график), Kr и Xe (нижний график), соответственно

Положение максимумов оказалось смещено относительно модельных расчетов (рис. 1.6). Но, несмотря на это, форма зависимостей совпадает. Это означает, что механизмы взаимодействия электрона с большими газовыми кластерами и взаимодействия электрона с твердым телом аналогичны.

Помимо различия фрагментации кластеров от их размера, состав кластерообразующего газа будет так же влиять на этот процесс. Так, в работе [18] было показано, что масс-спектры атомарных и молекулярных газов отличаются. Вероятно, что это связано с геометрическими особенностями подобных структур, описываемых в работах [2,11,14].

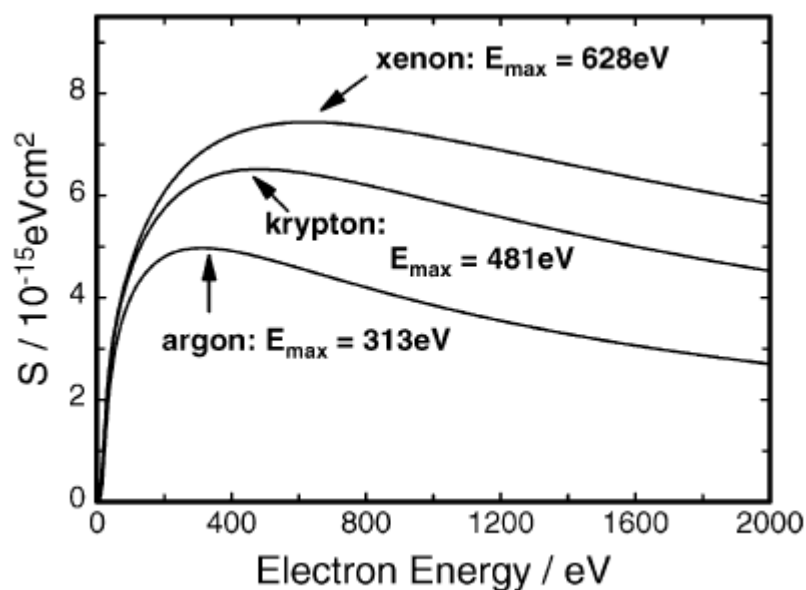


Рисунок 1.6. Расчет удельной энергии потерь для Ar, Kr и Xe []

Наконец, как известно из плазмохимии, возбуждение и ионизация газовых потоков могут инициировать не только процессы фрагментации, но и синтеза. На подобных эффектах работает немало количество промышленных методов [2-6]. В данной работе речь идет об использовании высоковольтного электронного пучка в кластерных потоках, поэтому в работе будут представлены некоторые результаты по использованию ВЭП в качестве инициатора плазмохимических реакций.

1.3 Излучение кластеров

В исследованиях сверхзвуковых струй широко используются оптические методы измерения газодинамических параметров. В качестве активатора струи используют электроны. В отсутствие конденсации излучение пропорционально плотности потока и току электронного пучка[19]:

$$J = c n_g i, \quad (7)$$

где c – константа, n_g – числовая плотность тока, i – ток пучка.

В ходе методических экспериментов в модельных режимах истечения, для которых минимизировано влияние неравновесных процессов получают зависимости численной плотности газовой струи в зависимости от расстояния до ее источника, которые должны совпадать с теоретически рассчитанной изэнтропой для данных условий. Данное правило не распространяется на струи с конденсацией. Гашение флуоресценции, обусловленное возможностью кластеров поглощать какое-то количество энергии, уменьшение активных источников излучения, связанное с тем, что в кластерах возбуждение передается частицам на внешней оболочке структуры и механизм испускания фотона схож с обычным излучением атома или молекулы – приводят к тому, что регистрируемая интенсивность излучения оказывается ниже рассчитанной (т.к. расчеты проводят без учета подобных эффектов)[19]. Используя данные расхождения, можно оценивать степень конденсации в потоке.

Поскольку время нахождения частиц в возбужденном состоянии оказывается соизмеримым с временем между столкновениями возбужденных и невозбужденных частиц, на начальном участке струи происходит гашение флуоресценции. Эффект описывается формулой Штерна-Фольмера [19]:

$$I/I_0 = 1/(1 + n_g \tau K_q), \quad (8)$$

где I – измеряемый сигнал, I_0 – сигнал в отсутствие гашения, τ – время жизни возбужденного состояния, K_q – константа гашения.

1.4 Формирование сверхзвуковой газовой струи

В реальных экспериментах очень сложно обеспечить свободное истечение газа из сопла, ввиду конечной откачной способности вакуумных систем. Из-за этого частицы вне струи способствуют формированию областей уплотнения, боковых ударных волн, задающих бочкообразную форму потока, а не идеальный конус. Пример подобного профиля приведен

на рис. 1.7. В области между этими уплотнениями внутри струи при расчетах можно использовать приближение адиабатического расширения.

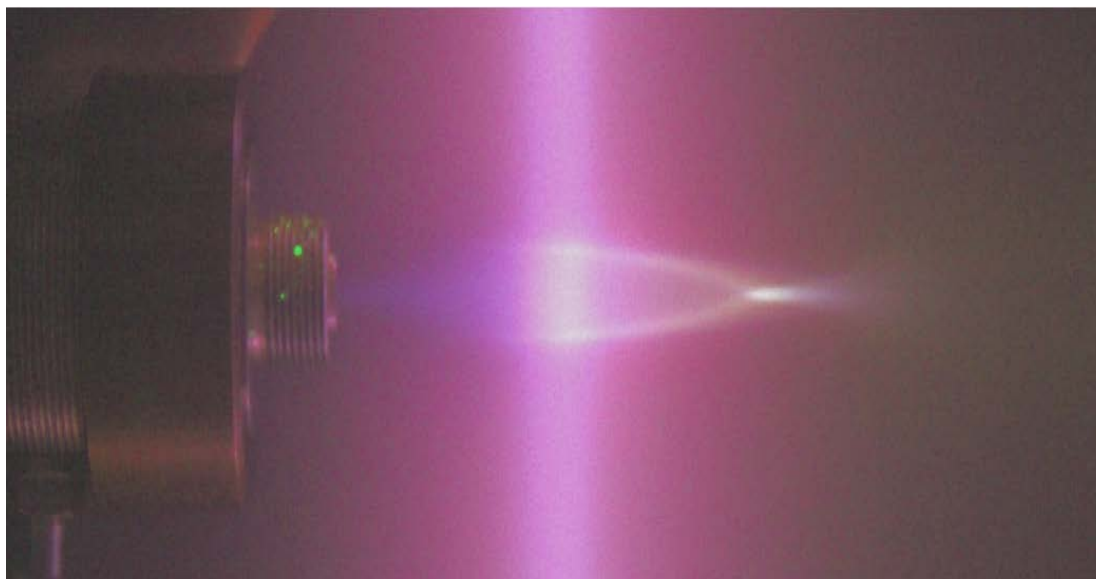


Рисунок 1.7. Фотография сверхзвуковой струи азота, активированной электронным пучком

При определенных параметрах истечения газа в струе возникает поперечная ударная волна – диск Маха (“х-образность” – при истечении из сверхзвукового сопла, соответствующая точке пересечения боковых волн), расстояние до которого определяется по формуле [20]

$$\frac{x_m}{d} = k \left(\frac{P_0}{p_h} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где x_m — расстояние от сопла до диска Маха, d — диаметр критического сечения сопла, k — эмпирический коэффициент, зависящий от типа газа, доли и размера кластеров [9] P_0 — давление в форкамере сопла, P_h — давление в камере расширения, т.е в окружающем струю пространстве.

Ввиду низкой энергии связи в кластерах, целесообразно исследовать область $x < x_m$.

1.5 Выделение молекулярного пучка из сверхзвуковой струи

При работе с масс-спектрометром для получения корректных сигналов в секции детектора прибора необходимо обеспечивать высокий вакуум (порядка мПа). Так же, на любом объекте, внесенном в сверхзвуковую газовую струю, будут образовываться ударные волны, вносящие искажения в поток. Решаются данные проблемы добавлением секций откачки и соединительных систем между ними.

В сверхзвуковую струю помещают диафрагму конусообразной формы, – скиммер, на которой отраженные частицы рассеиваются не обратно навстречу потоку (рис.1.8), тем самым уменьшается искажение потока отошедшей от препятствия ударной волной. Однако для этого необходимо, чтобы наружная поверхность скиммера была максимально гладкой. Критерием того, что скиммером удалось сформировать молекулярный пучок, выступает число Кнудсена, рассчитанное через отношение длины свободного пробега частиц в области забора газа к диаметру скиммера. В общем случае число Кнудсена, Kn_s , определяется как:

$$Kn_s = \frac{\lambda}{L} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P L}, \quad (10)$$

где λ — длина свободного пробега частиц на входе в скиммер, L — характерный размер течения, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, σ — поперечный размер частицы, P — давление. Необходимо, чтобы Kn_s был больше единицы [21].

В газодинамике для расчета теплового разброса вводят отношение направленной скорости к тепловой:

$$C_{S_i} = (2k_b T_i / M_i)^{1/2}, \quad (11)$$

$$S_i = W_i / C_{S_i}, \quad (12)$$

где C_s — тепловая скорость, k_b — постоянная Больцмана, T — температура, M — масса, S — скоростное отношение, W — направленная скорость, i — мономеры либо кластеры

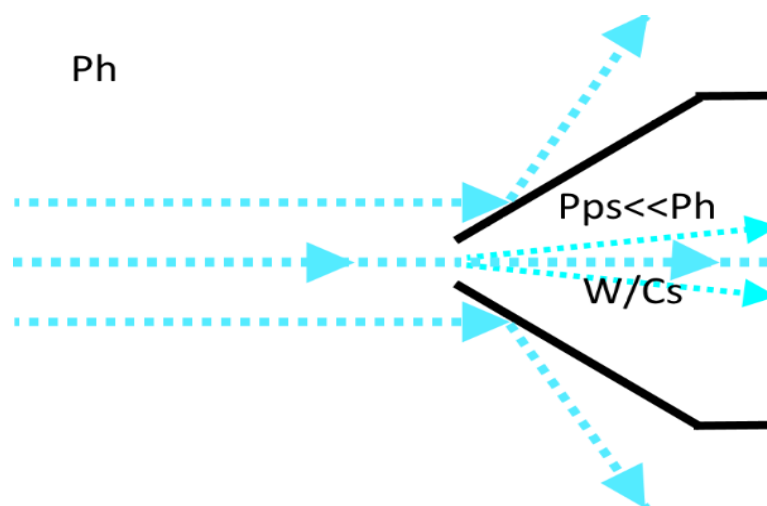


Рисунок 1.8. Поведение струи газа, налетающей на скиммер

Тепловой разлет частиц в случае кластеризованных потоков приводит к значительному влиянию сигнала от местоположения скиммера относительно оси струи. Данный эффект был получен в работах по регистрации поперечных профилей кластеризованных потоков [22]. Масса больших кластеров во много раз превосходит мономерные частицы, поэтому наблюдается провал сигналов малых масс, если молекулярный пучок вырезается из узкой осевой части (рис.1.9).

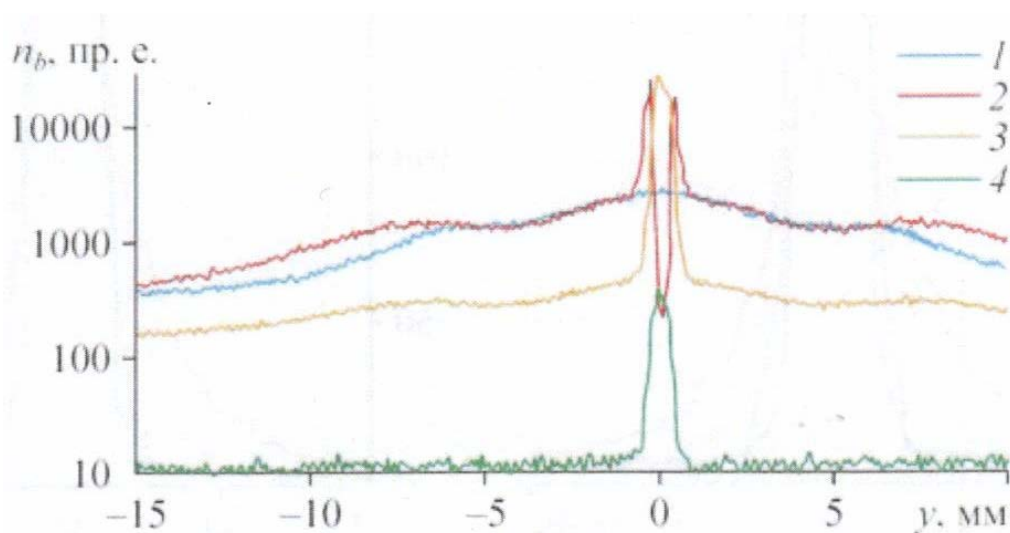


Рисунок 1.9. Поперечный профиль мономеров азота (1), мономеров (2) и димеров (3) аргона, а также двукратно ионизованных мономеров Ar (4) [22]

Поскольку кластеров в потоке всегда много меньше, чем мономеров, $W_{кл} = W_{мон}$ (эффектом проскальзывания кластеров относительно мономеров можно пренебречь), $T_{кл} = T_{мон}$, а $M_{кл} \gg m_{мон}$, то $S_{кл} \gg S_{мон}$, и кластеры

концентрируются вблизи оси молекулярного пучка, а мономеры разлетаются под бóльшим углом к оси потока.

Ещё одним параметром, влияющим на динамику процессов, является число Рейнольдса Re , отображающее степень проникновения фоновых частиц в исследуемый газовый объект, которые могут вносить значительные погрешности в оптические методики исследования потоков. Re^* (значение по критическому сечению сопла) рассчитывается по формуле [23]:

$$Re^* = AP_0 d_*, \quad (13)$$

где A – константа, зависящая от сорта газа, P_0 в мм.рт.ст. d_* в мм.

Для удобства, в работе будет использоваться Re_L , нормированный на характерный размер струи, который определяется корнем отношения P_0/P_h :

$$Re_L = Re^* / \sqrt{P_0/P_h}, \quad (14)$$

1.6 Масс-спектрометрия и ее применение к исследованию кластеров

Масс-спектрометрия является простым способом определения состава вещества. Для проведения подобного анализа необходимо настроить работу трех ключевых элементов: ионизатора, сепаратора, детектора. В данной работе речь пойдет об ионизации электронным ударом и квадрупольном масс-анализаторе.

Вкратце опишем принцип работы масс-спектрометров. Сначала, исследуемое вещество попадает в камеру полузакрытого типа, в которой создается электронный пучок между катодом и анодом, с разностью потенциалов около десятков эВ. В стандартной конфигурации, как правило, устанавливают энергию в 70 эВ т.к. данное значение лежит в области максимума сечения ионизации большинства веществ. Частицы потока, взаимодействуя с электронами, образуют ионы с вероятностью порядка 10^{-4} . Важно заметить, что энергии ионов, образованных в результате отсоединения

от нейтрального элемента, практически совпадают, но даже незначительные различия в энергии ионизирующих электронов способствуют сильному изменению регистрируемых сигналов. Помимо обычных ионов, возможно образование многозарядных, но так как для кластеров порог образования многозарядных ионов лежит в районе 100 частиц/кластер, а диапазон регистрируемых масс ограничен 1000 а.е.м., то в рамках данной работы подобные частицы не будут регистрироваться.

В работе с непрерывными течениями образуется обратный поток частиц, однако входное отверстие прибора гораздо меньше размера ионизационной камеры масс-спектрометра, поэтому неионизованные частицы, попав внутрь камеры, до выхода из нее будут испытывать множественные столкновения со стенками. Для анализа кластированных потоков это плохо, поскольку сигналы малых кластеров будет складываться как из прямо пролетающих частиц, так и из испарившихся, а также это ухудшает разрешающую способность прибора, ввиду различия в энергиях испарившихся и пролетающих кластеров одной массы.

Далее, при помощи вытягивающих потенциалов, ионы доставляются в область квадрупольного анализатора, в котором осуществляется пространственная или временная развертка частиц по сигналам. Конкретно квадруполь представляет собой конструкцию из четырех параллельных стержней, на которые подаются постоянная U и радиочастотная компонента $V \cdot \cos(\omega t)$ напряжения, задающие дрейф частиц в плоскости, поперечной стержням (рис.1.10). За счет этого создается резонатор, в котором частицы определенной частоты будут дрейфовать между и попадать на детектор, а остальные выходить за его пределы. Сохраняя отношение U/V и линейно изменяя V , получается линейная развертка сигнала по массам.

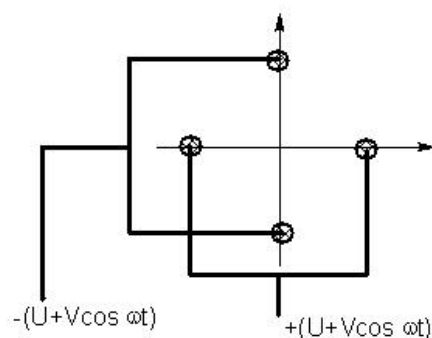


Рисунок 1.10. Схема электродов в квадрупольном масс-анализаторе

К недостаткам квадрупольного анализа можно отнести следующие. Во-первых, в случае стандартной конфигурации неионизованное вещество внутри газоразрядной камеры прибора будет многократно сталкиваться со стенками, что приводит к получению сигналов кластерных распределений, для которых характерно смещение амплитуд сигналов в сторону меньших масс, по причине, описанной выше. Во-вторых, подобные спектрометры не охватывают большой диапазон регистрируемых масс. В-третьих, разрешающая способность уменьшается, если ухудшить условия коллимирования потока, входящего в прибор. В-четвертых, из-за возможности прохождения резонатора частицами одинакового фазового объема, но разных масс, в случаях широких распределений потока по энергиям и входящим углам, будут возникать дополнительные шумовые эффекты, вследствие прохождения частиц с другими параметрами до детектора. Это связано с совпадением фазовых объемов частиц разных масс вследствие различия в начальных кинетических энергиях. В работах по исследованию кластеров показано, что электронная ионизация приводит к их фрагментации на множественные осколки, вследствие чего разброс по энергиям частиц одинаковых масс увеличивается [24,25]. Для подавления подобных помех существует способ снижения дискриминации регистрируемых сигналов по массам – необходимо формировать пучок ионов в условиях высоких потенциалов, а затем тормозить его на входе в масс-анализатор.

2 Описание экспериментальной установки и аппаратуры

Работа выполнялась на экспериментальном газодинамическом комплексе ЛЭМПУС-2 ФФ НГУ [26]. Схема установки изображена на рис. 2.1. Комплекс представляет собой систему из последовательно соединённых цилиндрических камер: камера расширения, послескиммерная камера, детекторная камера. Каждая камера имеет собственную систему откачки.

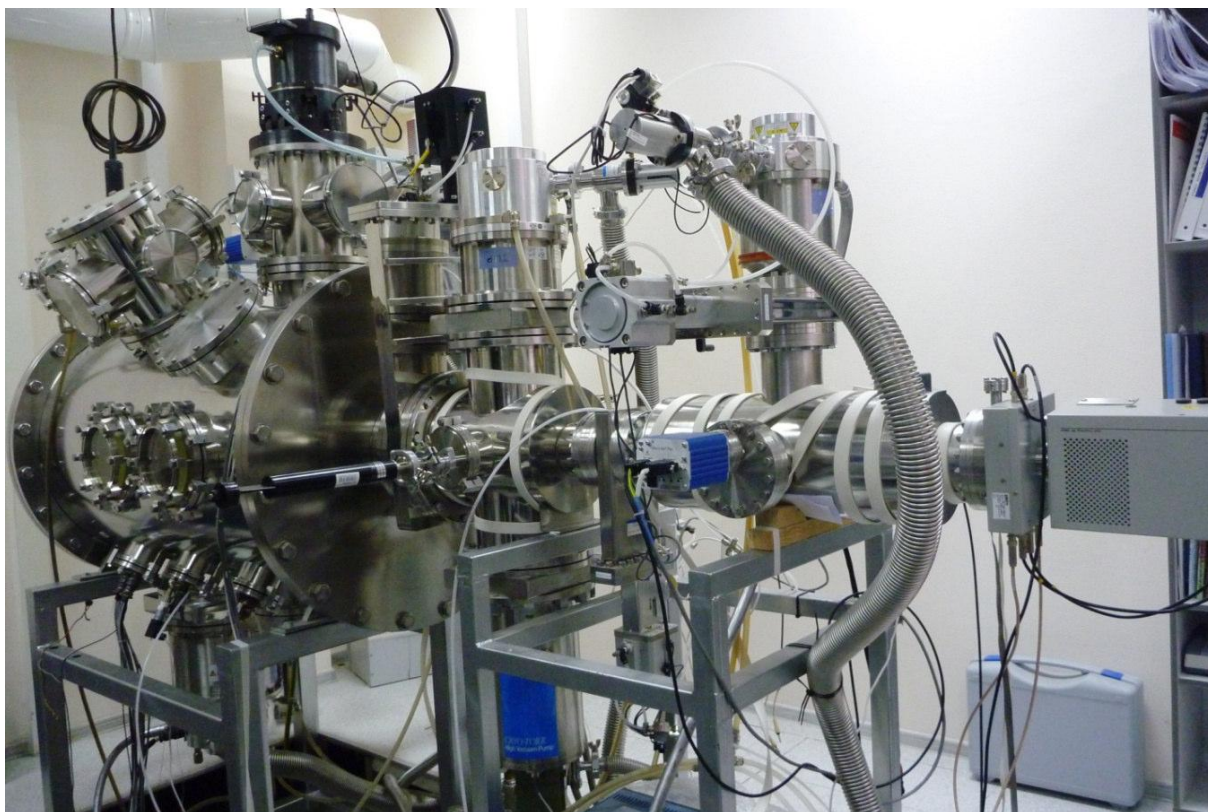


Рисунок 2.1. Схема ЛЭМПУСа-2

Основная камера (камера расширения), служащая объёмом для расширения потока, имеет форму цилиндра диаметром 700 мм и длиной 1200 мм. С одного конца цилиндр закрыт фланцем с окном по продольной оси. Другой конец через вакуумный затвор соединён с секциями молекулярного пучка.

Для точного измерения вакуума в камере расширения используется вакуумметр CDG-500 производства Agilent Technologies. Это ёмкостной вакуумметр, показания которого не зависят от состава газа или газовой смеси, предназначен для измерения абсолютного давления в диапазоне

0,0133-133,32 Па (0,0001 – 1 мм.рт.ст.), с погрешностью не более 0,20%, температурный коэффициент 0,01% от показаний 1/°С. Давление в магистрали подачи газа контролируется регулятором давления в диапазоне: 0 - 3000 кПа (0 - 30 Bar), давление в форкамере сопла измеряется с помощью мембранного измерителя абсолютного давления Siemens Sitrans P 7MF1564. Диапазон измерения давления 0 - 1000 кПа абс (0 – 10 Bar). Данный прибор обладает высокой точностью измерения. Погрешность измерений - 0,25% от максимального измеряемого давления (с учётом отклонения характеристик, гистерезиса и повторяемости), имеет прочный корпус из нержавеющей стали. Температура газа в камере расширения полагалась равной комнатной, как и температура газа в форкамере сопла. Точность измерения температур до 1 К.

Внутри камеры на координатном механизме располагается форкамера с выбранным в зависимости от необходимости сопловым блоком. Конструкция, представляющая собой комбинацию из трех взаимно перпендикулярных механизмов перемещения и вращающейся подставки, позволяет перемещать газовый источник во всех трех направлениях, а также менять угол поворота между осью форкамеры и главной осью установки. Подача газа осуществляется непосредственно в форкамеру, оснащенную датчиком давления. Дальнейшее образование сверхзвуковых потоков происходит вследствие истечения вещества из форкамеры через сопловой блок, температура которого контролируется терморезистором с точностью до 1 К. При исследованиях, требующих работы с молекулярным пучком, на торец устанавливается скиммер, обеспечивающий формирование молекулярного пучка из струи. В экспериментах использовались сверхзвуковые и звуковые сопла. Звуковое сопло (№1) диаметром 0,505 мм и два сверхзвуковых: 0,265-3,95-2,35 (№2) сопло и 0,17-8,2-2,2 (№3) мм (размеры критического диаметра, длины и выходного диаметра, соответственно). Исследуемые газы – аргон, азот, метан, кислород, углекислый газ.

В качестве источника электронов в данной работе использовался полый плазменный катод. Рабочий газ в камере разряда – воздух. Энергия электронного пучка варьировалась от 6 до 10 кэВ. Ток эмиссии пучка задавался прибором, однако для экспериментов важнее отслеживать ток после прохождения электронами струи. Для этого внизу камеры устанавливался коллектор. Ширина электронного пучка составляла 1-2 мм в районе ионизации сверхзвуковой струи, фокусировка достигалась при помощи настройки выходных электродов электронного источника.

Для оптических измерений за окно установки помещалась собирающая линза с коэффициентом увеличения 0,42. Сканирующим устройством в данной работе служил оптический ручной сканер Iscan Wireless HD Portable Hand Held Mini Scanner Great, записывающий до 900 dpi в оптической и части ультрафиолетовой областей. Синхронизация работы сканера с координатными двигателями осуществлялась при помощи специального ПО. В качестве световых фильтров использовались нейтральные марки ND с коэффициентами 4, 8, 12.

Предельный вакуум, достигаемый в послескиммерной и детекторной секциях молекулярного пучка, составлял порядка 10^{-4} и 10^{-6} Па, соответственно. Между камерами установлена коллимирующая диафрагма диаметром 3 мм. На дальний торец детекторной камеры устанавливался квадрупольный масс-спектрометр Hiden Analytical EPIC 1000, регистрирующий в диапазоне от 1 до 1000 а.е.м. с предельной разрешающей способностью в 1 а.е.м. Прибор различает сигналы по амплитуде в пределах 7 порядков. Подробное описание стенда можно найти на сайте лаборатории <http://www.opf.nsu.ru/ru>.

3 Описание методик

3.1 Визуализация сверхзвуковых струй

3.1.1 Схема экспериментов

Для инициации излучения сверхзвуковой струи был использован высоковольтный электронный пучок от источника, ось которого была направлена перпендикулярно газовому потоку. Фотоны из области струи при помощи оптической линзы и коллимирующей системы фокусировались на регистрирующее устройство (сканнер), которое устанавливалось на жесткую подвижную систему снаружи окна основной камеры. В случаях, когда амплитуда сигнала достигала области насыщения сканнера, между фотоприемниками и линзой устанавливались нейтральные светофильтры. Путём продольного либо поперечного перемещения газового источника относительно электронного пучка получались отдельные изображения участков сверхзвукового потока, которые программно соединялись в целую картину самим сканером. Схема экспериментов приведена на рис. 3.1

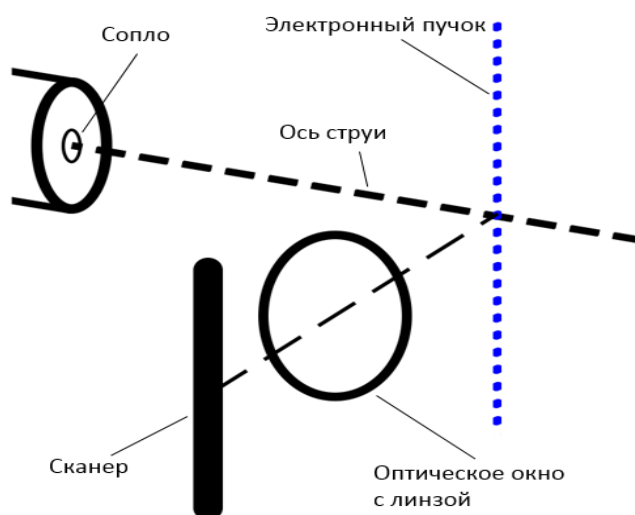


Рисунок 3.1. Схема получения изображений газовых струй при помощи сканера

3.1.2 Обработка результатов

Полученные изображения восстанавливались в размерах с учетом известной скорости перемещения газового источника и частоты записи прибора. На рис. 3.2 приведен пример получаемого изображения струи углекислого газа, истекающей из звукового сопла, после восстановления геометрических размеров. Горизонтальные полосы, как и некоторые несимметричности изображения относительно горизонтальной линии, связаны с различием в светочувствительности элементов линейки фотоприемников.

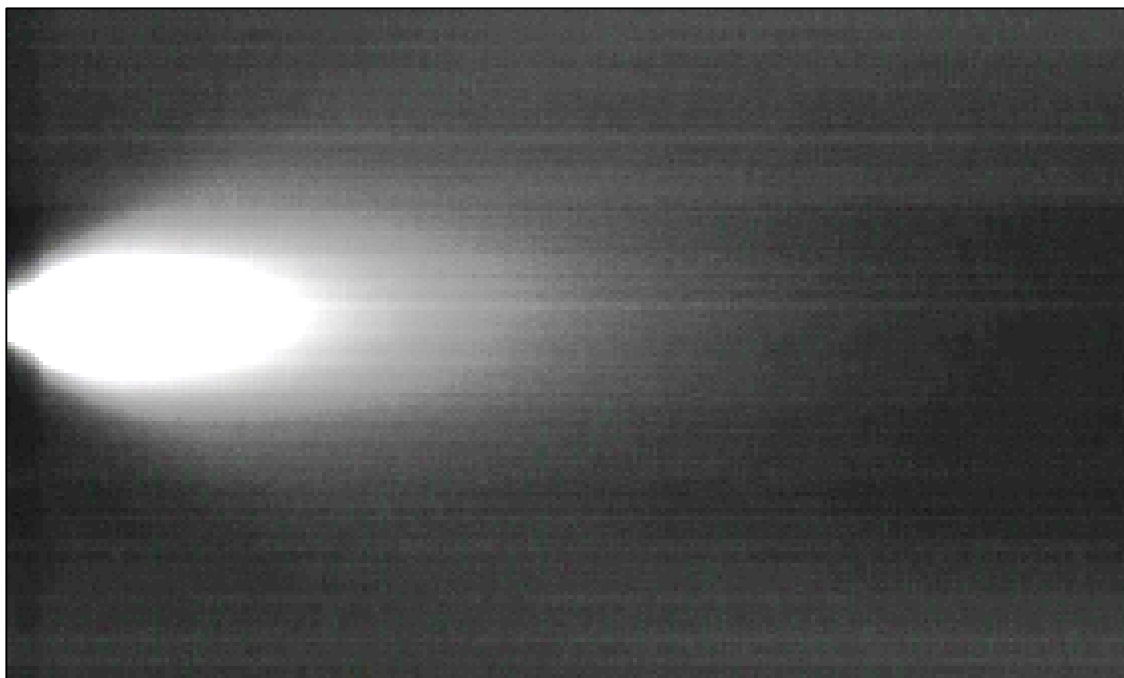


Рисунок 3.2. Пример продольного профиля одиночной струи CO₂ с засветкой
вблизи сопла

Далее, при помощи специально созданного ПО (см. Приложение) из изображений строились профили относительной яркости в струе по следующему алгоритму:

1. Вычитался нулевой сдвиг, соответствующий амплитуде сигнала в отсутствие свечения
2. Интенсивность сигналов нормировалась на значение тока электронов, пришедших на коллектор

3. Выбиралась область, соответствующая фоновому газу, возле сопла. По ней производилась привязка давления фона к амплитуде регистрируемых сигналов

4. С помощью формулы

$$n = \frac{P_h}{k_B T_h I_h} I, \quad (15)$$

где n – плотность ($1/\text{м}^3$), P_h – давление в камере расширения в Па, T_h – температура в камере расширения в К, I_h – значение регистрируемой интенсивности излучения в фоне, производился пересчет из амплитуды сигнала в абсолютную плотность.

3.1.3 Оценка погрешности сканерных измерений

Ошибка в геометрических параметрах восстановленных изображений сверхзвуковых потоков, связанная с пределом установления точности времени старта и финиша перемещения подставки, на которую устанавливается газовый источник, лежит в пределах 1-2 мм. Разница в физических параметрах фотоприемников сканера привносит 2% погрешности, что было определено при измерении темнового сигнала. Максимальный вклад в разброс получаемых значений вносит нелинейная чувствительность прибора в области минимально регистрируемых интенсивностей излучения, которые соответствуют областям фонового газа, необходимым для привязки концентрации к амплитуде сигнала. Зависимость приведена на рис. 3.3. По итогу, оценивая разброс данных на данном графике, получается, что данный эффект дает дополнительно 12%-ную погрешность.

В целом можно сделать вывод, что в пределах чувствительности линейки фотоэлементов сканера удастся получить достоверные экспериментальные данные по распределению полей течения одиночной струи.

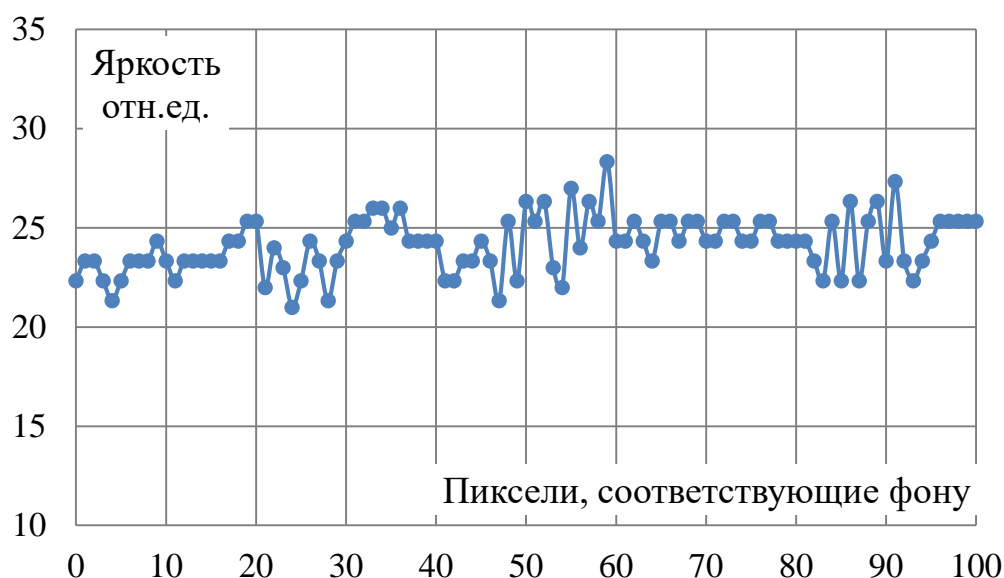


Рисунок 3.3. Значения сигнала фона при различных выборках пикселей

3.2 Масс-спектрометрия сверхзвуковых кластированных потоков

3.2.1 Традиционная методика

3.2.1.1 Схема стандартной конфигурации

Стандартная конфигурация вакуумных камер установки ЛЭМПУС-2 для масс-спектрометрии сверхзвуковых потоков (рис. 3.4) аналогична традиционным и содержит в себе следующие элементы: источник газа (1) –, представляющий собой форкамеру с соплом внутри камеры расширения (2), скиммер (3) – диафрагма конической формы, позволяющая вырезать из сверхзвуковой струи (8) молекулярный пучок, две последовательные камеры (4) и (6), разделенные коллимирующей диафрагмой (5) и обеспечивающие необходимую откачку для работы детектора, и регистрирующее устройство (масс-спектрометр) с внутренним ионизатором (7).

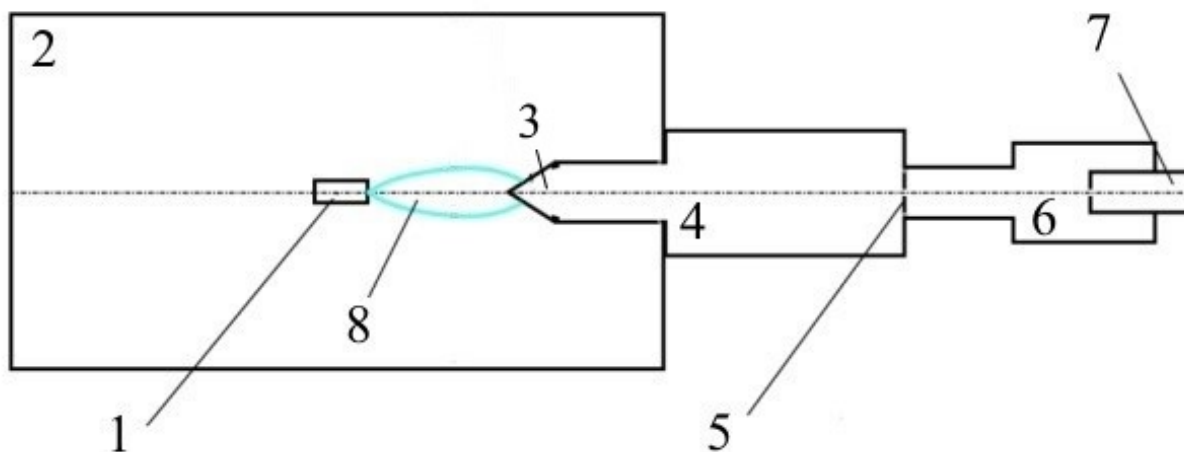


Рисунок 3.4. Схема традиционной масс-спектрометрии сверхзвуковых потоков на стенде ЛЭМПУС-2

3.2.1.2 Оценка погрешности масс-спектрометрических измерений при собственной ионизации

Измерения составов веществ масс-спектрометром имеют разброс амплитуд регистрируемых сигналов стандартный в 10%. Однако несоосность элементов, длительный выход на режим по откачке и собственные шумы прибора приводили к большей погрешности результатов. В рамках данной работы некоторые эксперименты проводились в подобных условиях, поэтому погрешность измерений превосходила стандартную.

На рис. 3.5 изображен разброс значений величин, получаемых при записи масс-спектрометром. При обработке полученные масс-спектры усреднялись с учетом случайных выбросов. Расхождение подобных спектров лежит в пределах 33%, минимальное количество усреднений – 10 записей. Соответственно, погрешность уменьшается до максимум 10% в случае «белого» шума.

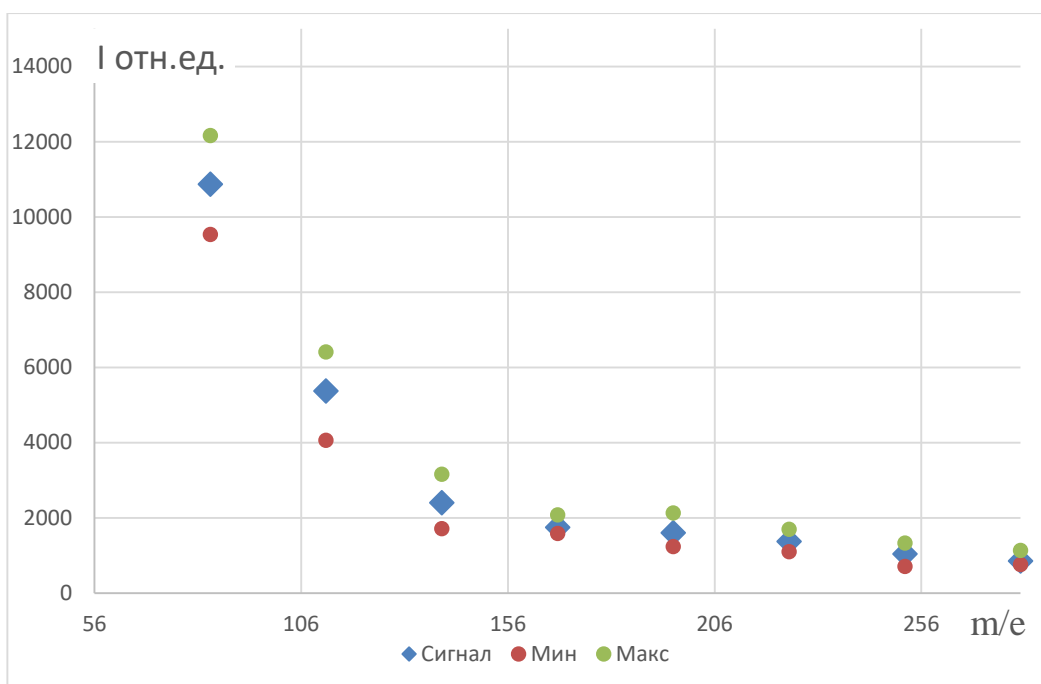


Рисунок 3.5 Масс-спектр кластеров азота при стандартной мс, по которому производилась оценка разброса амплитуд получаемых значений. Мин, макс – минимальные и максимальные значения регистрируемых амплитуд в течение одной серии, сигнал – среднее значение по всем сигналам. Сопло №2, $P_0 = 0,4$ МПа, собств. иониз.

Стоит отметить, что уровень шумового сигнала при записи масс-спектров кластеров в стандартной конфигурации значителен. Причины этому описывались в предыдущей главе в разделах про ионизацию кластеров и масс-спектрометрию. На рис. 3.6 изображено сравнение сигнала фоновых частиц в детекторе с сигналом сверхзвуковой струи азота, в который частично входит фоновый вследствие проникновения фона в детектор со струей. Под фоном имеется ввиду сигнал, выдаваемый масс-спектрометром, после перекрытия подачи газа в форкамеру сопла, т.е. весь натекающий в детектор газ и его собственный фон. Видно, что амплитуда атомарного азота в случае регистрации фонового сигнала превосходит аналогичную амплитуду в случае регистрации сверхзвуковой струи. На кластерных же пиках амплитуды фонового сигнала составляют от 50 до 70% сигнала сверхзвуковой струи. При этом в фоне не должно быть никаких кластерных сигналов, следовательно сигналы ниже 10^{-4} являются шумом и приведены

здесь только для сравнения. Поскольку в рамках масс-спектрометрического анализа перед исследователями в первую очередь стоит задача узнать процентный состав вещества, а не количественные характеристики потока, то при рассмотрении спектров ввиду больших значений фона из итоговых значений амплитуд сигналов кластеров сверхзвуковой струи не вычитается значение фона.

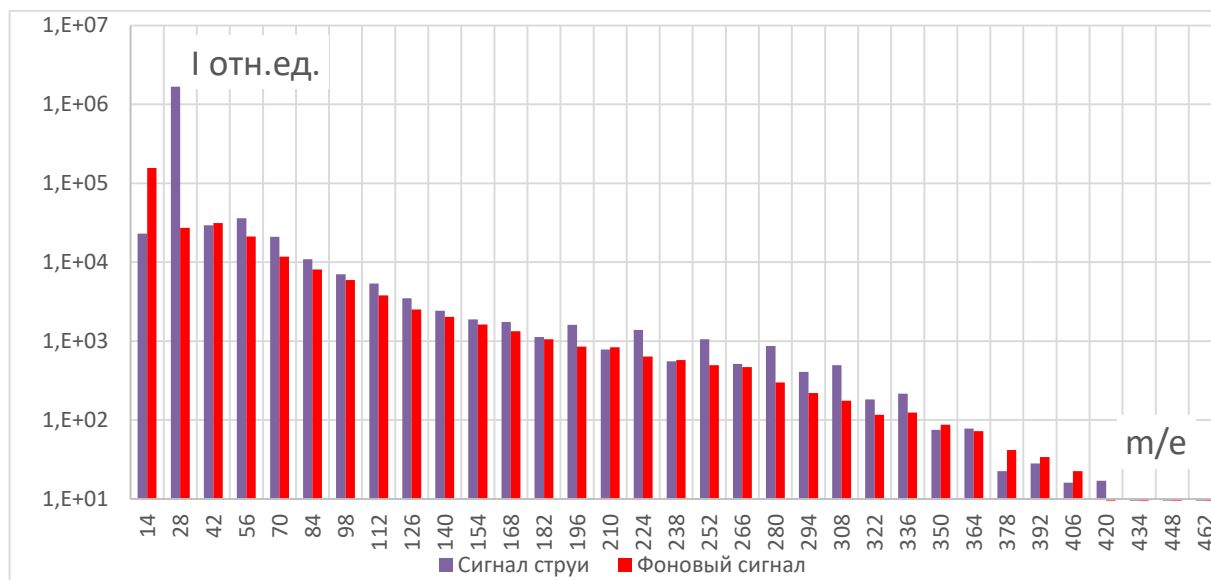


Рисунок 3.6. Сравнение сигнала сверхзвуковой струи азота в условиях конденсации с сигналом фонового газа. Сопло №2, $P_0 = 0,4$ МПа, собств. иониз.

3.2.2 Методика с использованием ВЭП

3.2.2.1 Схема конфигурации с использованием ВЭП

Для устранения недостатков традиционной конфигурации, описанных в литературном обзоре, была предложена следующая ионно-оптическая схема (рис. 3.7).

В камере расширения (1) сверхзвуковая струя ионизовалась при помощи ВЭП (9), перпендикулярно расположенного к её оси. Далее, путем подачи соответствующих потенциалов, установленных экспериментально, на

скиммер (3), коллимирующую диафрагму (5) и входную диафрагму масс-спектрометра (7), положительные ионы транспортировались до детектора масс-анализатора.

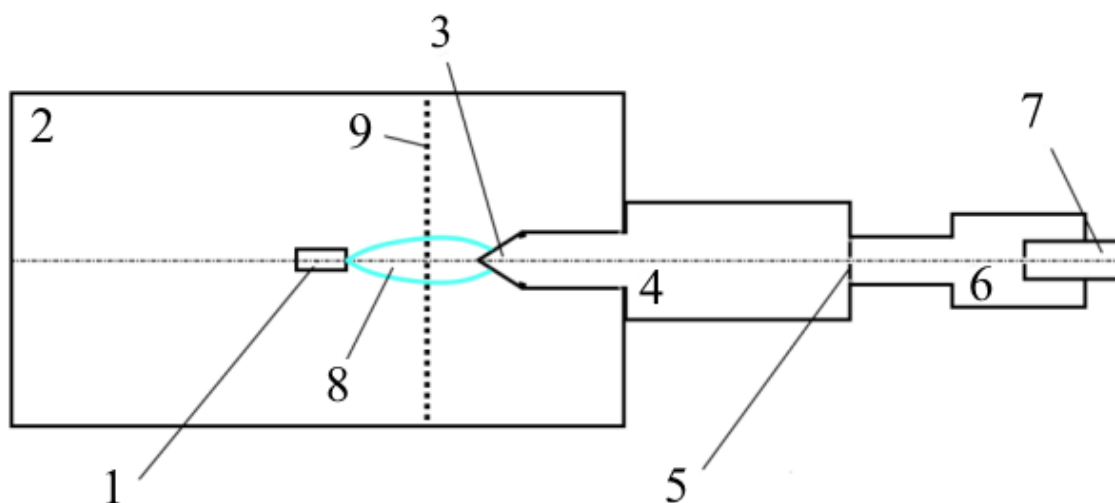


Рисунок 3.7. Схема масс-спектрометрии сверхзвуковых потоков на стенде ЛЭМПУС-2 с использованием внешнего ионизатора

3.2.2.2 Установление оптимальных условий транспорта ионов

Выбор оптимальных потенциалов осуществлялся при помощи объединения данных по фокусирующим и вытягивающим свойствам каждого из элементов. С целью избавиться от эффектов влияния отрицательных ионов, эксперименты по оптимизации транспорта ионов проводились на аргоне. При этом записывались сигналы сверхзвуковой струи, истекающей из сверхзвукового сопла №3 при разных давлениях P_0 и потенциалах на элементах. На рис. 3.8, 3.9 и 3.10 приведены зависимости амплитуды регистрируемых сигналов, от напряжений на элементах схемы, при фиксированных остальных потенциалах.

Из зависимости амплитуды сигнала от напряжения на входе масс-спектрометра видно, что для частиц имеются резонансные параметры, при которых сигнал имеет максимумы амплитуд, которые обусловлены соотношением потенциалов на входе в квадруполь и самим напряжением на

электродах, однако общая тенденция сводится к тому, что максимальный сигнал лежит в области максимально отрицательного потенциала на коллимирующей диафрагме и входной диафрагме масс-спектрометра.

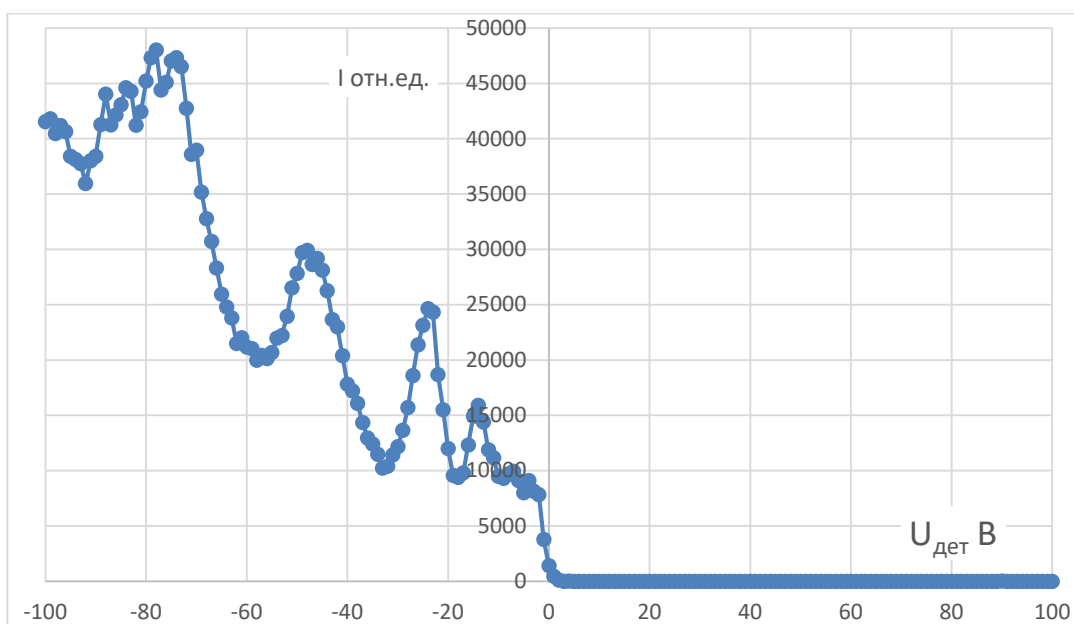


Рисунок 3.8. Зависимость амплитуды кластерного сигнала от напряжения на входной диафрагме масс-спектрометра для тримеров аргона, Сопло №1, $P_0 = 100$ кПа, собств. иониз.

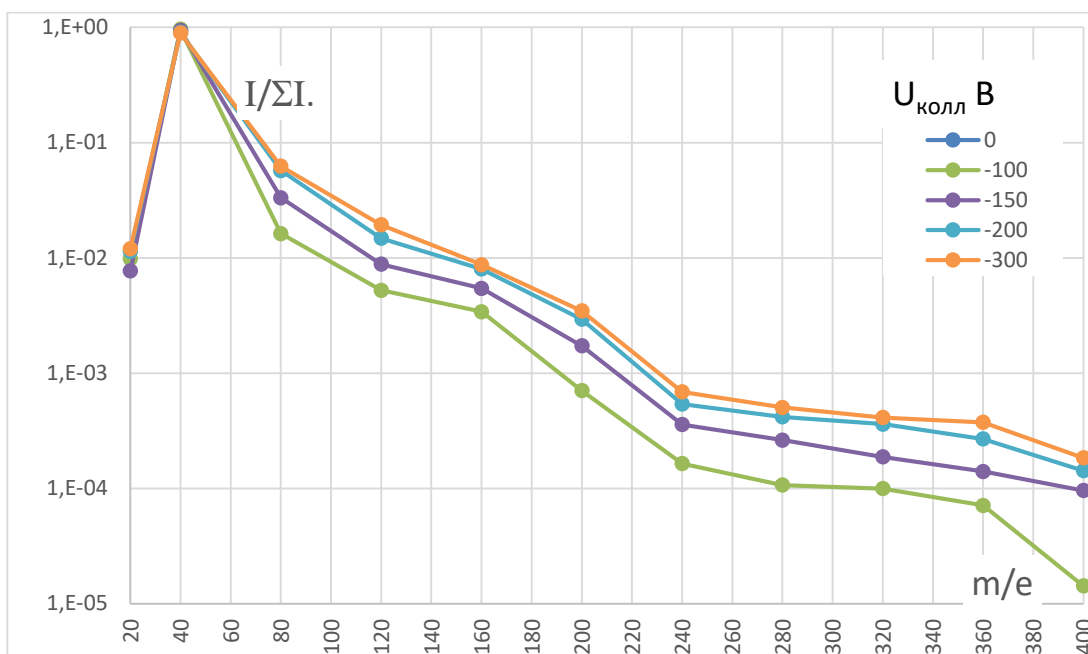


Рисунок 3.9. Масс-спектры кластеров аргона, полученные при различных напряжениях на коллимирующей диафрагме, Сопло №1, $P_0 = 100$ кПа, собств. иониз.

Из зависимости амплитуды сигнала от напряжения на входе масс-спектрометра видно, что для частиц имеются резонансные параметры, при которых сигнал имеет максимумы амплитуд, которые обусловлены соотношением потенциалов на входе в квадруполь и самим напряжением на электродах, однако общая тенденция сводится к тому, что максимальный сигнал лежит в области максимально отрицательного потенциала на коллимирующей диафрагме и входной диафрагме масс-спектрометра.

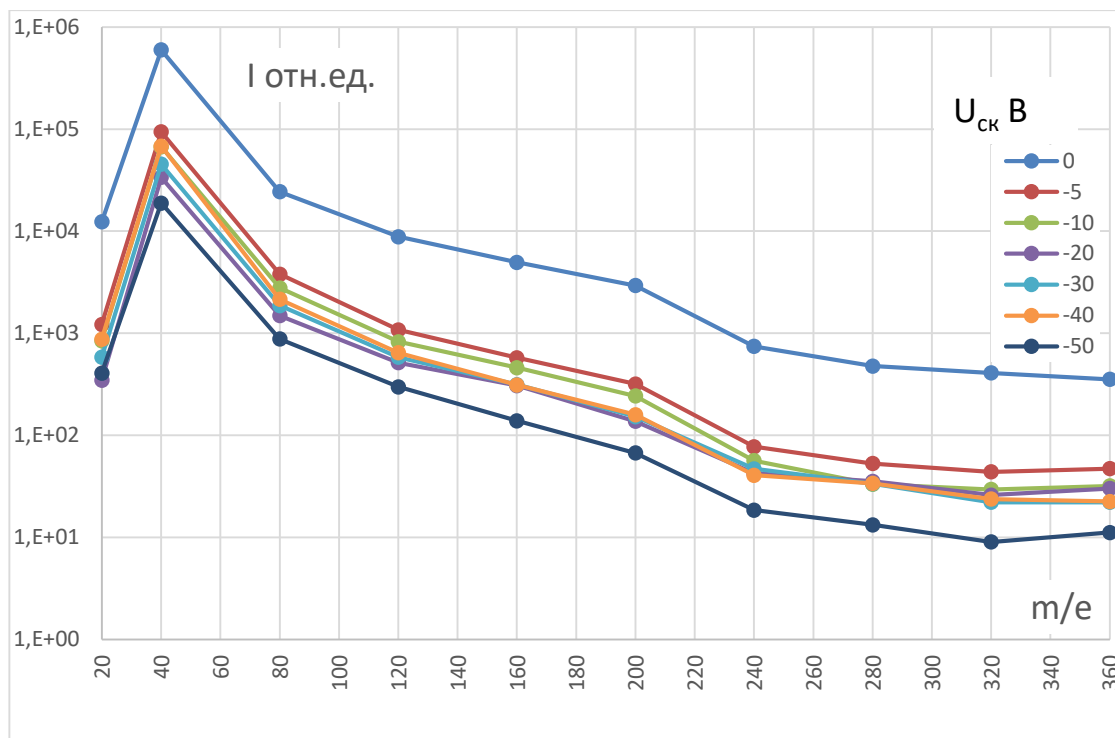


Рисунок 3.10. Масс-спектры кластеров аргона, полученные при различных напряжениях на скиммере, сопло №1, $P_0 = 100$ кПа, собств. иониз.

Характер поведения амплитуд сигналов от напряжений на скиммере и коллимирующей диафрагме аналогичен для разных масс, что позволяет подбирать такие потенциалы на данных элементах, при которых амплитуды сигналов максимальны, поскольку их соотношение друг к другу не меняют качественный вид масс-спектров. Для того чтобы не вносить возможные искажения в поток за счет увеличения числа столкновений ионов с нейтралами в струе вследствие их разгона. На входную диафрагму молекулярно-пучковой системы (скиммер) подавался нулевой потенциал, т.е.

скиммер заземлялся. Это не было оптимальным значением для максимального эффекта вытягивания ионов из сверхзвуковой струи, но несколько снижало роль вторичных столкновений ионов с нейтральными частицами струи. Подобный подход оказался применим только при работе с азотом, поскольку при его ионизации образуются как положительные, так и отрицательные ионы, уменьшающие расходимость пучка вследствие эффекта самофокусировки. Во время экспериментов с аргоном подавался небольшой отрицательный потенциал, несколько единиц эВ, чтобы вытягивать образованные ионы, иначе они не долетали до послескиммерной секции вследствие кулоновского расталкивания.

Дополнительно были проведены эксперименты по сравнению качественного поведения регистрируемых сигналов при использовании традиционной масс-спектрометрии с собственным детектором и предложенной в работе схемой с ионизацией непосредственно в самой струе при помощи ВЭП с последующим вытягиванием ионов до детектора. Для этого снимались продольные профили сигналов чистого аргона, в условиях отсутствия конденсации. Из рис. 3.11 видно, что характер кривой не изменился, за исключением расстояний вблизи сопла и на больших расстояниях вниз по потоку. Уменьшение падения сигнала на больших расстояниях обуславливается тем, что ионы вытягиваются из более широкого конуса в сравнении с нейтральным молекулярным пучком, вследствие конфигурации электрических полей, а начальный участок имеет рост, вероятно, из-за отсутствия эффекта газодинамического запираания потока скиммером для ионов [27]. Из этого следует, что использование ВЭП и транспортировки ионов до детектора не вносят больших изменений в систему регистрации, что позволяет сравнивать оба варианта при масс-спектрометрии кластированных потоков.

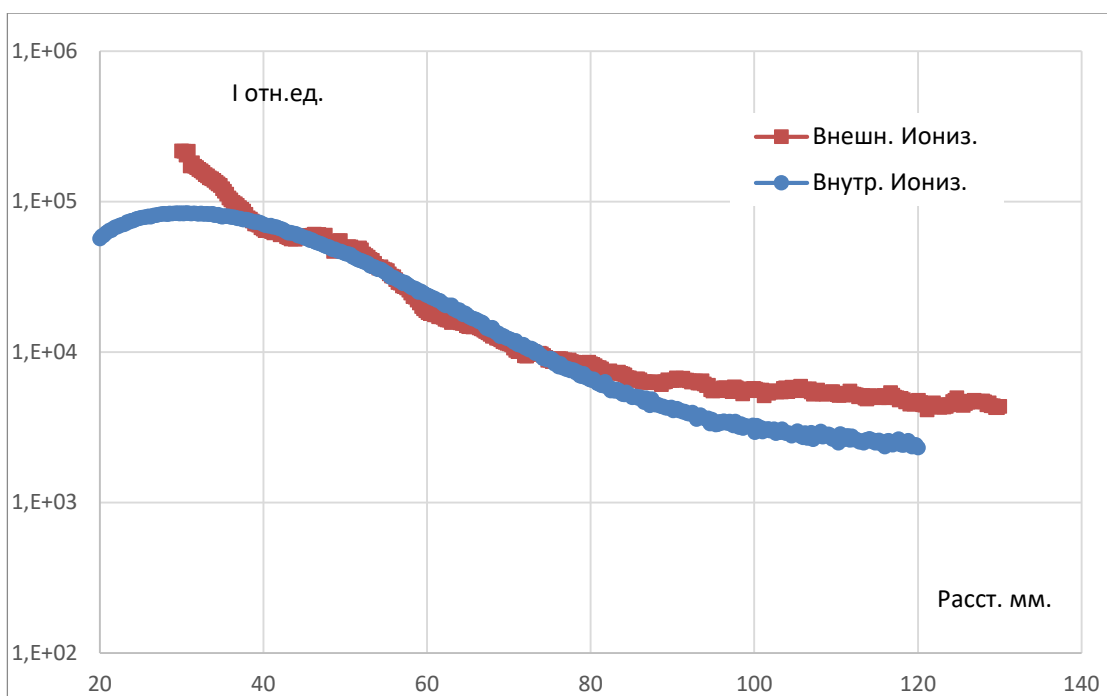


Рисунок 3.11. Сравнение продольных профилей аргона, получаемых при использовании внутреннего и внешнего ионизатора, в условиях отсутствия конденсации, сопло №1, $P_0 = 15$ кПа

3.2.2.3 Исследование влияния параметров ВЭП на получаемые сигналы

Также проводилась проверка влияния параметров электронного пучка на регистрируемые амплитуды сигналов кластеров. При варьировании амплитуда сигналов в распределении спектров менялась, однако качественный вид распределений не поменялся, при этом количественно распределения отличались на постоянный коэффициент, учитывающий ток коллектора. Этот результат подтвердил предположение о том, что при энергиях в десяток кэВ изменением сечения ионизации вещества можно пренебречь.

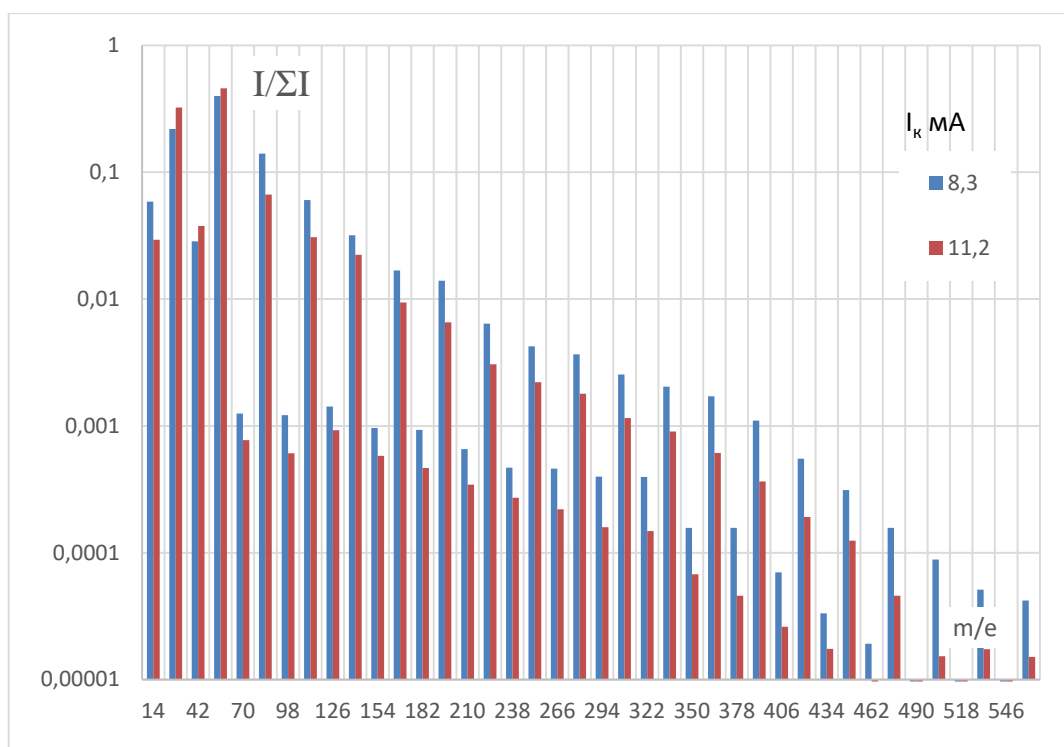


Рисунок 3.12. Сравнение масс-спектров кластеров азота, полученных при разных токах ЭП, сопло №1, $P_0 = 137$ кПа, иониз. ВЭП

В то же время установлено, что ток электронного пучка влияет на качественный вид получаемых масс-спектров. На рис. 3.12 приведено сравнение масс-спектров кластерных ионов азота, полученных при двух токах пучка, отличающихся более чем на треть. Видно, что увеличение тока приводит к падению амплитуд сигналов кластерных масс, начиная с тримеров с одновременным ростом амплитуды мономеров и, в меньшей степени, димеров, т.е. к увеличению фрагментации кластеров, поскольку сигналы только устойчивых мономерных и димерных кластеров превосходят амплитуды тех же сигналов, полученных при меньшем токе. Следовательно, в подобных экспериментах необходимо устанавливать минимальные токи ионизирующего пучка, для которых возможно непрерывное и сфокусированное протекание через исследуемый газовый объект.

3.2.2.3 Оценка погрешности масс-спектрометрических измерений при ионизации ВЭП

При использовании ВЭП нет трудностей по извлечению полезного сигнала из шумов, поскольку внутрь детектора вытягиваются ионы, образованные в струе. Таким образом, компонента фона масс-спектрометром не регистрируется, за исключением той, которая проникла в струю, что, несомненно, является плюсом данного подхода. Однако разброс амплитуд сигналов так же не превышает 33% (который так же связан с собственными шумами прибора и качеством настройки и нивелируется путем записи серии масс-спектрометров) даже для кластеров со сравнительно небольшой амплитудой (рис. 3.13).

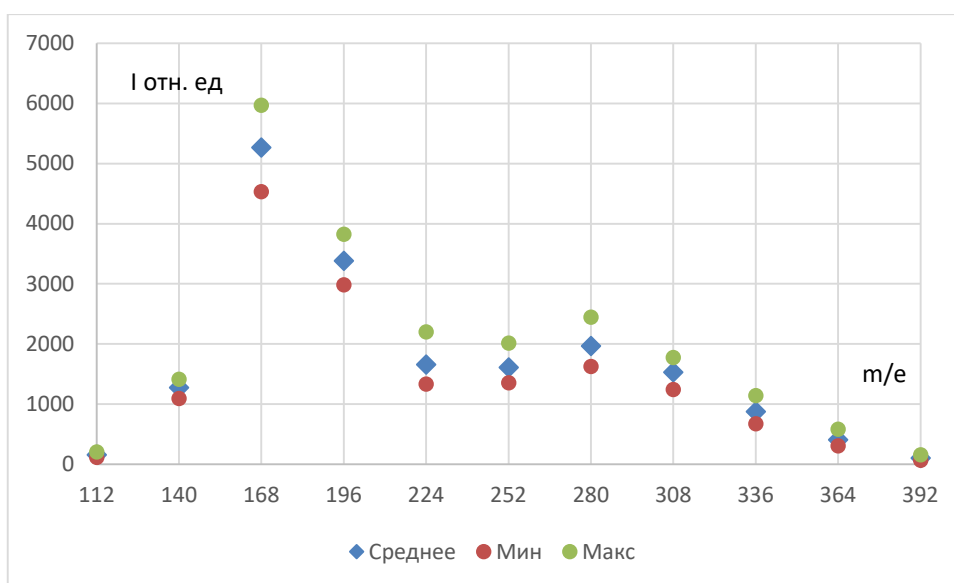


Рисунок 3.13. Масс-спектр кластеров азота при мс с использованием ВЭП, по которому производилась оценка разброса амплитуд получаемых значений.

Мин, макс – минимальные и максимальные значения регистрируемых амплитуд в течение одной серии, сигнал – среднее значение по всем сигналам, сопло № 3, $P_0 = 400$ кПа

Таким образом, была предложена и протестирована новая методика диагностики кластерных сверхзвуковых потоков. Сравнение с результатами традиционной масс-спектрометрии показало, что подобный подход не меняет качественные картины поведения сигналов. Однако необходимо аккуратно подходить к транспорту ионов от точки ионизации до детектора.

4 Результаты и анализ

4.1 Определение абсолютных значений плотности в поле течения одиночной струи при сканерных измерениях

Для определения распределений плотности в сверхзвуковом потоке, возбуждённом высоковольтным электронным пучком, используемых в дальнейшем при масс-спектрометрии ВЭП, был разработан и апробирован метод сканирования распределений плотности по свечению, возбуждаемому ВЭП, с помощью современной диагностической аппаратуры: стандартного сканера и программного обеспечения, позволившего получать числовые значения плотности непосредственно в ходе проведения экспериментов (on-line). Проверка предложенной методики визуализации сверхзвуковых течений и построения количественных значений плотности, в зависимости от расстояния до сопла, осуществлялась на двух газах – диоксиде углерода и азоте. Выбор обусловлен тем, что один газ является хорошо конденсируемым в отличие от другого.

На рис. 4.1 приведено сравнение теоретической и экспериментально полученной зависимости отношения плотностей на оси струи и форкамере сопла n/n_0 от расстояния до сопла в калибрах x/d^* для потока углекислого газа. Для расчетов температуры принимались равными комнатной. Полученный результат совпадает с ожидаемым. Данные систематически лежат ниже расчетной изоэнтропы, отмеченной пунктирной линией. Результат расхождения объясняется следующими причинами.

Во-первых, присутствует влияние конденсации сверхзвукового потока, которая не учитывается при построении теоретической зависимости. Конденсация способствует уменьшению источников излучения. Во-вторых, падение измеренного сигнала вблизи от сопла, т.е. в области наиболее высокой плотности газа, где времена столкновений совпадают со временем

жизни возбужденных частиц, происходит вследствие столкновительного гашения флуоресценции.

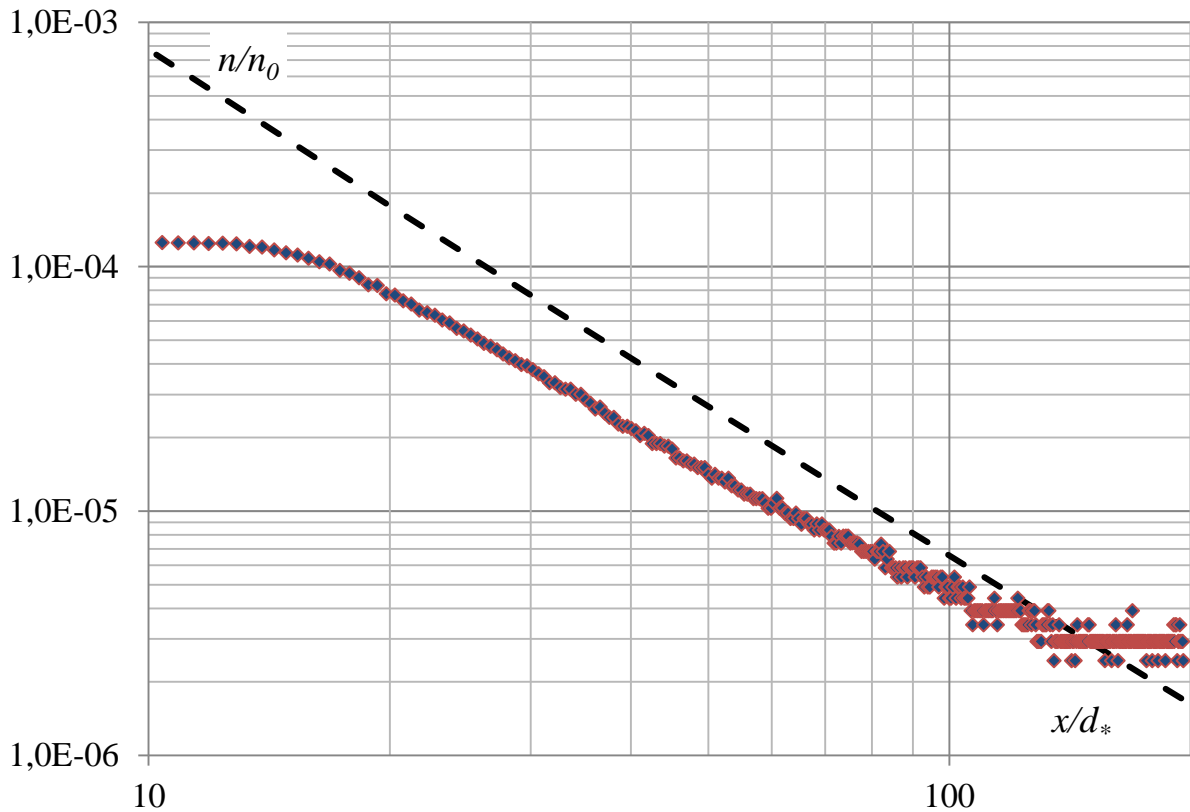


Рисунок 4.1. Сравнение профилей плотности сверхзвуковой струи CO_2 .
Точками – полученный при помощи методики при $P_0 = 62$ кПа, $P_h = 0,3$ Па
Пунктиром – теоретический расчет

В-третьих, достижение постоянного значения плотности вблизи области сопла связано с достижением максимально регистрируемого значения сигнала по интенсивности, где фотоприемники переходят в режим пересыщения. В-четвертых, ввиду низких значений числа Рейнольдса $Re_L < 100$, боковые ударные волны и поперечный диск Маха не являются четко сформированными границами и не препятствуют проникновению частиц в струю из окружающего пространства. Из-за этого, при перемещении вниз по потоку, увеличивается количество фоновых частиц, излучающих вместе с исследуемым объектом. В дополнение, в областях максимальной и минимальной регистрируемой амплитуд вследствие особенностей

фотографической кривой, сигналы не соответствуют линейной зависимости от концентрации.

Далее, на рис. 4.2 приведен аналогичный экспериментальный график, на котором так же изображена расчетная кривая, полученная для сверхзвукового потока азота для данных газодинамических параметров. Изоэнтропы, полученные при сканировании струи азота, имеют меньшее различие с расчетной кривой, в отличие от результатов на рис 4.1, что подтверждает наличие значительного влияния конденсации на регистрируемые сигналы. При этом остается расхождение, связанное с увеличением проникновения фонового газа в струю вниз по потоку, приводящее к повышению плотности газа, и расхождение на начальном участке струи, в котором сигналы превышают диапазон чувствительности прибора.

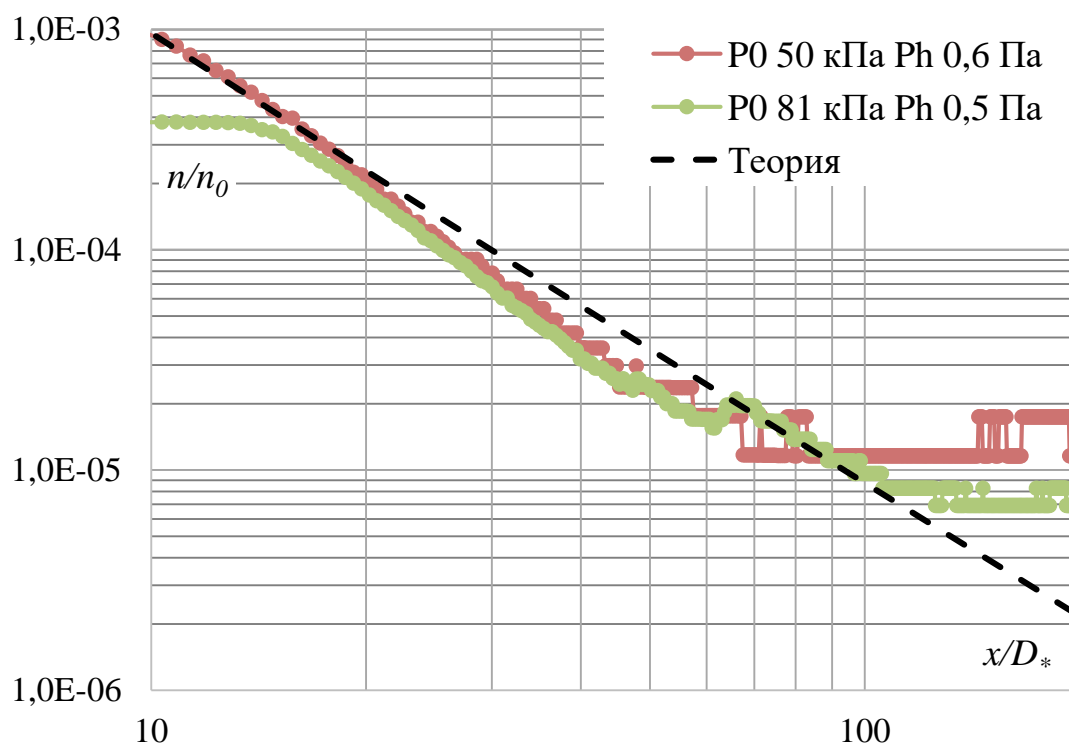


Рисунок 4.2. Продольные профили плотности сверхзвуковой струи N_2
Пунктирная линия – теоретический расчет

По результатам можно сказать, что методика позволяет быстро получать изображения сверхзвуковых потоков любых конфигураций в разных сечениях на вакуумных установках. Однако, на данном этапе она не дает возможности получать точные количественные данные о плотности в сверхзвуковом потоке в широком диапазоне изменений плотности газов в струе, поскольку регистрирующая аппаратура обеспечивает диапазон изменений интенсивности сигналов только на 2 порядка, тогда как в сверхзвуковых струях бывает необходимо знать величины сигналов при падении плотности на 4-6 порядков. Это можно исправить путем использования более качественного регистрирующего прибора.

4.2 Результаты по использованию ВЭП в масс-спектрометрии газовых кластеров

Основная часть исследований была направлена на разработку и апробацию методики масс-спектрометрии газовых кластеров с ионизацией непосредственно в струе при помощи ВЭП. Далее будут рассматриваться результаты, полученные на разных газах при разных газодинамических условиях и параметрах конденсации в сопоставлении стандартного метода масс-спектрометрии и метода масс-спектрометрии с использованием ВЭП непосредственно в сверхзвуковой струе.

4.2.1 Результаты сравнения стандартной конфигурации мс и мс с использованием ВЭП на звуковом сопле

4.2.1.1 Аргон

Простейший случай, на котором возможно рассмотреть различия в методиках, является истечение аргона из звукового сопла, при значениях параметра Хагены ниже 350, т.е. при сравнительно малом ожидаемом

размере кластеров или его полном отсутствии. На рис. 4.3 приведено сравнение двух вариантов ионизации при $P_0 = 21$ кПа ($\Gamma^* = 155$). Несмотря на то, что параметр Хагены для оценки размера кластеров при таких условиях не действует в приведенных данных в режиме с использованием ВЭП отчетливо наблюдается сигнал димеров аргона, тогда как сигнал тримеров уже находится на уровне шумов и не может быть достоверным. При этом измерительная аппаратура позволяет регистрировать сигналы на уровне вплоть до 0,001%. Тем не менее, в стандартном варианте масс-спектрометрии, несмотря на регистрацию амплитуд вплоть до 500 массы, сигналы уровня ниже 1% от максимального, по-видимому, являются недостоверными и относятся к шумам.

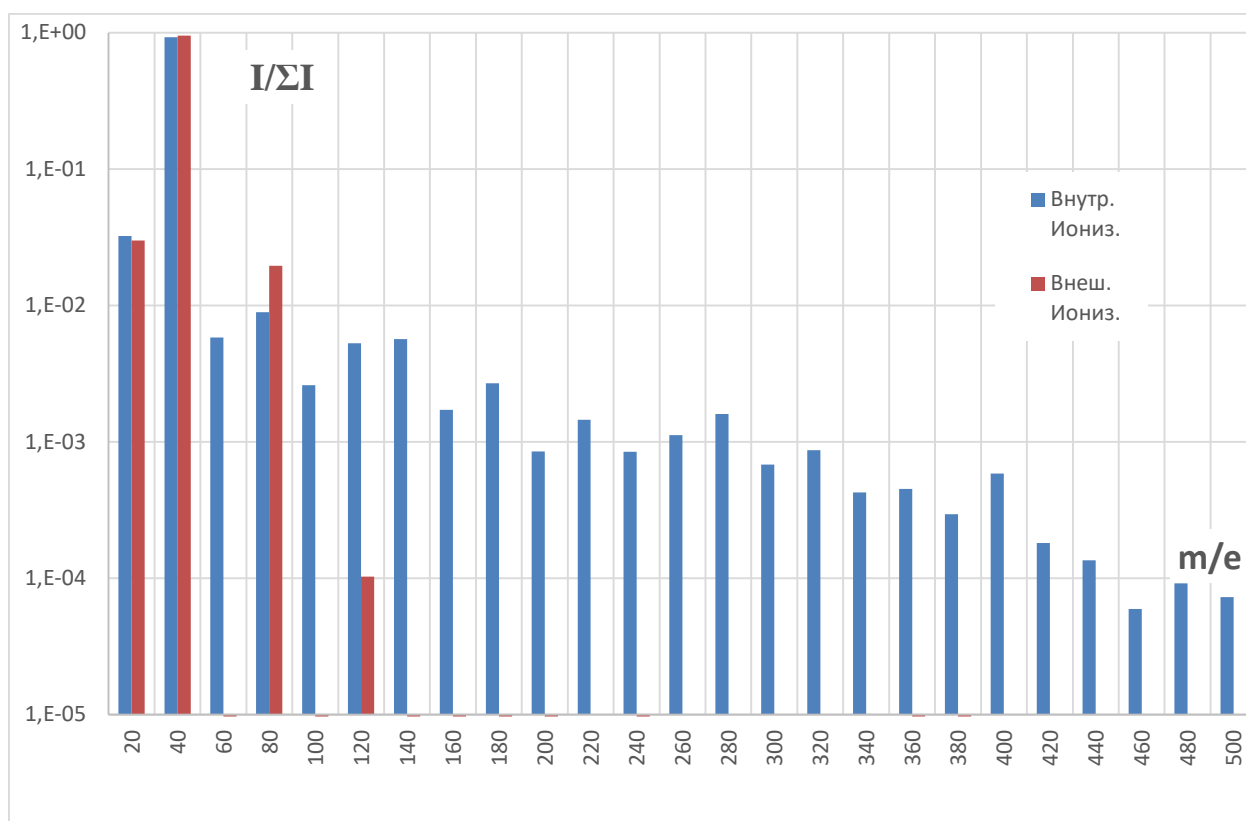


Рисунок 4.3. Сравнение масс-спектров кластеров, получаемых двумя способами ионизации, режим 1 табл.1

В доказательство этому, было проведено аналогичное сравнение масс-спектров при большем $P_0 = 37$ кПа ($\Gamma^* = 271$, что так же соответствует условиям, при которых экспериментально кластеры не обнаруживались) на рис.4.4. Сигнал димеров в случае использования ВЭП возрос с 2 до 5,5%, при

этом отчетливо стало видно содержание тримеров в ионном потоке, сигнал которых возрос более чем на порядок. В масс-спектре, снятом при ионизации внутри детектора, сигнал димеров и остальных масс выше 40 не подрос, а даже стал меньше в процентном соотношении из-за того, что в камеру стало прилетать больше газа, который снизил уровень собственных шумов. Что подтверждает вывод о предыдущем режиме – в традиционной масс-спектрометрии кластеры в таких условиях действительно не обнаруживаются.

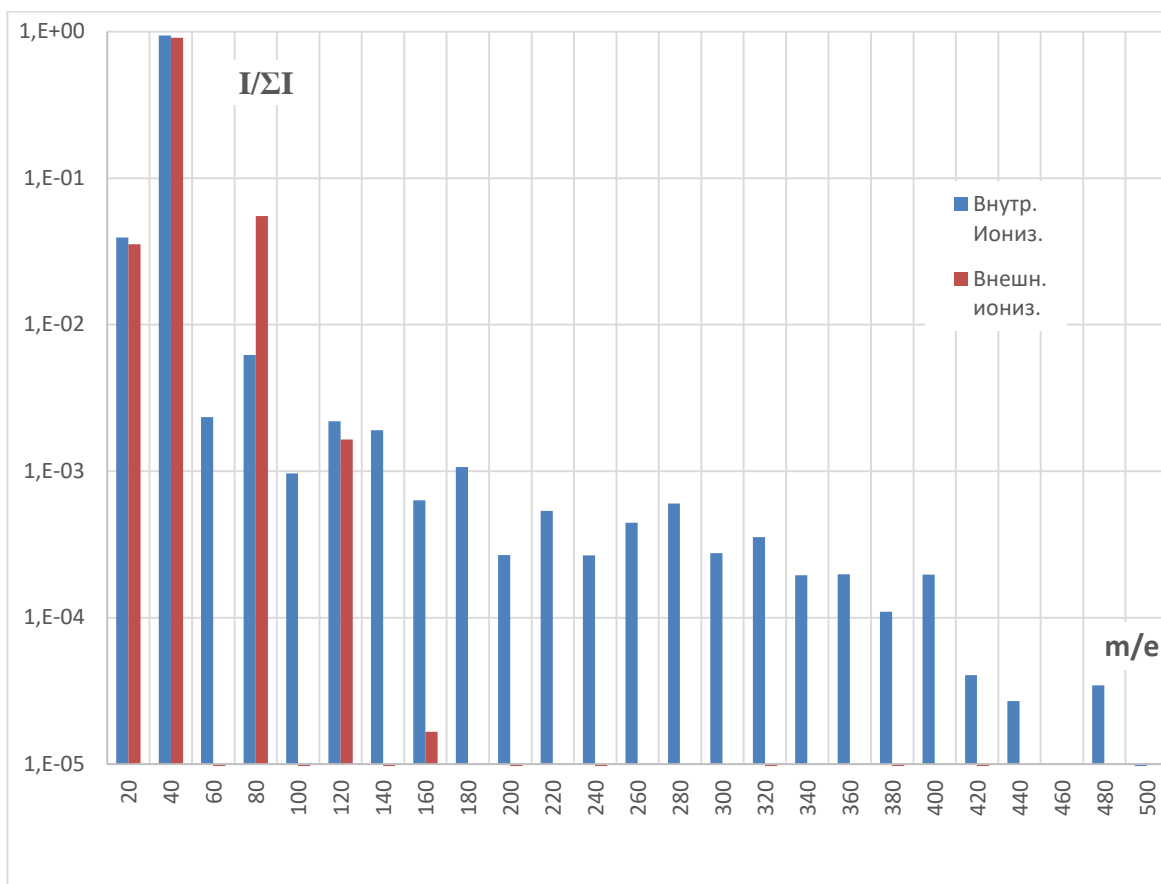


Рисунок 4.4. Сравнение масс-спектров кластеров аргона, получаемых при различных способах ионизации, режим 2 табл.1

При больших давлениях стандартный подход позволяет обнаруживать кластеры, однако их содержание и диапазон в регистрируемом потоке остаются меньше, чем при использовании ВЭП. На рис.4.5. приведено сравнение процентного состава регистрируемых кластеров аргона при нескольких значениях давления P_0 (с соответствующими оцененными значениями $\langle N \rangle$) в двух вариантах ионизации, для которых существует

проверенная теория по описанию средних размеров кластеров. Для сравнения амплитуд кластерных пиков I в зависимости от их размера N данные отнормированы на суммарную интенсивность. Видно, что использование высоковольтного электронного пучка для ионизации струи и дальнейший транспорт ионов на детектор масс-спектрометра (сплошные значки) обеспечивают доставку большего количества кластерных ионов, чем в стандартном варианте (светлые значки).

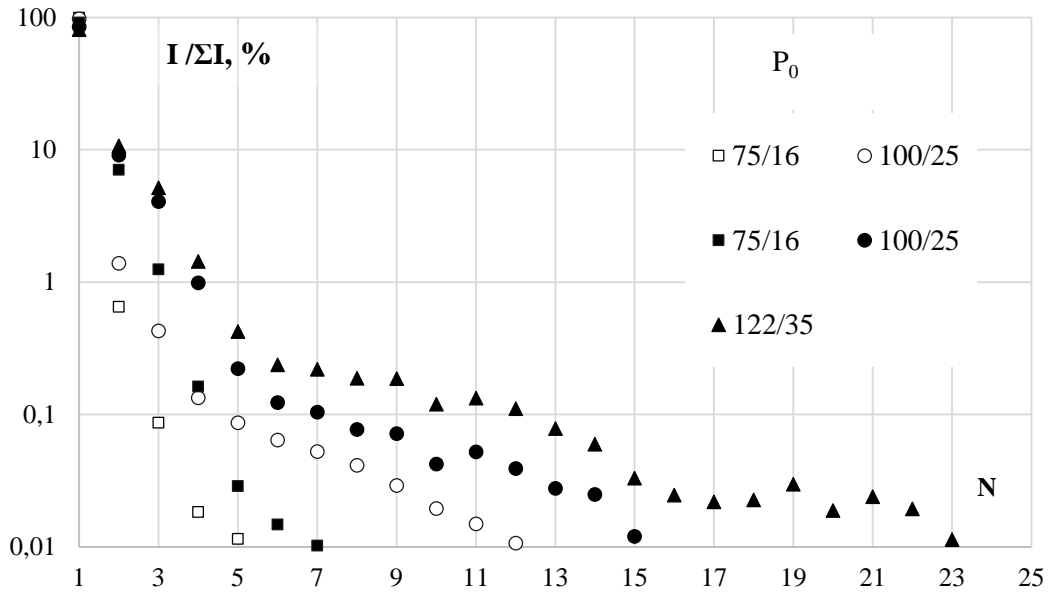


Рисунок 4.5. Процентный состав регистрируемых масс-спектров при разных P_0 (кПа) и $\langle N \rangle$. Пустые значки – ионизация внутри масс-спектрометра, сплошные в сверхзвуковой струе, режимы 3-5 табл. 1

На этом рисунке намеренно оставлены амплитуды пиков масс на уровне ниже 1% от максимума. Подтверждая недостоверность абсолютных значений величин для таких данных, мы склонны допустить, что в варианте с ионизацией ВЭП в области относительной достоверности лежат данные вплоть до уровня 0,01% от максимальной амплитуды сигналов.

Следует также отметить, что, как известно из работ других авторов, электронно-пучковая ионизация в обоих вариантах приводит к эффективной деструкции кластеров с убывающей амплитудой по мере роста величины массового числа m/e . В варианте с ВЭП наблюдается не гладкая зависимость амплитуды от размера ионов кластерных осколков, что и должно быть

вследствие различной устойчивости кластеров разного размера. Так же обращает на себя внимание наличие регулярных особенностей в случае ионизации электронным пучком при $m/e = 11, 19, 21$, совпадающих с данными по магическим кластерным числам в аргоне [28]. Следовательно, конфигурация с внешним ионизатором дает более информативные результаты.

Рост давления торможения приводит к расширению регистрируемого масс-спектра в сторону больших кластеров. В режимах с высоковольтным электронным пучком наблюдается также тенденция к уменьшению разницы амплитуд пиков мономеров и малых кластеров, проиллюстрированная на рис. 4.6. Этот результат коррелирует с представлениями о росте размеров кластеров с увеличением давления торможения [15]. Однако максимум интенсивности при всех давлениях P_0 остается на сигнале мономеров.

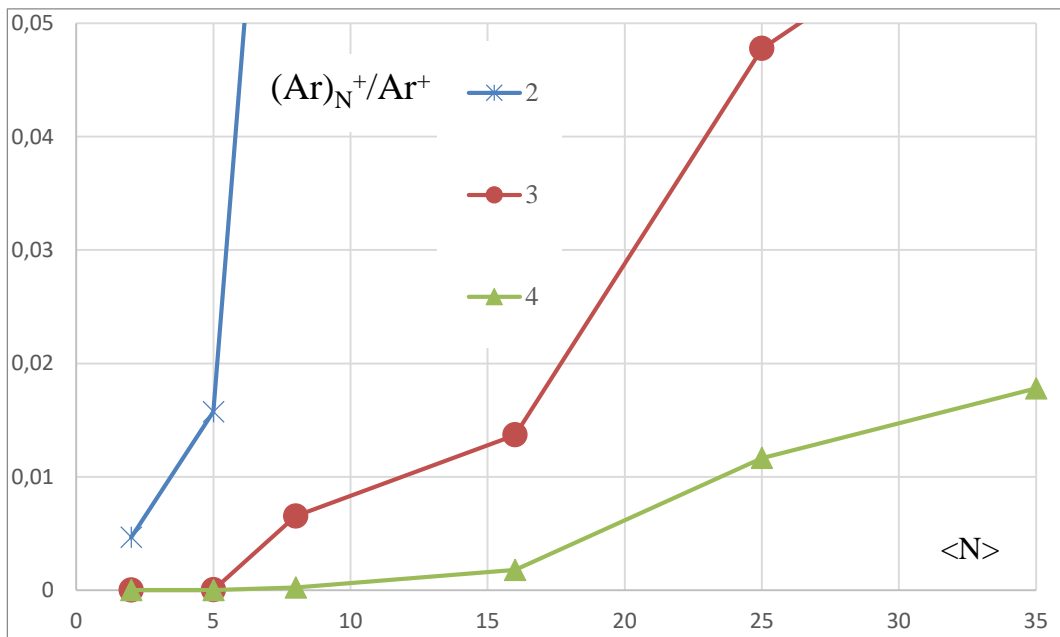


Рисунок 4.6. Отношение сигналов $(Ar)_N^+/Ar^+$ для димеров (2), тримеров (3) и тетрамеров (4) при различных средних размерах частиц $\langle N \rangle$. (для $\langle N \rangle$ взята формула расчета, аналогичная формуле (1) с $\Gamma^* > 350$).

Таблица 1. Сопло № 1

№ режима	P_0 кПа	Γ^*	$\langle N \rangle$
1	21	154	-

2	37	271	-
3	75	578	16
4	100	770	25
5	125	939	35

4.2.1.2 Азот

Далее сравнение методик масс-спектрометрии кластеров проводилось на азоте. Азот был выбран в качестве модельного газа, т.к. с ним проведено множество работ в области газовых кластеров, он является двухатомным газом, имеет меньшую степень конденсации и меньший средний размер кластеров при одинаковых прочих условиях в сравнении с аргоном. Для азота помимо кластерной фрагментации при электронном ударе возможна диссоциативная ионизация.

На рис. 4.7 приведено сравнение двух вариантов ионизации при $P_0 = 71$ кПа. Во-первых, следует отметить, что, как и ожидалось, помимо кластерных сигналов, во всех полученных азотных масс-спектрах присутствуют сигналы $(N_2N)_n^+$ частиц. Во-вторых, сигналами с амплитудой ниже 0,1% от максимальной мы пренебрегаем. Более подробно этот результат будет рассмотрен на сверхзвуковом сопле, но сейчас важно отметить, что данные сигналы необходимо также учитывать в рассмотрении масс-спектров.

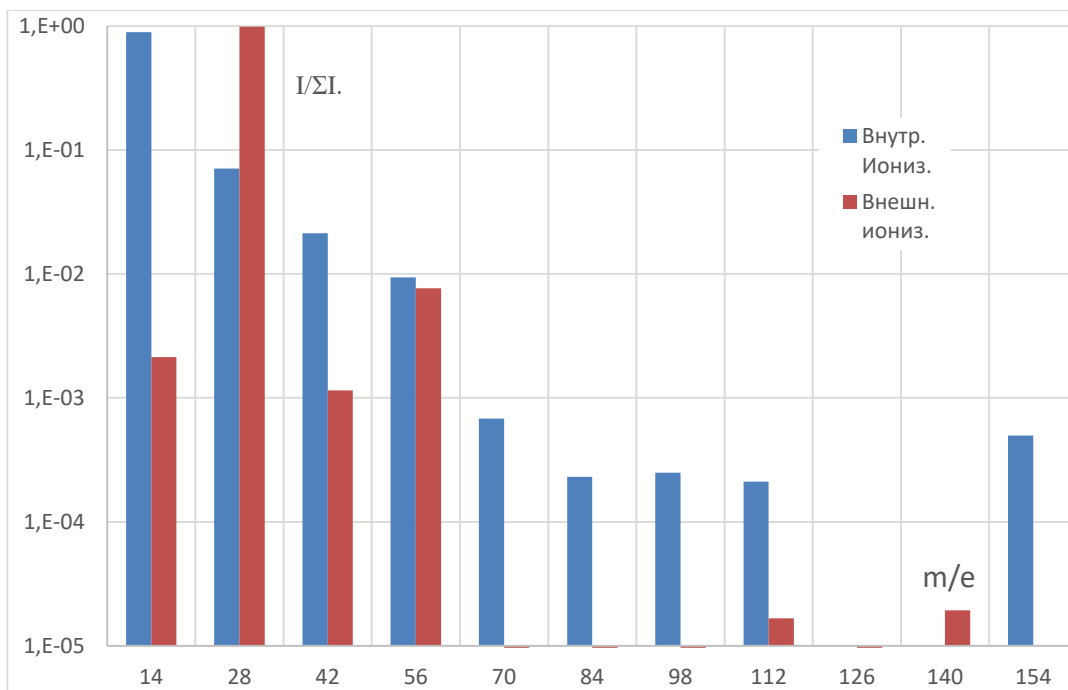


Рисунок 4.7. Сравнение масс-спектров кластеров азота, получаемых при различных способах ионизации, режим 1 табл. 2.

Анализ спектра с внутренней ионизацией затруднен вследствие высокого уровня шумов, однако эксперименты и при других давлениях показали, что в широком диапазоне давлений кластеры не наблюдаются, по аналогии с аргоном. Однако в спектре отчетливо виден максимальный интенсивный сигнал на 14 массе – N^+ или же N_2^{++} в разы меньшей амплитуды N_2^+ . В масс-спектре, полученном с использованием ВЭП, пик с $m/e = 14$ пренебрежимо мал, тогда как надёжно фиксируется димер азота, $(N_2)_2^+$ и обнаруживается слабый пик $(N_2)N^+$, сведений о которых не было найдено в других работах при таком параметре Хагены, как и в ситуации с аргоном.

В отличие от аргона, в азоте даже при малых значениях $\langle N \rangle$ наблюдается широкое массовое распределение кластеров (рис. 4.8), при том, что азот гораздо хуже конденсируется, чем аргон. Этот результат означает, что молекулярные и атомарные кластеры фрагментируют при электронном ударе по-разному. Уже при таком среднем размере, сигнал мономерной компоненты при внешней ионизации начинает уступать кластерным. Так, димер азота, $(N_2)_2^+$, сравним по амплитуде с мономерным, обнаруживается

достаточно интенсивный пик $(N_2)N^+$ и значительное число ионных осколков кластеров большего размера. Обращает на себя внимание также тот факт, что амплитуды пиком с $N = 4$ и 5 превышают интенсивность соседних пиков.

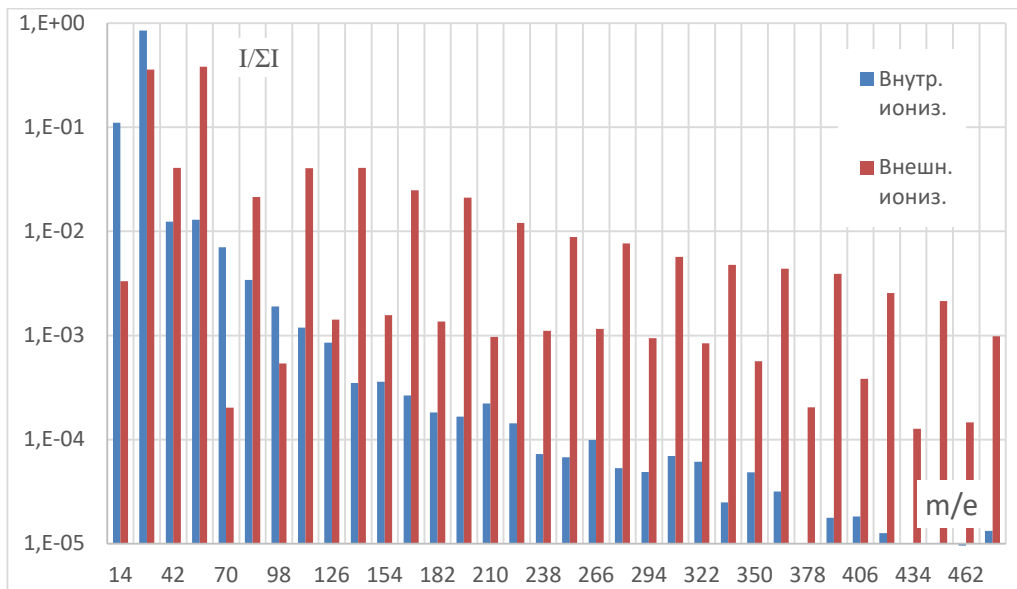


Рисунок 4.8. Сравнение масс-спектров кластеров азота, получаемых при различных способах ионизации, режим 2 табл. 2.

Таблица 2. Сопло №1.

№ режима	P_0 кПа	Γ^*	$\langle N \rangle$
1	71	164	-
2	137	317	6

4.2.2 Результаты сравнения стандартной конфигурации мс и мс с использованием ВЭП на сверхзвуковых соплах

4.2.2.1 Аргон

Переход к сверхзвуковому соплу связан с тем, что было необходимо посмотреть, будут ли происходить какие-либо изменения в поведении сигналов масс-спектров аргона при значительном увеличении среднего размера нейтральных кластеров. На рис. 4.9 приведены масс-спектры, снятые при внутренней ионизации, при разных давлениях в форкамере сопла. Видно,

что качественно сигнал ведет себя одинаково, независимо от давления в форкамере сопла. Спектры имеют четко спадающую тенденцию по массам с максимумом на мономерах. Можно отметить, что несмотря на большой случайный разброс амплитуд пиков на уровне сигнала ниже 0,1%, тем не менее, тенденции изменений амплитуд в основном соответствуют представлениям.

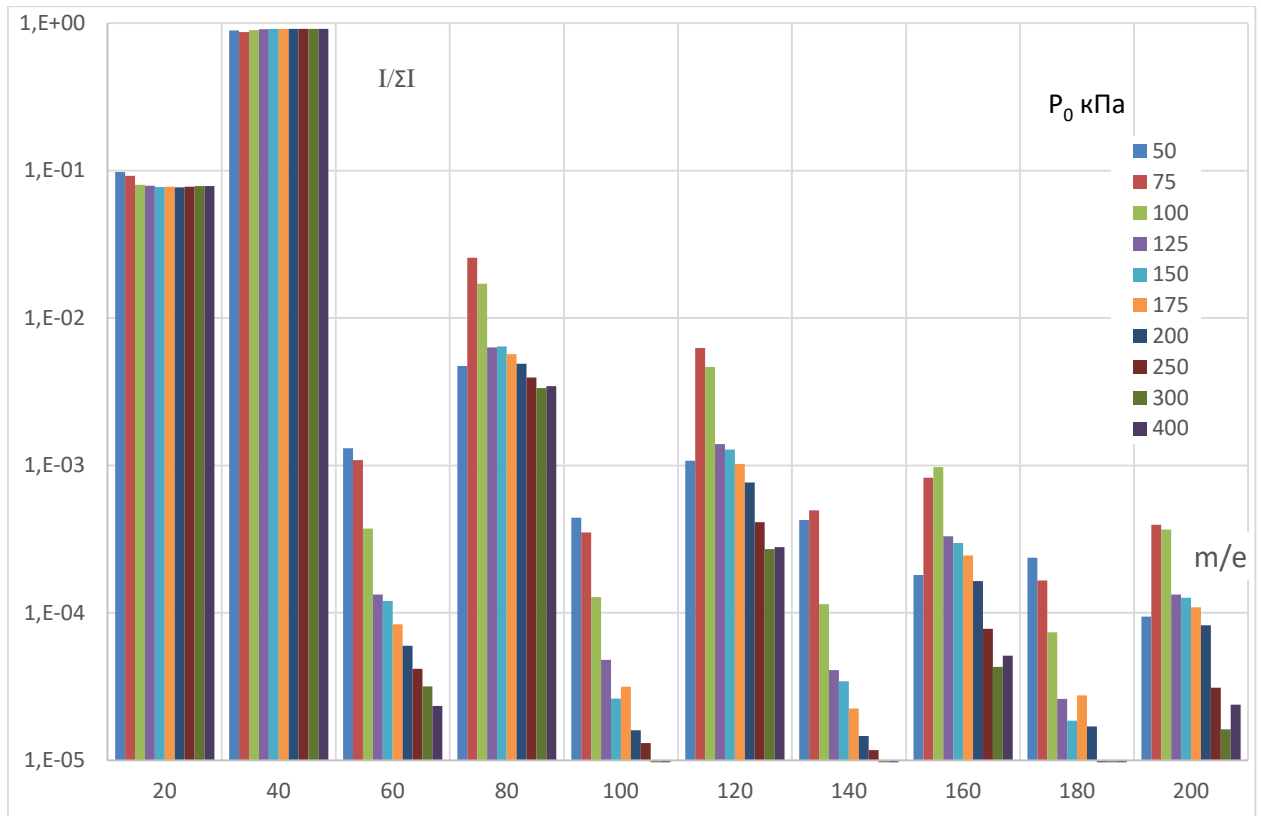


Рисунок 4.9. Масс-спектры кластеров аргона при различных давлениях в форкамере сопла, получаемые при использовании собственной ионизации детектора, режимы 1-10 табл.3.

При более подробном рассмотрении нескольких давлений, из рис. 4.10 видно, что в случае стандартной масс-спектрометрии существует диапазон P_0 (в данных условиях он находится в районе 100 кПа), в котором перестают возрастать кластерные сигналы, а дальнейшее увеличение давления приводит к их падению. Это связано с тем, что разрешение по массам у прибора ограничено и экспериментально не удается рассмотреть поведение больших

частиц, которые суммарно начинают набирать большую интенсивность, чем малые кластеры.

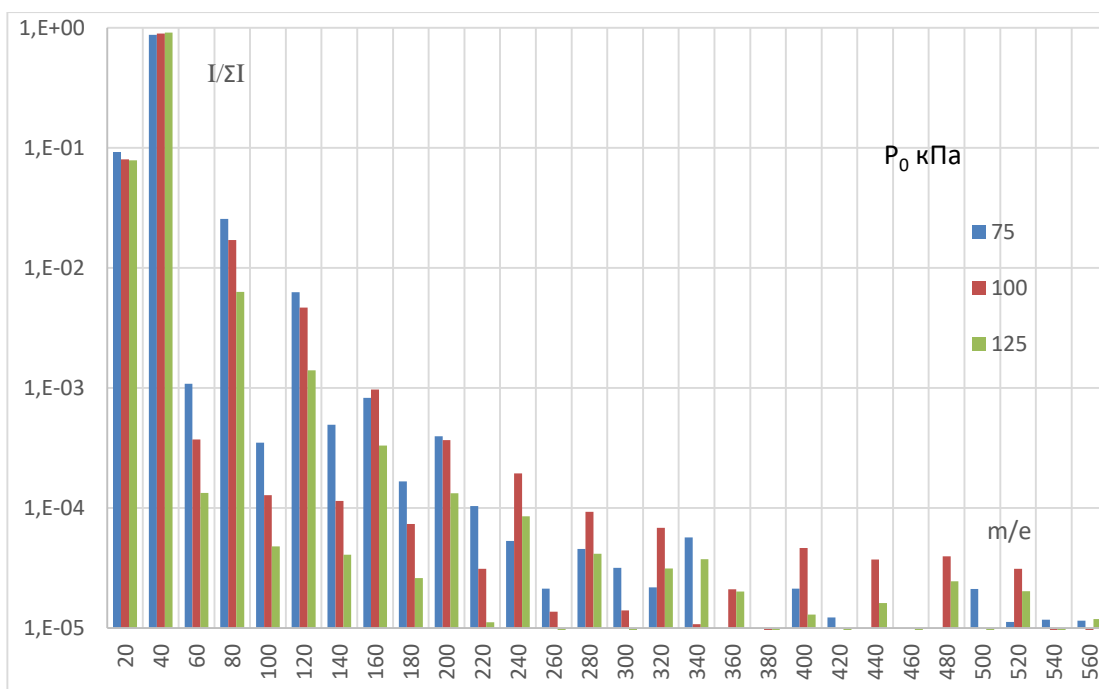


Рисунок 4.10. Масс-спектры кластеров аргона при различных давлениях в форкамере сопла, получаемые при использовании собственной ионизации детектора, режимы 2-4 табл.3.

Результат применения ВЭП приводит к тому, что масс-спектр уширяется на весь диапазон прибора (рис. 4.11), в отличие от стандартного подхода, при сохранении максимума на мономерах, пока давление в форкамере не превышало около 100 кПа. Однако, дальнейшее увеличение давления в форкамере сопла приводит к полному исчезновению сигналов на всех массах, когда в традиционной масс-спектрометрии наблюдался огромный рост мономерной компоненты (если отслеживать не нормированные уровни сигналов). Так же наблюдается переход от роста к падению кластерных сигналов на тех же давлениях. Из этого можно сделать вывод о том, что подобный переход в поведении сигналов не связан с конструкционными различиями между этими способами масс-анализа, а связан, непосредственно с физикой самого кластерного потока.

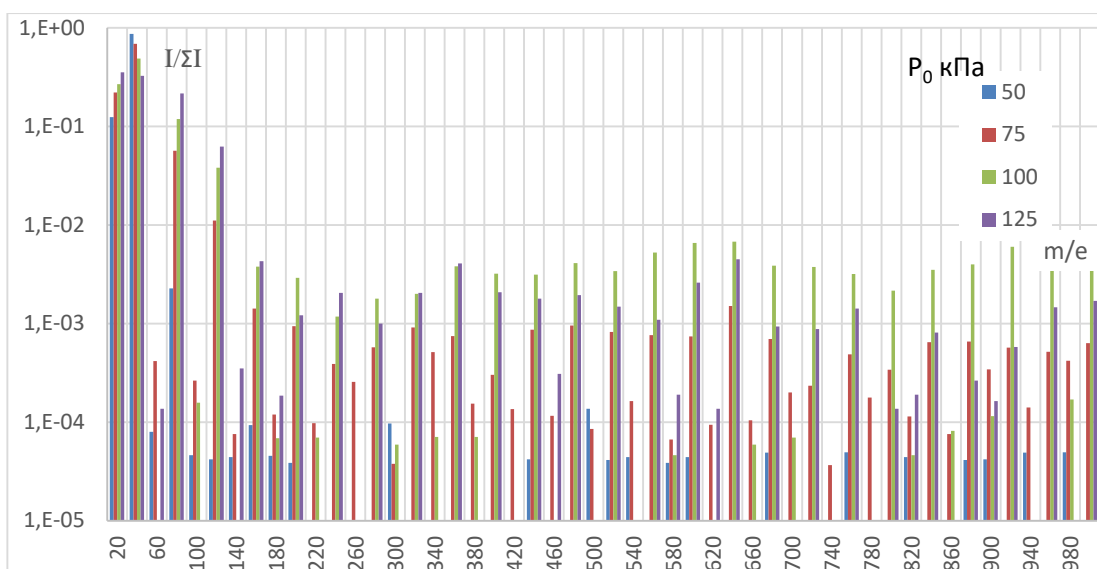


Рисунок 4.11. Масс-спектры кластеров аргона при различных давлениях в форкамере сопла, получаемые при использовании ВЭП, режимы 1-4 табл.3.

Таблица 3. Сопло №3.

№ режима	P_0 кПа	Γ^*	$\langle N \rangle$
1	50	665	20
2	75	932	34
3	100	1331	65
4	125	1664	109
5	150	1997	167
6	175	2330	240
7	200	2662	329
8	250	3328	556
9	300	3994	854
10	400	5325	1680

4.2.2.2 Азот

Результаты аналогичного эксперимента на азоте с внутренней ионизацией схожи с аргоном (рис.4.12). Спектры качественно не отличаются и резко обрываются на одних и тех же массах, что подтверждает

утверждение о том, что сигналы принадлежат шумовым. При этом, отсутствует переход по давлениям от роста к падению (рис. 4.13), за исключением результатов на 100 кПа, которые возможно связаны с нарушением условий проведения экспериментов, поскольку на каждой массе происходит рост амплитуды сигнала с увеличением давления в форкамере.

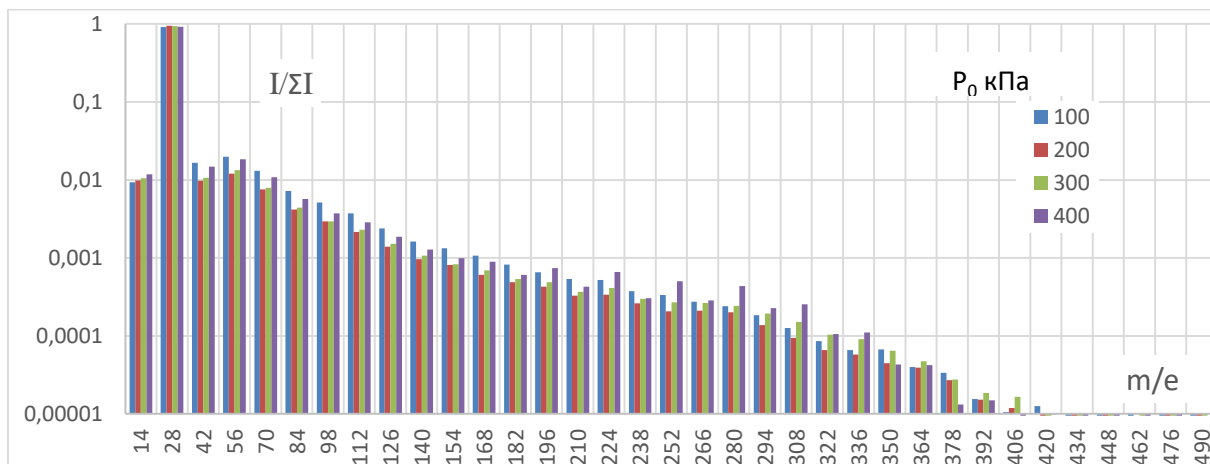


Рисунок 4.12. Масс-спектры кластеров азота при различных давлениях в форкамере сопла, получаемые при использовании собственной ионизации детектора, режимы 1,3-5 табл. 4

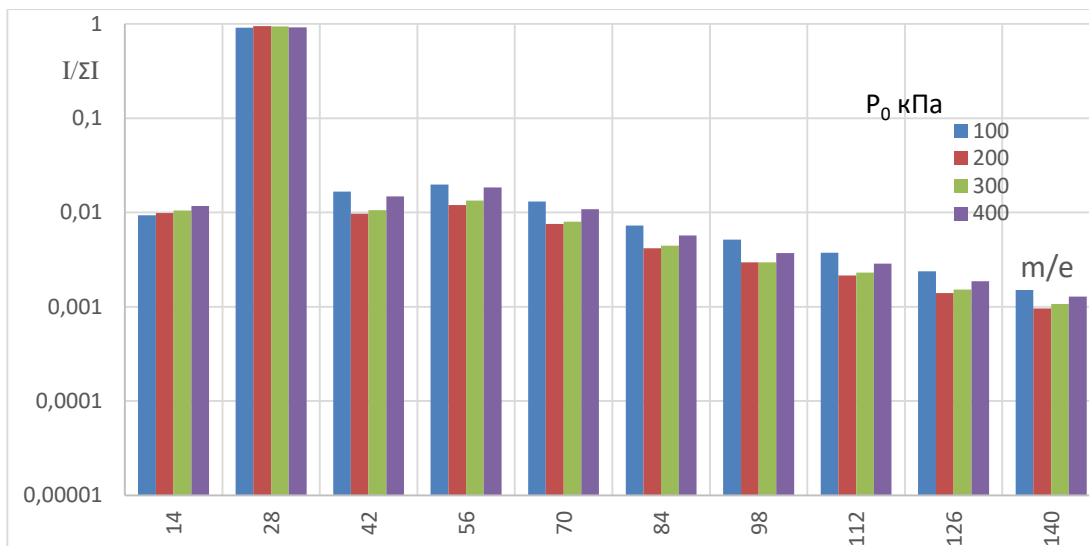


Рисунок 4.13. Масс-спектры кластеров азота при различных давлениях в форкамере сопла, получаемые при использовании собственной ионизации детектора, режимы 1,3-5 табл. 4

Совершенно другой результат получается при использовании ВЭП. На рис. 4.14 приведены масс-спектры в виде огибающих линий для наглядности.

Видно, что рост давления в форкамере приводит к смещению массы, которой соответствует максимальная амплитуда сигнала, в сторону больших значений. При этом наблюдаются модальности в распределениях, связанные с устойчивыми кластерными конфигурациями. Здесь, получение распределений с максимумом на больших массах, уже ограничивалось откачной способностью системы, поэтому в экспериментах отсутствовала возможность проверки наличия особенностей при повышении P_0 .

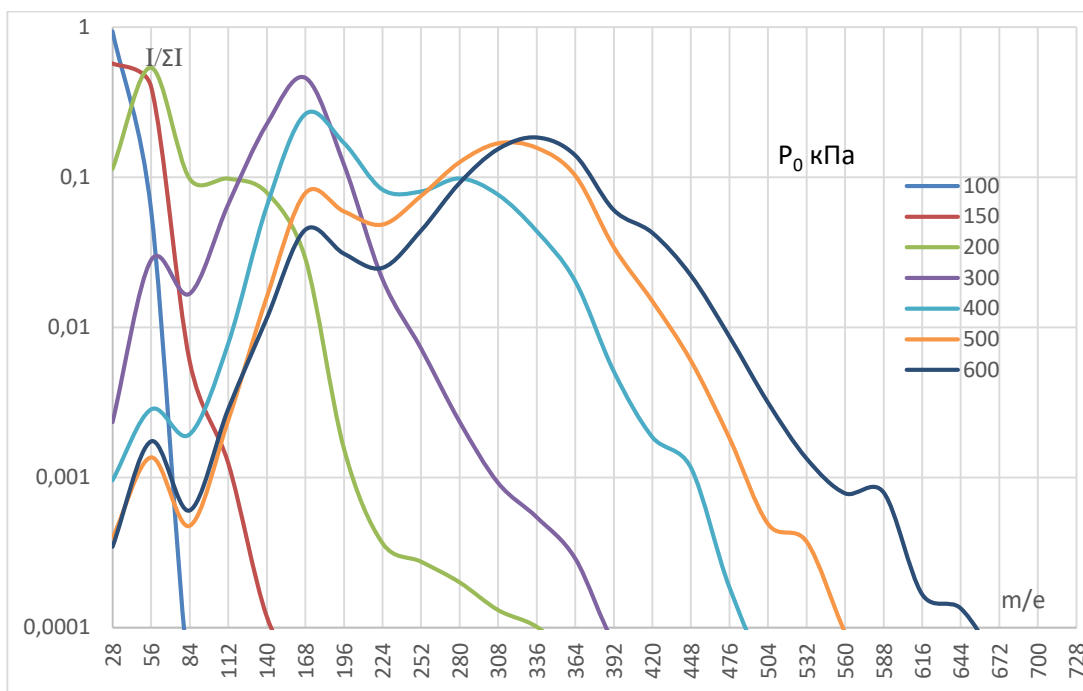


Рисунок 4.14. Масс-спектры кластеров азота при различных давлениях в форкамере сопла, получаемые при использовании ВЭП, режимы 1-7 табл.4
Таблица 4. Сопло №2.

№ режима	P_0 кПа	Γ^*	$\langle N \rangle$
1	100	426	9
2	150	639	18
3	200	852	29
4	300	1278	57
5	400	1704	115
6	500	2130	195
7	600	2556	300

4.2.2.3 Гелий-Метан

В данном параграфе приведены примеры использования методики ионизации высоковольтным электронным пучком смесевых потоков, рассматриваемых в контексте инициации плазмохимических реакций в сверхзвуковых струях.

В отличие от аргона, для метана возможна инициация химических процессов. Поэтому имеет смысл рассматривать полученные кластеры с учетом возможных химических преобразований, условия формирования которых сильно отличаются в сверхзвуковой струе и ионизационной камере масс-спектрометра. Для этого регистрировались все возможные варианты соединений.

При регистрации масс-спектров обнаружено, что присутствующие в масс-спектре фоновые пики паров воды ($m/e = 18$ и 17) в случае ионизации в струе высоковольтным электронным пучком по амплитуде ниже, чем сигналы углеводородов. Напротив, они больше при ионизации внутри масс-спектрометра. Поскольку пары воды в детекторной секции масс-спектрометра практически отсутствуют вследствие низкого давления фона (менее 10^{-5} Па во всех режимах измерений), присутствие в регистрируемых спектрах пиков воды объясняется проникновением фонового газа в сверхзвуковую струю. Ионизация потока происходит на гораздо более близком к соплу расстоянии, чем скиммер. Для подавления помех желательно иметь высокую плотность нейтральных исследуемых частиц. В то же время отбор молекулярного пучка с помощью скиммера производится при низкой плотности потока во избежание скиммерного взаимодействия, искажающего параметры потока, т.е. по возможности дальше от сопла. Проникновение фона в струю возрастает вниз по потоку. Таким образом, использование внешней ионизации имеет преимущество для снижения уровня шумов.

Амплитуды сигналов кластеров в струях чистого метана при стандартной конфигурации оказались на уровне погрешности. Эти масс-

спектры слабо менялись при изменении давления в форкамере сопла, в отличие от результатов с использованием электронного пучка. С целью увеличить долю конденсата далее использовались смеси метана с гелием. Неконденсирующийся гелий обеспечивал поглощение энергии конденсации метана. Сравнение масс-спектров метана в смеси 40%CH₄+60%He при двух вариантах ионизации приведено на рис. 4.15. Для удобства приведены не массовые пики, а их максимальные амплитуды, соединенные между собой сплошными линиями.

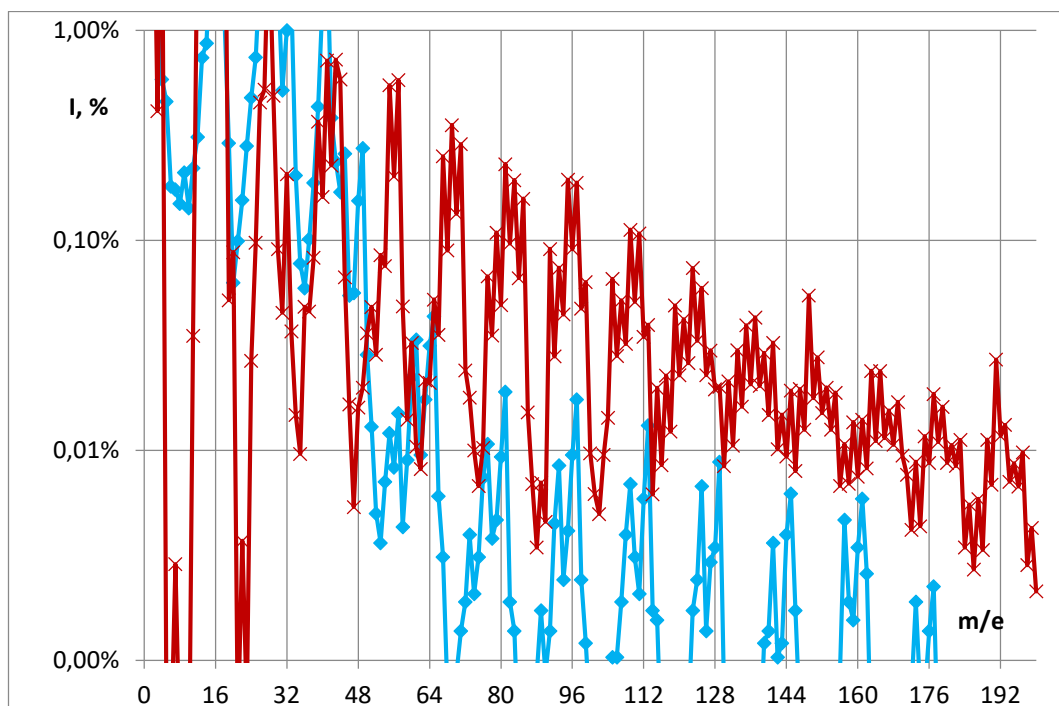


Рисунок 4.15. Процентный состав масс-спектров метана, ионизированных в детекторе масс- спектрометра и в камере расширения при добавлении 60% гелия ($P_0 = 400$ кПа). Синим – собств. иониз., красным – ионизация ВЭП

Как и ожидалось, на полученных зависимостях есть существенные отличия в образованных химических группах. При ионизации высоковольтным электронным пучком регистрируются кластеры олигомерного ряда, а также $(CH_4)_{N-1}(CH_5)^+$ и $(CH_4)_{N-1}(CH)^+$, тогда как при стандартной ионизации кластерные пики слабо заметны (типичных пики углеводородного ряда $m/e = 27$ и 29 , 41 и 43 , 55 и 57 , 67 , 69 и 71 , и т.д.), и

проявляются в основном сигналы $(\text{CH}_4)_{N-1}(\text{CH}_5)^+$ и $(\text{CH}_4)_{N-1}(\text{CH}_3)^+$. Масс-спектры, полученные при больших значениях m/e , а также на других концентрациях метана в гелии показали эффективность регистрации кластеров метана методом ионизации в струе.

Итоги

В рамках данной работы были выполнены следующие задачи. Развита и испытана методика по визуализации сверхзвуковых газовых потоков, протекающих в разреженном пространстве, при помощи электронного пучка и сканера, с соответствующими вспомогательными элементами. Разработан алгоритм перевода относительной яркости пикселей изображения в количественные значения численной плотности при известных параметрах давлений, температур газа в форкамере сопла и камере расширения, а также значений тока электронного пучка, приходящего на коллектор. Создано ПО, позволяющее исполнять этот алгоритм автоматически. Получены картины истечений азота и аргона из одиночного звукового сопла 0,505 мм, при нескольких давлениях. Проведено сравнение полученных профилей с теоретически рассчитанными изэнтропами.

Исследованы недостатки традиционной квадрупольной масс-спектрометрии непрерывных сверхзвуковых газовых струй, для анализа которой принято формировать молекулярный пучок из струи. Изучена фрагментация газовых кластеров вследствие электронного удара. Развита и испытана методика масс-спектрометрии сверхзвуковых кластированных потоков, при которой ионизация происходит непосредственно в сверхзвуковой струе высоковольтным электронным пучком и оптимизирован транспорт ионов до детектора масс-спектрометра при помощи электрических полей.

Проведено сравнение масс-спектров кластеров нескольких газов, получаемых при традиционной и разработанной масс-спектрометрии. Результаты получены для аргона и азота в условиях формирования как малых, так и крупных кластеров, на звуковом (0,505 мм) и сверхзвуковых соплах (0,265-3,95-2,35 мм и 0,17-8,2-2,2 мм), соответственно. Также

исследовано влияние ВЭП на протекание химических реакций в смесях метан-гелий на сверхзвуковом сопле 0,17-8,2-2,2 мм.

Проанализированы преимущества использования ВЭП с ионизацией в газовой струе в масс-спектрометрии газовых кластеров. Отмечены особенности фрагментации кластеров в зависимости от сорта газа. Обнаружено протекание химических реакций в углеводородах.

В дальнейшем планируется более детальное изучение процесса фрагментации газовых кластеров в зависимости от сорта газа путем добавления к масс-спектрометрическим результатам эксперименты по анализу токов частиц внутри струи при помощи электрических зондов, а также исследование влияния высоковольтного электронного пучка на протекание химических реакций синтеза в смесях других газов в условиях конденсации.

Список литературы

1. Беликов А.Е., Зарвин А.Е., Карелов Н.В., Сухинин Г.И., Шарафутдинов Р.Г.: Электронно-пучковая диагностика азота. Многоквантовые вращательные переходы при возбуждении // ПМТФ, 1984, № 3, с. 5-13
2. Сухинин Г.И.: Разлет и деградация вторичных электронов рожденных пучком быстрых электронов // В кн.: Физическая гидродинамика и теплообмен. Изд. ИТ СО АН СССР. Новосибирск, 1978, с. 95
3. Rebrov A.K., Sharafutdinov R.G.: Relaxational processes in a jet in the presence of phase transitions // Rarefied Gas Dynamics. Progress in Astronautics and Aeronautics, 1986, V. 2, P. 109-123
4. Смирнов Б.М.: Процессы в плазме и газах с участием кластеров // УФН, 1997, т. 167, № 11, с. 1169–1200
5. Макаров Г. Н.: Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью // УФН, 2006, с. 121-174.
6. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, M. Akizuki: STM observation of HOPG surfaces irradiated with Ar cluster ions // Nucl. Instr. and Meth, 1995, V. 106, P. 165
7. K. Goto, J. Matsuo, Y. Tada, Y. Momiyama, T. Sugii, I. Yamada: A high performance 50 nm PMOSFET using decaborane ion implantation and 2-step activation annealing process // IEDM Tech. Digst., 1997, P. 471
8. Смирнов Б.М., Елецкий А.В.: Свойства кластерных ионов // УФН 1989 т. 159, вып. 1, с. 45-81
9. Мадирбаев В.Ж., Зарвин А.Е., Коробейщиков Н.Г., Шарафутдинов Р.Г.: О протекании ионно-кластерных реакций, инициируемых электронным пучком в смесях аргона с метаном и моносиланом // ФТТ, 2002, т.44, вып.3, с.492-494
10. Zarvin A.E., Korobeishchikov N.G., Khodakov M.D., Kalyada V.V.: Electron-beam initiation of plasma-chemical reactions in a supersonic jet of

- methane clusters // Nonequilibrium Processes in Plasma, Combustion and Atmosphere, 2012, P. 88-94.
11. Buck U., Meyer H.: Electron bombardment fragmentation of Ar van der Waals clusters by scattering analysis // JoCP, 1986, V. 84, Is. 9, P. 4854-4861
 12. Bonommeau D., Halberstadt N.: Fragmentation dynamics of argon clusters (Ar_n , $n = 2$ to 11) following electron-impact ionization: Modeling and comparison with experiment // JoCP, 2006, V. 124, Is. 18, P. 2-9
 13. Hagen O.: Cluster ion sources // Review of Scientific Instruments, 1992, V. 63, P. 2374-2380
 14. Hagen O.: Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows // Surface Science, 1981, V. 106, P. 101-116
 15. Buck U., Krohne R.: Cluster size determination from diffractive He atom scattering // JoCP, 1996, V. 105, Is. 13, P. 5408-5415
 16. Buck U., Schutte S.: Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact // International Journal of Mass Spectrometry, 2002, V. 220, Is. 2, P. 183-192
 17. Ходорковский М.А., Артамонова Т.О., Мурашов С.В.: Исследование процессов ионизации кластеров Ar_n , $(H_2O)_n$, $Ar_n(H_2O)_m$ электронным ударом // ЖТФ, 2009, т.79 вып. 1, с. 3-9
 18. Chinenov S T, Zarvin A E, Khudozhitkov V E, Kalyada V V and Yaskin A S.: Mass spectrometric study of gas clusters by a high-voltage electron beam // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 2018, V. 1105. (2018).
 19. Хмель С.Я., Шарафутдинов Р.Г.: Электронно-индуцированная флюоресценция кластеров двуокиси углерода // ЖТФ, 1997, т. 67, № 3, с. 43-52
 20. Sherman F., Ashkenas H.: Structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels // Rarefied Gas Dynamics, 1965, V.2, P. 84

- 21.Зарвин А.Е., Шарафутдинов Р.Г.: Влияние возмущения потока перед скиммером на параметры молекулярного пучка // ПМТФ, 1978, № 3, с.50-54
- 22.Zarvin A.E., Kalyada V.V. and Khudozhitkov V.E.: Features of molecular-beam mass spectrometry registration of clusters in underexpanded supersonic jets // Thermophysics and Aeromechanics, 2017, V. 24, № 5, P. 671-681
- 23.Кисляков Н. И., Ребров А.К., Шарафутдинов Р.Г.: Диффузионные процессы в зоне смешения сверхзвуковой струи низкой плотности // ПМТФ, 1973, № 1, с. 121-127
24. Алмазов В.Б., Андреева А.Д.: Дискриминации по массе в квадрупольном масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом // Научное приборостроение, 2012, т.22, №1, с. 107-112
25. Краснов Н.В., Кузьмин А.Ф.: Зависимость дискриминации по массам в квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами от начальной энергии ионов // Научное приборостроение, 2012, т. 22, №2, с. 11-16
- 26.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, 2017, V. 45, Is 5, P. 819-827
- 27.Зарвин А.Е., Шарафутдинов Р.Г.: О формировании сверхзвуковых молекулярных пучков с помощью скиммера // ПМТФ, 1979, № 6, с.107-115
- 28.Friedman L., Beuhler R.: Magic numbers for argon and nitrogen cluster ions // JoCP , 1983, V. 78, Is. 7, P. 4669-4675

Приложение

Для получения цифровых значений величин потока непосредственно со сканера, была разработана программа на C# с использованием Windows forms, позволяющая получать из изображений одномерные и двумерные массивы яркости пикселей. Одномерные массивы записывались алгоритмом Брезенхема (алгоритм 1), поскольку в ходе работ могла возникнуть потребность получения неортогональных профилей. Двумерные изображения, ввиду осесимметричности течений, сохранялись в виде квадратного массива данных (алгоритм 2).

Алгоритм 1:

```
public static bool SaveDistribution(Bitmap picture, int a1, int b1, int a2, int b2, int cont, float
pix_mm, float T0, float Ph, float Bg0)
{
    SaveFileDialog sfd = new SaveFileDialog();
    sfd.Title = "Save points as ...";
    sfd.OverwritePrompt = true;
    sfd.CheckPathExists = true;
    sfd.Filter = "Txt files (*.TXT)|*.TXT|CSV Files (*.CSV)|*.CSV|All files(*.*)|*.*";
    sfd.ShowHelp = true;
    int[] pointr = new int[2];
    pointr[0] = a1;
    pointr[1] = b1;
    int deltaX = Math.Abs(a2 - a1);
    int deltaY = Math.Abs(b2 - b1);
    int signX = a1 < a2 ? 1 : -1;
    int signY = b1 < b2 ? 1 : -1;
    int error = deltaX - deltaY;
    if (sfd.ShowDialog() == DialogResult.OK)
    {
        try
        {
            StreamWriter writer = new StreamWriter(sfd.OpenFile());
            UInt32 pixel = (UInt32)(picture.GetPixel(a1, b1).ToArgb());
            float R = (float)((pixel & 0x00FF0000) >> 16);
            float G = (float)((pixel & 0x0000FF00) >> 8);
            float B = (float)((pixel & 0x000000FF));
            float p = (R + G + B) / 3.0f;
            // writer.WriteLine( "T0 = " + T0 + "\t" + "Ph = " + Ph + "\t" + "Bg0 = " + Bg0 +
"\n");
            writer.WriteLine(cont/pix_mm + "\t" + p + "\n");
            if (a1 == a2)
            {
                if (signY < 0)
                {
```

```

while (b1 > b2)
{
    cont++;
    b1--;
    pixel = (UInt32)(picture.GetPixel(a1, b1).ToArgb());
    R = (float)((pixel & 0x00FF0000) >> 16);
    G = (float)((pixel & 0x0000FF00) >> 8);
    B = (float)((pixel & 0x000000FF));
    p = (R + G + B) / 3.0f;
    writer.WriteLine(cont / pix_mm + "\t" + p + "\n");
}
}
else
{
    while (b1 < b2)
    {
        cont++;
        b1++;
        pixel = (UInt32)(picture.GetPixel(a1, b1).ToArgb());
        R = (float)((pixel & 0x00FF0000) >> 16);
        G = (float)((pixel & 0x0000FF00) >> 8);
        B = (float)((pixel & 0x000000FF));
        p = (R + G + B) / 3.0f;
        writer.WriteLine(cont / pix_mm + "\t" + p + "\n");
    }
}
}
if (b1 == b2)
{
    if (signX < 0)
    {
        while (a1 > a2)
        {
            cont++;
            a1--;
            pixel = (UInt32)(picture.GetPixel(a1, b1).ToArgb());
            R = (float)((pixel & 0x00FF0000) >> 16);
            G = (float)((pixel & 0x0000FF00) >> 8);
            B = (float)((pixel & 0x000000FF));
            p = (R + G + B) / 3.0f;
            writer.WriteLine(cont / pix_mm + "\t" + p + "\n");
        }
    }
    else
    {
        while (a1 < a2)
        {
            cont++;
            a1++;
            pixel = (UInt32)(picture.GetPixel(a1, b1).ToArgb());
            R = (float)((pixel & 0x00FF0000) >> 16);
            G = (float)((pixel & 0x0000FF00) >> 8);

```

```

        B = (float)((pixel & 0x000000FF))
        p = (R + G + B) / 3.0f;
        writer.WriteLine(cont / pix_mm + "\t" + p + "\n")
    }
}
else
{
    while (a1 != a2 || b1 != b2)
    {
        if (a1 != pointer[0] | b1 != pointer[1])
        {
            cont++;
            pixel = (UInt32)(picture.GetPixel(a1, b1).ToArgb());
            R = (float)((pixel & 0x00FF0000) >> 16);
            G = (float)((pixel & 0x0000FF00) >> 8);
            B = (float)((pixel & 0x000000FF));
            p = (R + G + B) / 3.0f;
            writer.WriteLine(cont / pix_mm + "\t" + p + "\n");
            pointer[0] = a1;
            pointer[1] = b1;
        }
        int error2 = error * 2;
        //
        if (error2 > -deltaY)
        {
            error -= deltaY;
            a1 += signX;
        }
        if (error2 < deltaX)
        {
            error += deltaX;
            b1 += signY;
        }
    }
}
writer.Dispose();
writer.Close();
}
catch
{
    MessageBox.Show("It's impossible to save the points", "Error",
    MessageBoxButtons.OK, MessageBoxIcon.Error);
}
}
return true;
}

```

Алгоритм 2:

```

public static bool SaveRect(Bitmap picture, int a1, int b1, int a2, int b2, int cont, float pix_mm,
int step, TextBox tb)

```

```

{
    float piecef = (a2 - a1) / step;
    int piece = (int)piecef;
    SaveFileDialog sfd = new SaveFileDialog();
    sfd.Title = "Save points as ...";
    sfd.OverwritePrompt = true;
    sfd.CheckPathExists = true;
    sfd.Filter = "Txt files (*.TXT)|*.TXT|CSV Files (*.CSV)|*.CSV|All files(*.*)|*.*";
    sfd.ShowHelp = true;
    if (sfd.ShowDialog() == DialogResult.OK)
    {
        try
        {
            //StreamWriter writer = new StreamWriter(sfd.OpenFile());
            File.WriteAllText(sfd.FileName, "");
            UInt32 pixel;
            float R ;
            float G;
            float B ;
            float p1;
            int p2 ;

            for (int j = b1; j < b2; j = j + piece)
            {
                for (int i = a1; i < a2; i = i + piece)
                {
                    pixel = (UInt32)(picture.GetPixel(i, j).ToArgb());
                    R = (float)((pixel & 0x00FF0000) >> 16);
                    G = (float)((pixel & 0x0000FF00) >> 8);
                    B = (float)((pixel & 0x000000FF));
                    p1 = (R + G + B) / 3.0f;
                    p2 = (int)p1;
                    // writer.Write(p2);
                    // writer.Write("\t");
                    cont++;
                    File.AppendAllText(sfd.FileName, p2.ToString() + "\t");
                    // writer.WriteLine(cont + " SUCCESS YOPTA");
                }
                // writer.Write("\n");
                File.AppendAllText(sfd.FileName, Environment.NewLine);
            }
        }
        catch
        {
            MessageBox.Show("It's impossible to save the points", "Error",
                MessageBoxButtons.OK, MessageBoxIcon.Error);
        }
    }
    return true;
}
}

```