

03;10;12

## Исследование состава смеси паров воды с аргоном методом масс-спектрометрии сверхзвукового молекулярного пучка

© М.А. Ходорковский,<sup>1</sup> Т.О. Артамонова,<sup>1</sup> С.В. Мурашов,<sup>2</sup> D. Michael,<sup>3</sup> Л.П. Ракчеева,<sup>1</sup>  
А.А. Беляева,<sup>1</sup> Н.А. Тимофеев,<sup>2</sup> А.С. Мельников,<sup>2</sup> А.Л. Шахмин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский научный центр „Прикладная химия“,  
197198 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> General Electric Global Research Center, Niskayuna,  
12309 New York, U.S.A

e-mail: mkhodorkovskii@rscac.spn.ru

(Поступило в Редакцию 13 ноября 2006 г.)

Выявлена зависимость состава импульсного сверхзвукового молекулярного пучка от условий приготовления исходной смеси, содержащей молекулы воды и атомы аргона. Получены масс-спектры компонентов молекулярного пучка, а также временные зависимости интенсивностей сигналов для некоторых ионов ( $T$ -формы). Показано, что в зависимости от парциального давления воды в смеси могут образовываться комплексы воды, которые являются устойчивыми соединениями, не разрушающимися в процессе сверхзвукового истечения смеси в вакуум.

PACS: 51.90.+g, 47.40.Dc

### Введение

Процессы образования кластеров молекул воды, атомов инертных газов и смешанных кластеров интересны для понимания ряда атмосферных явлений (в частности, образования облаков и смога), а также для прогнозирования свойств разряда в смесях паров воды с инертным газом. При построении модели разряда в этих смесях необходимо учитывать влияние комплексов  $Ar_n H_2 O$ ,  $(H_2 O)_n$ ,  $Ar_n OH$ .

Например, как было показано в работах [1–3], интенсивность излучения полосы OH в разряде с аргоном существенным образом зависит как от парциального давления молекул воды в исходной смеси с аргоном, так и от способа приготовления этой смеси. В литературе отсутствуют данные об элементарных процессах с участием такого типа комплексов, поэтому результаты настоящих исследований и дальнейшее развитие работ в этом направлении представляются крайне актуальными.

Как известно [4–7], наиболее распространенный метод формирования кластеров в газовой фазе основан на истечении газа (или смеси газов) из соплового источника в объем с пониженным давлением. Как правило, в этих целях используются сравнительно высокие давления в камере сопла (порядка нескольких сотен торр) и высокий вакуум ( $10^{-3}$ – $10^{-6}$  Торр) за срезом сопла. При этом на небольшом расстоянии от среза сопла формируется сверхзвуковой молекулярный пучок, обогащенный кластерами различного размера за счет резкого охлаждения истекающего газа при адиабатическом расширении. В случае инертных газов эти кластеры являются комплексами ван-дер-ваальсова типа, а при наличии дипольного момента или свободных связей у кластирующихся частиц могут образовываться устойчи-

вые молекулярные образования. Варьируя давление и температуру в камере сопла, можно существенно менять распределение по размерам кластерных комплексов и их колебательную температуру. Следует также отметить, что низкая температура в сверхзвуковом молекулярном пучке (СМП) и малая угловая расходимость позволяют достигать высоких значений концентрации атомов в пучке при отсутствии столкновений между ними.

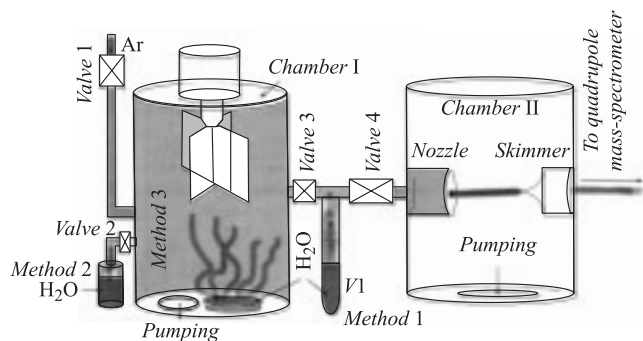
Использование сверхзвукового молекулярного пучка в тандеме с масс-спектрометрической диагностикой позволяет исследовать процессы прямой и диссоциативной ионизации компонент пучка электронным ударом. Такая техника широко применяется при исследовании различных кластерных образований [8–10], и в настоящей работе она была использована для исследования кластеров молекул воды и ее комплексов с атомами и кластерами аргона.

### Экспериментальная установка

Для формирования и регистрации сверхзвукового молекулярного пучка используются четыре камеры, откачиваемые до различной степени вакуума: высокого и сверхвысокого. На рис. 1 представлена схема той части установки, которая обеспечивает формирование молекулярного пучка (камеры I и II).

Камера I, предназначенная для приготовления газовой смеси с предельным давлением 10 бар, откачивалась до  $10^{-4}$  Торр. Камера оснащена специальным приспособлением для перемешивания газовой смеси.

Камера II может откачиваться до давления  $10^{-8}$  Торр турбомолекулярным насосом со скоростью 2200 л/с. Газовая смесь из первой камеры продавливается через



**Рис. 1.** Схема установки для приготовления смеси аргона с парами воды.

звуковое импульсное сопло с диаметром выходного отверстия 0.3 mm в камеру II. Длительность газовых импульсов составляет 0.2–10.0 ms, частота — 0.1–150 Hz. Между камерами II и III имеется скиммер с диаметром отверстия 0.63 mm, за которым находится отсекающий вентиль.

Квадрупольный масс-спектрометр Balzers (Швейцария), имеющий область регистрации масс до 2000 a.m.u. и разрешающую способность по массам  $\sim 500$ , смонтирован в камеру III, откачиваемую до  $10^{-8}$  Torr со скоростью 500 l/s. Камеры III и IV разделены скиммером с отверстием диаметром 2 mm. Четвертая камера откачивается до  $10^{-10}$  Torr со скоростью 2000 l/s. Она оборудована квадрупольным масс-спектрометром Balzers (Швейцария), который позволяет детектировать ионы с массой 500 a.m.u. и разрешающей способностью по  $M/\Delta M \sim 500$ . Регистрация ионов обоими масс-спектрометрами в импульсной моде (синхронно с соплом) осуществляется как в аналоговом, так и цифровом режимах. Использование двух масс-спектрометров позволяет оценить газодинамические характеристики формируемого молекулярного пучка.

## Методика приготовления смеси аргона с парами воды

Исследуемая смесь аргона с парами воды готовилась несколькими способами (рис. 1).

### Способ 1

Металлический отросток (V1), содержащий дистиллированную воду, подсоединялся напрямую (без вакуумного вентилья) к вакуумному трубопроводу, расположенному между камерой I и сопловым источником. Размеры отростка — длина 100 и диаметр 6 mm. Объем воды составлял примерно половину объема отростка. Температура отростка в процессе экспериментов варьировалась в диапазоне 300–325 K. После откачки отростка, трубопровода и сопла от остаточной атмосферы весь откаченный объем (примерно 100 ml) заполнялся естественным образом парами воды, после чего в этот объем

подавался аргон при давлении порядка 100–120 Torr. После выдерживания этой смеси в течение часа к ней добавлялся аргон до давления 2.5 bar. После короткой временной задержки (5–10 min) сопло переводилось в рабочий режим. Скорость истечения газа из сопла в рабочем режиме была такова, что вся масса газа истекла из объема V1 в вакуумную камеру II за 15 min. Для поддержания устойчивого течения при неизменном общем давлении в сопловом источнике камера I (объем 10 l) наполнялась аргоном до давления 2.5 bar и соединялась с объемом V1.

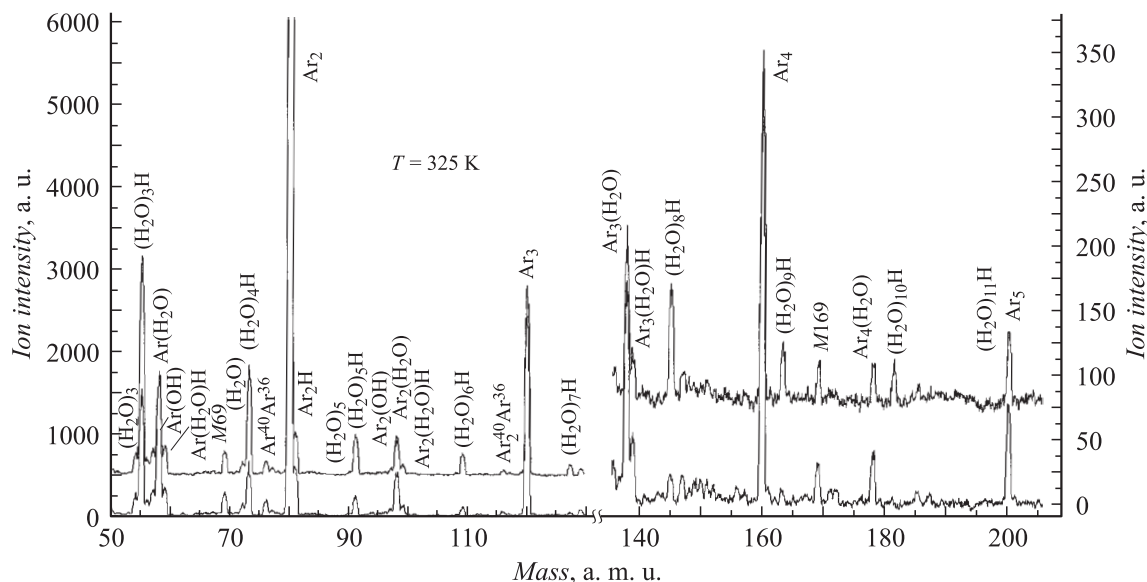
В случае отсоединения камеры I от объема V1 смешение компонент происходит за счет диффузии молекул воды, а при подсоединенной камере I смешение происходит путем поступления молекул воды в поток газа и последующей диффузии за время движения до среза сопла ( $\sim 15$  min). Так как при давлении 2.5 bar этого времени явно недостаточно для хорошего перемешивания, то можно было бы предположить, что в сопло поступает недостаточно однородная среда. Однако так как открытие сопла происходит за счет возвратно-поступательного движения внутреннего тела сопла (боек сопла), расположенного в потоке поступающей смеси, с частотой 25 Hz, то степень ее однородности на срезе сопла можно считать высокой.

### Способ 2

Металлическая ампула с водой объемом 20 ml присоединялась к камере I через переходной вакуумный вентиль. Камера I сначала заполнялась аргоном до давления 100–120 Torr, затем открывался вентиль между ампулой с водой и камерой I. Температура ампулы в процессе экспериментов была примерно 300 K. После выдерживания вентиль в открытом состоянии от 1 до 5 h смесь паров воды и аргона перемешивалась для получения однородной смеси смесительным устройством, установленным в камере I. Затем в камеру I добавлялся аргон до давления 2.5 bar, и вновь проводилось активное перемешивание смеси. При таком способе приготовления смесь молекул воды и аргона в камере I становится однородной, а парциальное давление молекул воды определяется временем открытия переходного вентилья и скоростью диффузии через узкий патрубок в камеру I.

### Способ 3

В камере I при комнатной температуре (300 K) устанавливался сосуд с водой и производилась откачка атмосферы из камеры до давления 100–120 Torr. Затем в камеру добавлялся аргон до давления 2.5 bar, и вновь проводилась откачка до давления 100–120 Torr. Процедура повторялась несколько раз, до тех пор пока отношение молекул азота (остаток воздушной атмосферы) к атомам аргона при давлении 100–120 Torr становилось равным примерно 1 к 1000. После этого пары воды заполняли камеру в течение 2 h и смесь активно перемешивалась смесительным устройством. Затем к этой



**Рис. 2.** Масс-спектры смесей, приготовленных способом 1 при различных температурах объема V1, 300 К (нижний спектр) и 325 К (верхний спектр).

смеси добавлялся аргон до давления 2.5 bar и смесь вновь активно перемешивалась.

При таком способе приготовления смеси парциальное давление молекул воды приближалось к давлению насыщенных паров — порядка 18 Torr. Несмотря на кажущуюся одинаковость способов 2 и 3 мы сочли целесообразным их разделить, предполагая, что концентрация молекул воды в обоих случаях может существенно отличаться. Дальнейшие эксперименты показали обоснованность такого предположения.

## Методика проведения эксперимента

Смесь паров воды с аргоном подавалась на вход в сопловой источник, в качестве которого использовалось звуковое сопло с отверстием 0.13 mm. Сопло работало в импульсном режиме с частотой открытия 25 Hz и временем открытия 800  $\mu$ s. Осевая часть СМП выделялась с помощью первого скиммера, расположенного на расстоянии 20 mm от среза сопла.

Регистрация масс-спектра проводилась в аналоговом режиме путем интегрирования сигнала ионов за время прохождения импульсного молекулярного пучка через область ионизации (режим А). Для увеличения соотношения сигнал/шум сканирование каждого участка масс-спектра проводилось (в зависимости от величины сигнала) до 100 раз. Для получения истинного состава молекулярного пучка перед началом эксперимента записывался масс-спектр остаточной атмосферы в камере II. Остаточное давление в сопловой камере было не хуже чем  $10^{-4}$  Torr, давление в камерах III, IV было не хуже чем  $10^{-7}$  и  $10^{-8}$  Torr соответственно. Регистрация всех молекул и кластеров, сформированных на выходе из сопла, осуществлялась квадрупольным масс-спектрометром

с электронной пушкой, вмонтированной в камеру IV, в то время когда газовый импульс достигал ионизационного пространства квадрупольной. Для увеличения отношения сигнал/шум регистрация осуществлялась при накоплении сигнала за 20–30 сканирований.

Для получения детальной информации о временной зависимости интенсивности сигнала частицы конкретной массы проводилась регистрация в цифровом режиме временной формы сигнала ( $T$ -форма) иона, образующегося при столкновении с электронами во время прохождения импульсного молекулярного пучка через зону ионизации масс-спектрометра синхронизованно с импульсом открытия сопла (режим В). Устройство для цифровой регистрации обеспечивало временное разрешение 100 ns и позволяло работать в режиме накопления сигнала.

Данная установка позволяет также проводить исследования процессов взаимодействия молекул, атомов, кластеров воды и аргона и смешанных кластеров с электронами. Нами такие исследования проводились, но результаты измерений носят качественный характер и в настоящей работе обсуждаться не будут.

## Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены масс-спектры в области масс 50–210 a.m.u. молекулярного пучка из смеси, приготовленной способом 1, при общем давлении в объеме V1 2.5 bar и при температурах оторстка 300 и 325 К. Спектры снимались в режиме интегрирования сигнала способом, описанным выше (режим А). Энергия электронов при регистрации спектров составляла 95 eV. На масс-спектрах приведена расшифровка большинства положительных ионов, образующихся в результате соударения

Относительные интенсивности ионных сигналов, наблюдаемых в масс-спектре молекулярного пучка из смеси, приготовленной способом 1 при 300 К

Номер	Масса, а.м.у.	Интенсивность, а.у.	Формула
1	17	0.029	ОН
2	18	1	H <sub>2</sub> O
3	19	1.142	(H <sub>2</sub> O)H
4	36	0.090	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
5	37	0.657	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H
6	40	118	Ar
7	54	0.049	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
8	55	0.267	(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H
9	57	0.029	ArOH
10	58	0.123	Ar(H <sub>2</sub> O)
11	59	0.040	Ar(H <sub>2</sub> O)H
12	72	0.021	(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
13	73	0.179	(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> H
14	80	2.247	Ar <sub>2</sub>
15	90	0.0078	(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>
16	91	0.069	(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> H
17	98	0.058	Ar <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)
18	99	0.017	Ar <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)H
19	109	0.032	(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> H
20	120	0.292	Ar <sub>3</sub>
21	127	0.020	(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> H
22	145	0.014	(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> H
23	160	0.011	Ar <sub>4</sub>
24	163	0.010	(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> H

компонент молекулярного пучка с электронами. В силу существенной разницы в интенсивностях сигналов различных ионов некоторые пики (в основном соответствующие атомам и кластерам аргона) на рисунке приведены без указания их истинной интенсивности. Истинное соотношение интенсивностей ионных сигналов получено путем вычитания из масс-спектра пучка масс-спектра остаточного газа при цифровой регистрации в режиме стробирования (режим В). Эти соотношения приведены в таблице для 300 К.

Как видно из рис. 2 и таблицы, в масс-спектре молекулярного пучка, сформированного из смеси, приготовленной способом 1, зарегистрированы ионы кластеров молекул воды, ионы атомов и кластеров аргона, а также ионы смешанных кластеров аргона с молекулами воды и гидроксила — (H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>, (H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H, (Ar)<sub>n</sub>, (Ar)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O, (Ar)<sub>n</sub>OH и (Ar)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)H. При увеличении температуры отростка до 325 К наблюдается существенное увеличение интенсивности ионов гидрокомплексов, в то время как интенсивность ионов кластеров аргона и комплексов аргона с водой немного уменьшается. На рис. 3 приведена зависимость относительной интенсивности кластерных ионов для некоторых соединений от их размера. Как видно из этого рисунка, монотонное уменьшение интенсивности больших кластерных ионов характерно для всех типов кластеров, что совпадает с литературными данными масс-спектрометрической диагностики кластеризованных молекулярных пучков [11].

На рис. 4 приведены масс-спектры в области масс 50–210 а.м.у. для рабочей смеси, приготовленной способами 2 и 3. Условия записи спектров такие же, что и для масс-спектров, приведенных на рис. 2. Как видно из этого рисунка, в молекулярном пучке, сформированном по способу 2, практически отсутствуют ионы кластеров воды, а ионы кластеров аргона и смешанных кластеров аргона с водой примерно той же интенсивности, что и в способе 1. В то же время молекулярный пучок, приготовленный способом 3, содержит в основном кластеры воды, смешанные кластеры практически не наблюдаются, а кластеров аргона существенно меньше, чем в случае молекулярного пучка, приготовленного способами 1 и 2. Для сравнения интенсивностей ионов с одинаковой массой в различных масс-спектрах нами использовалась интенсивность ионов соединения с массой 69, которые обычно содержатся в остаточном газе [12] и которые не связаны с исследуемыми кластерами аргона и смешанными кластерами аргона с водой.

Для более ясного понимания процессов, ответственных за появление того или иного типа комплексов в молекулярном пучке, необходимо знание динамики образования кластеров во время истечения газового импульса из сопла в вакуум. С этой целью были измерены (в режиме В) временные зависимости интенсивностей ионов кластеров аргона, кластеров воды, смешанных кластеров, а также ионов молекул воды, гидроксила, атомарного аргона, так называемые *T*-формы. Отношение сигнал/шум при измерении *T*-форм в течение импульса не превышает нескольких процентов для наиболее слабых пиков, что позволяет все-таки сделать качественные заключения о механизмах образования кластеров.

На рис. 5, 6 приведены *T*-формы ряда наблюдаемых ионов для смеси, сформированной способом 1 при 300 К. Для сравнения на рис. 6 приведена *T*-форма ионов атомарного аргона при 325 К. По оси ординат отложены относительные значения интенсивностей соответствующих сигналов, а по оси абсцисс — время прихода регистрируемых частиц в зону ионизации масс-спектрометра относительно момента открытия сопла.

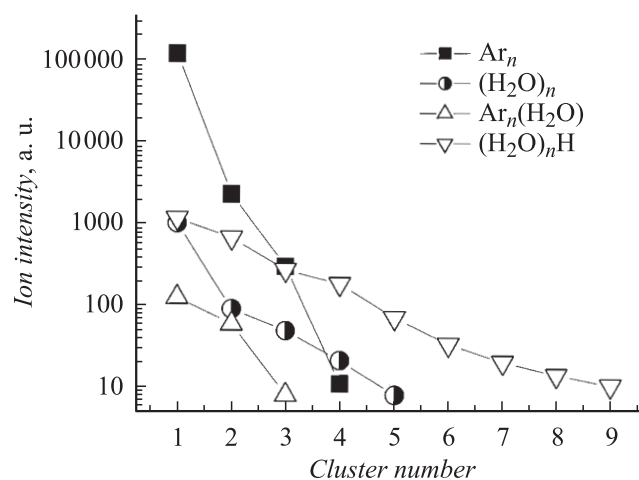


Рис. 3. Зависимость интенсивности пучка ионных кластеров от их размера.

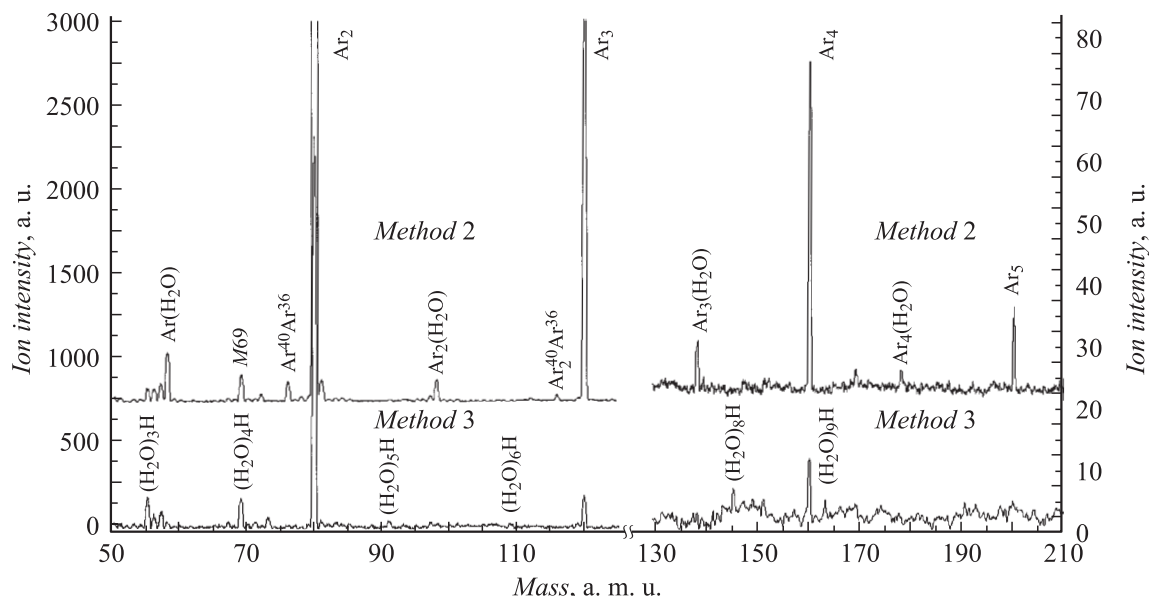


Рис. 4. Масс-спектры смесей, приготовленных способом 2 (верхний спектр) и 3 (нижний спектр).

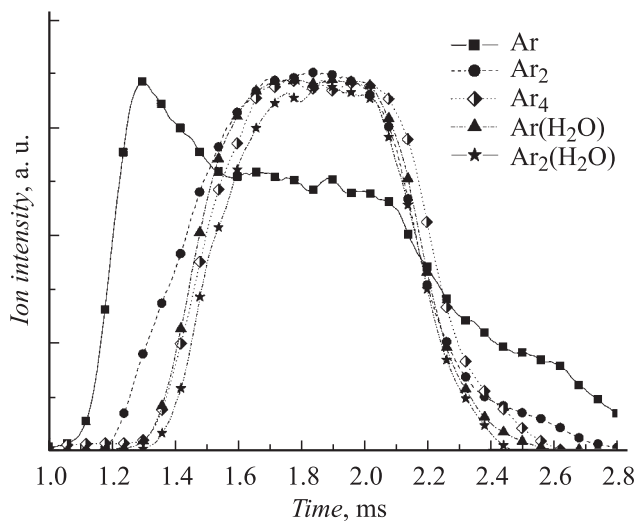


Рис. 5.  $T$ -формы ионов атомов, кластеров аргона и смешанных кластеров „аргон с молекулой воды“. Смесь приготовлена способом 1 при 300 К.

На рис. 7 приведены  $T$ -формы ионов молекул и комплексов воды, ионов атомов аргона и комплексов аргон–вода для условий формирования смеси по способу 3. На рис. 8 приведена динамика изменения  $T$ -формы ионов  $H_2O$  при уменьшении общего давления смеси, приготовленной способом 3, от 2.5 до 0.025 bar.

## Обсуждение результатов

Как следует из классических работ [4,5], при формировании молекулярного пучка при высоких давлениях в камере сопла на срезе последнего происходит активное образование кластеров, природа которых зависит

от свойств истекающего газа. Необходимым условием кластеризации является низкая температура частиц при достаточно высокой их концентрации. Такие условия создаются на некотором расстоянии от среза сопла, когда за счет адиабатического расширения в вакуум температура в пучке понижается до нескольких десятков градусов Кельвина, а концентрация частиц еще достаточно высока, для обеспечения высокой частоты соударений.

Процесс кластеризации начинается с образования димера и в этом процессе в случае атомарных газов участвуют как минимум три частицы. Наличие третьего тела необходимо для отвода избыточной энергии от

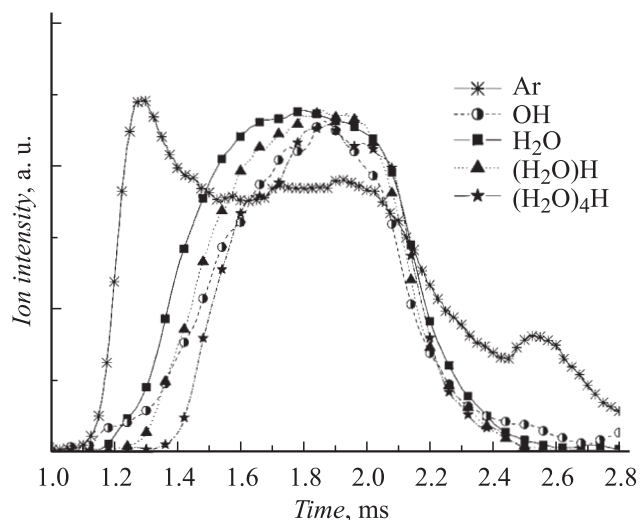
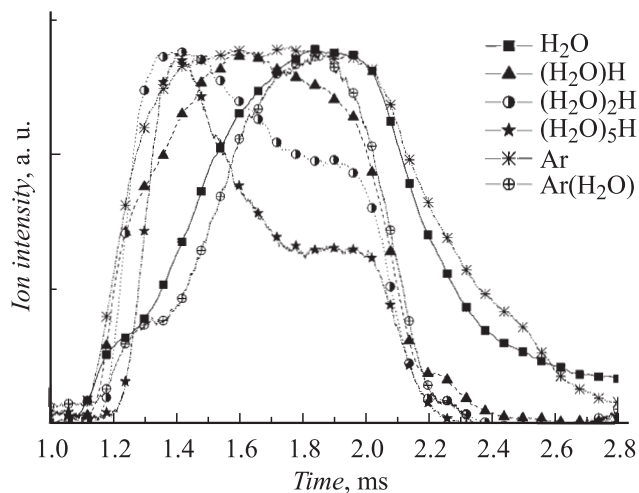
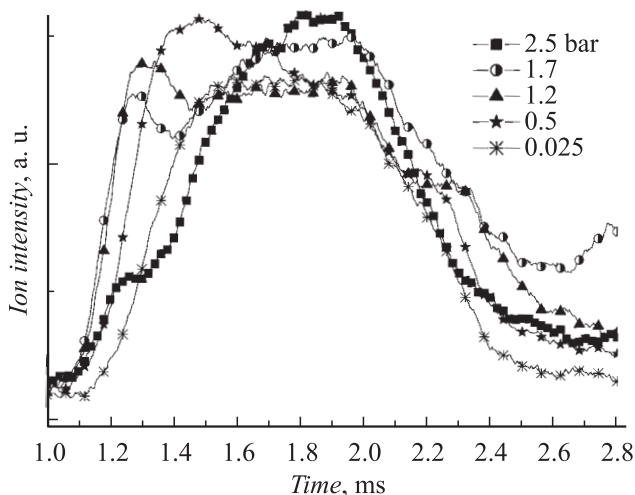


Рис. 6.  $T$ -формы ионов кластеров воды и их фрагментов. Смесь приготовлена способом 1 при 300 К. Для сравнения приведена  $T$ -форма ионов атомов аргона для той же смеси при температуре объема  $V_1$  325 К.



**Рис. 7.**  $T$ -формы ионов кластеров воды и сравнение их с  $T$ -формами ионов атомов аргона и смешанных кластеров аргон–молекула воды. Смесь приготовлена способом 3.



**Рис. 8.** Зависимость  $T$ -форм ионов молекул воды от общего давления смеси, приготовленной способом 3, при изменении давления от 2.5 до 0.025 bar.

димера, так как энергия дна потенциальной ямы димера находится ниже основного состояния свободного атома. Процесс формирования более тяжелых кластеров развивается, как правило, путем последовательного присоединения атомов к более легким кластерам. В случае благородных газов глубина потенциальной ямы кластеров не превышает нескольких сотых долей электронвольта, что сравнимо с энергиями сталкивающихся частиц. Такое энергетическое соотношение взаимодействующих частиц ведет к тому, что по мере роста кластера его колебательная температура повышается, и по достижении некоторого размера начинается активный процесс испарения кластера. Такая модель „кипящего кластера“ была предложена в классической работе [13], и она

позволила объяснить ряд эффектов в кластированных непрерывных молекулярных пучках.

В условиях данного эксперимента в отсутствие паров воды, при давлении аргона 2.5 bar и диаметре сопла 0.1 mm, средний размер кластеров аргона в непрерывном пучке составляет около 500 атомов в кластере. Однако в импульсных молекулярных пучках при оценке размера кластеров необходимо иметь в виду, что частота соударений между атомами аргона на переднем и заднем фронтах истекающего из сопла газа будет меньше, чем при непрерывном истечении, что поведет к возникновению переходных режимов кластеризации. Это обстоятельство приведет к тому, что  $T$ -форма атомных ионов аргона будет иметь вид, приведенный на рис. 5 и 6. Как видно из этих рисунков, на переднем и заднем фронтах  $T$ -формы атомарных ионов аргона (и ионов малых кластеров аргона в меньшей степени) наблюдаются максимумы, между которыми имеется сравнительно гладкое плато. Острота и величина максимумов на фронтах уменьшается по мере роста номера кластера, при этом увеличивается задержка прихода импульса кластеров по отношению к моменту открытия сопла в зону ионизации масс-спектрометра. Это означает, что во время истечения газового импульса из сопла на его переднем и заднем фронтах преобладают процессы образования небольших кластеров. Начиная с некоторого момента времени, когда устанавливается стационарное течение, доминирует процесс формирования крупных кластеров.

Таким образом, в течение газового импульса имеется как минимум два распределения по размерам кластеров в пучке. Наличие явно различимой границы окончания одного процесса и начала другого позволяет одновременно исследовать процессы взаимодействия электронов как с малыми, так и с большими кластерами, что невозможно в случае использования непрерывных молекулярных пучков.

Интегральные масс-спектрометрические характеристики состава молекулярного пучка, приведенные на рис. 2 и 4, указывают на то, что его состав зависит от способа приготовления смеси. В случае приготовления смеси способом 1 пучок содержит кластеры воды, кластеры аргона и смешанные кластеры аргон–молекула воды. В случае приготовления смеси способом 2 пучок содержит кластеры аргона и смешанные кластеры аргона с водой, а в случае приготовления смеси способом 3 в пучке присутствуют кластеры аргона и только кластеры воды, а смешанные кластеры не наблюдаются.

$T$ -форма ионов аргона для рассматриваемых случаев также существенно различается. Для смеси, приготовленной способом 1, вид  $T$ -формы ионов аргона (рис. 5) имеет особенности на переднем и заднем фронтах молекулярного импульса, что свидетельствует о высокой степени кластеризации с образованием больших кластеров аргона. Как говорилось ранее,  $T$ -формы атомных ионов аргона и его малых кластеров обусловлены как процессами их прямой ионизации, так и диссоциативной

ионизацией больших кластеров при соударении их с электронами. Следует добавить, что атомы аргона и малые кластеры могут попадать в зону регистрации также за счет испарения их с больших кластеров за время движения последних в ионизационную головку масс-спектрометра.

Для смеси, приготовленной способом 3, *T*-форма атомных ионов аргона (рис. 7) свидетельствует об отсутствии больших кластеров, в силу чего она имеет тот же вид, что и *T*-форма ионов кластеров аргона, а не атомов аргона (см. рис. 5, 6) за исключением задержки относительно импульса сопла.

*T*-формы ионов молекул воды, гидроксила и кластеров воды и их производных типа  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}$  (рис. 6) для случая смеси 1 напоминают *T*-формы малых кластеров аргона, что может свидетельствовать о том, что:

— молекулы воды в пучке не существуют в свободном виде и образуют кластеры или связаны с кластерами аргона;

— кластеры воды формируются на том же расстоянии от среза пучка, что и кластеры аргона.

При этом, как показывают рис. 2 и 4, ионы смешанных кластеров воды с аргоном  $(\text{Ar})_n\text{H}_2\text{O}$  содержат в основном одну молекулу воды, это говорит о том, что кластеры воды не ассоциируются с кластерами аргона. Последнее означает, что при достижении определенной концентрации молекул воды в пучке диполь-дипольное взаимодействие между ними ведет к преимущественному образованию собственных комплексов, а не ван-дер-ваальсовых кластеров с инертными газами. *T*-форма ионов гидроксила отслеживает *T*-форму ионов кластеров аргона и кластеров воды. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при взаимодействии комплексов, содержащих воду, с электронами процесс отрыва ОН-радикала (разрыва связи Н—О) в результате электронного удара с переносом заряда гораздо более эффективен, чем прямая ионизация комплекса. Именно в связи с этим в масс-спектрах, представленных на рис. 2 и 4, интенсивность протонированных ионов кластеров воды как минимум на порядок превышает интенсивность молекулярных ионов этих соединений. В случае ван-дер-ваальсовой связи молекул воды с атомами и кластерами аргона интенсивность протонированных ионов очень незначительна из-за возможной их нестабильности.

Как следует из рис. 4 и 7, состав и структура молекулярного пучка, сформированного из смеси, приготовленной способом 3, кардинально отличается от классического случая истечения газа при повышенном давлении из звукового сопла в вакуум. Если интегральные характеристики (рис. 4) показывают только отличие в составе пучка, где доминируют ионы кластеров воды, то *T*-форма атомарных ионов аргона свидетельствует о том, что кластирование основного газа носителя аргона в этих условиях крайне незначительна, и большие кластеры аргона фактически отсутствуют. В то же время пары воды в этих условиях существуют в виде

больших кластеров (*T*-форма кластеров воды похожа на *T*-форму атомов аргона в сильно кластированном пучке!), а молекулы воды образуются только за счет процессов испарения и диссоциативной ионизации водных кластеров. По-видимому, в случае сравнительно высокой концентрации воды в смеси молекулы воды образуют комплексы непосредственно в камере I. При истечении из сопла такой смеси эти комплексы будут играть роль зародышей, на которых по мере понижения температуры за срезом сопла будут конденсироваться молекулы воды и, как следствие, образовываться гигантские кластеры воды. В этом случае сопло будет напоминать пульверизатор, где в потоке аргона движутся микрочастицы капель воды. Такое явление в литературе называют смоговым источником, по такому принципу образуются облака. При этом процесс образования кластеров аргона будет затруднен из-за преобладания столкновений атомов аргона с большими каплями воды вследствие их большой площади поверхности, а не друг с другом. Подавлению кластирования аргона будет способствовать также увеличение температуры в пучке за счет испарения водяных капель. Вместе с тем скорость частиц пучка будет определяться основным газом-носителем, которым в этом случае будет атомарный аргон, и газодинамические характеристики, такие как скорость основного газа и кластеров, образующихся в пучке, температура, скоростное отношение и т.д., будут похожи на случай формирования классического молекулярного пучка.

С целью проверки гипотезы о наличии в камере I в исходной смеси, приготовленной способом 3, устойчивых комплексов воды, играющих роль зародышей в формировании пучка смокового типа, были проведены эксперименты по разбавлению этой смеси чистым аргоном. Предполагалось, что, если при понижении парциального давления паров воды в заранее приготовленной смеси 3 путем разбавления ее аргоном характеристики пучка не изменятся, то можно считать, что водяные комплексы в камере смешения не распадаются во время процедур разбавления и перемешивания смеси и именно комплексы воды ответственны за переход истечения смеси от молекулярного пучка к пучку смокового типа. Проведенные эксперименты показали, что при разбавлении смеси 3 аргоном до 10 раз при активном ее перемешивании и сохранении общего давления 2.5 бар в камере I *T*-формы ионов молекул и кластеров воды не изменились, что указывает на определяющую роль в формировании смогового источника устойчивых комплексов молекул воды, образующихся в исходной смеси.

Для дополнительного подтверждения сделанного заключения были проведены измерения *T*-формы ионов молекул воды при уменьшении общего давления смеси 3 в 100 раз. На рис. 8 приведены зависимости *T*-формы ионов молекул воды, измеренные для нескольких давлений смеси при непрерывной работе сопла. Как видно из этого рисунка, вид *T*-формы молекул воды

сохраняет особенность на переднем фронте, указывающую на смоговый режим истечения смеси из сопла почти вплоть до общего давления 20 Torr. Только при общем давлении меньше 20 Torr течение переходит в режим молекулярного пучка, *T*-форма молекулярного иона воды не имеет особенностей на переднем и заднем фронтах и становится похожей на форму, приведенную на рис. 6 для смеси 1. Последнее означает, что даже при существенном повышении температуры пучка за счет газодинамических факторов, определяемых понижением общего давления в камере сопла, формирование крупных агрегатов молекул воды за срезом сопла на зародышах исходной смеси определяет тип молекулярного пучка. В случае напуска молекул воды в откачанный объем вероятность столкновений молекул воды с образованием связанных соединений гораздо выше, нежели при наличии буферного газа. Однако при повышении давления молекул воды в случае напуска паров воды в объем с буферным газом (способ 3) также можно достичь условий, когда частота соударений между молекулами воды окажется достаточной для создания молекулярных комплексов воды.

## Заключение

В рамках настоящей работы была выявлена существенная зависимость состава сверхзвукового молекулярного пучка от условий приготовления исходной смеси, содержащей молекулы воды и атомы аргона. Наиболее удивительный результат состоит в том, что увеличение концентрации водных кластеров в молекулярном пучке может быть достигнуто как увеличением парциального давления водяных паров в исходной смеси (способ 3), так и приготовлением исходной смеси путем напуска аргона в камеру, содержащую водяной пар (способ 1). При этом образование гидрокомплексов, по-видимому, происходит в результате сравнительно большой частоты столкновений между молекулами воды над поверхностью испаряемой жидкости. В случае напуска водяного пара в камеру с аргоном (способ 2) эта частота становится существенно меньшей из-за наличия буферного газа, столкновения с которым должны приводить к образованию комплексов типа  $Ar_n(H_2O)$ , соответственно концентрация и максимальный размер водных кластеров уменьшаются.

Несмотря на сделанные заключения о процессах формирования комплексов необходим более детальный анализ полученных результатов и проведение дополнительных экспериментов с варьированием условий в камере сопла (общее и парциальное давление смеси, температура сопла и т.д.). Это позволит провести более адекватную идентификацию материнских молекул и смешанных кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-02-17326).

## Список литературы

- [1] Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 1. С. 10–16.
- [2] Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 8. С. 62–66.
- [3] Миленин В.М., Тимофеев Н.А., Вуль А.Я. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 8. С. 63–67.
- [4] Hagen O.F. *Molecular Beam and Low Density Gas Dynamics* / Ed. by P.P. Wegener. N. Y.: Dekker, 1974. P. 93.
- [5] Hagen O.F. // *Rev. Sci. Instr.* 1992. Vol. 3. P. 2374–2377.
- [6] Obert W.J. // *Abstract. Pros. of II Symp. on Rarefied Gas Dynamics* / Ed. by R. Campargue. 1979. P. 1181.
- [7] Долгин А.И., Ходорковский М.А., Завилопуло А.Н. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 17. С. 61–63.
- [8] Haberland H., Kornmeier H., Ludewigt Ch. et al. // *Rev. Sci. Instr.* 1991. Vol. 4. P. 2621–2625.
- [9] Abert W. // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1986. P. 209–214.
- [10] Khodorkovskii M.A., Zavilopulo A.N., Dolgin A.I. // *Phys. Scripta.* 1994. Vol. 50. P. 696–700.
- [11] Soler J.M., Garcia N., Echt O. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1982. Vol. 49. P. 1857–1865.
- [12] Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С., Рябинков А.И. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 1. С. 105–114.
- [13] Bréchnac C., Cahuzac Ph., Leygnier J. and Weiner J. // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. P. 1492–1498.