

02;03;10;12

©1994

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ АССОЦИАТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КЛАСТЕРНОМ ПУЧКЕ АРГОНА

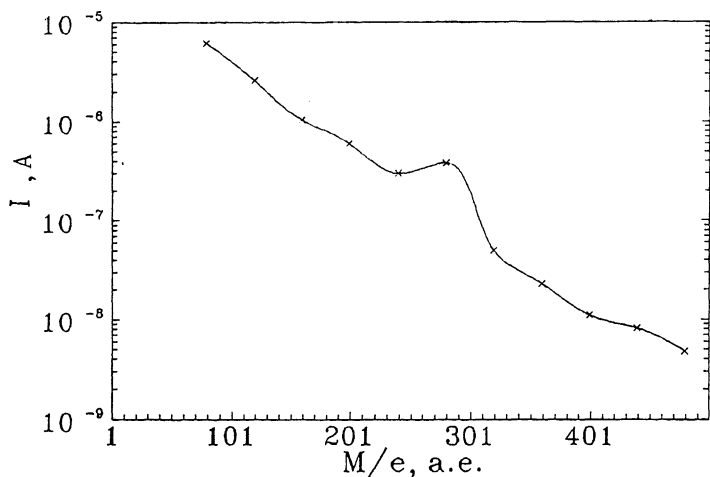
*А.И.Долгин, М.А.Ходорковский, А.Н.Завилопуло*

Неослабеваемый интерес к исследованиям кластеров, возникающих в результате конденсации при сверхзвуковом свободном расширении газов, стимулирует постановку все новых экспериментов, позволяющих глубже изучить свойства этих сложных молекулярных образований. Самым распространенным методом изучения физических и химических свойств кластеров остается масс-спектрометрический, который предполагает предварительную ионизацию кластера электронным или фотонным ударом. Дальнейший анализ ионов позволяет получать информацию о физико-химических свойствах кластеров.

На созданной нами экспериментальной установке с газодинамическим источником кластерных пучков (частично описанной в [1]) проведены систематические исследования различных свойств кластиризующихся газовых пучков. В предыдущей нашей работе [2] описаны эксперименты по определению порогов ионизации кластеров аргона и получены зависимости порога ионизации от числа мономеров в кластере. Здесь описаны эксперименты, которые позволили выявить наличие комплексов типа  $Ag_N$ , где  $N$  — число мономеров в кластере.

Кластерный пучок формировался импульсным сверхзвуковым соплом диаметром 0.1 мм. После прохождения скиммера и коллиматора пучок анализировался расположенным перпендикулярно к нему квадрупольным масс-спектрометром. Наиболее эффективно образование кластеров  $Ag$  происходило при давлении торможения 3 бар. При этом подбирались оптимальным расстояние сопло-скиммер, а давление остаточных газов в области источника ионов масс-спектрометра было лучше  $10^{-8}$  Тор. Такие параметры эксперимента позволяли работать в режиме однократных столкновений, т. е. исключить возможность взаимодействия пучка с остаточным газом на пути от коллиматора до источника ионов.

Важной количественной и качественной характеристикой кластерного пучка является зависимость интенсивности кластеров от их размера. Исходя из этой зависимости,



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности родительских кластеров аргона от массового числа.

можно определить степень кластеризации и эффективность получения кластеров заданного размера. На рис. 1 представлена такая зависимость, здесь учтена эффективность регистрации ионов различных массовых чисел всем измерительным трактом. Как видим, в области размеров кластеров  $N = 7$  ( $M = 240$ ) имеется особенность, связанная с наличием магических чисел для кластеров аргона [3]. Кроме кластеров типа  $Ag_N$ , называемых родительскими, в масс-спектре были обнаружены дочерние комплексные образования типа  $Ag_N x$  (где  $x = H, H_2, OH, H_2O$ ).

Природа возникновения комплексных кластеров состоит в объединении в газовой фазе нескольких (в том числе и разнородных) молекул и их удержание между собой межмолекулярными (ван-дер-ваальсовскими) силами. Такие комплексы называют ван-дер-ваальсовскими кластерными комплексами (ВКК). Последующее изменение каналов диссипации энергии и перераспределения частиц в этих комплексах позволяет определять различные свойства сложных атомных систем. Как известно, ВКК [4] образуются в зоне за срезом сопла при высоких давлениях и низкой температуре расширяющегося газа. Метод масс-спектрометрического анализа дает возможность определения не только массового состава ВКК — за счет ввода в зону взаимодействия третьей частицы (электрона), он ускоряет прохождение ионно-молекулярных реакций.

Нами при высокоточном масс-спектрометрическом анализе кластерного пучка аргона с примесью водяных паров (0–2%), кроме родительских кластеров  $Ag_N$  были обнаруже-

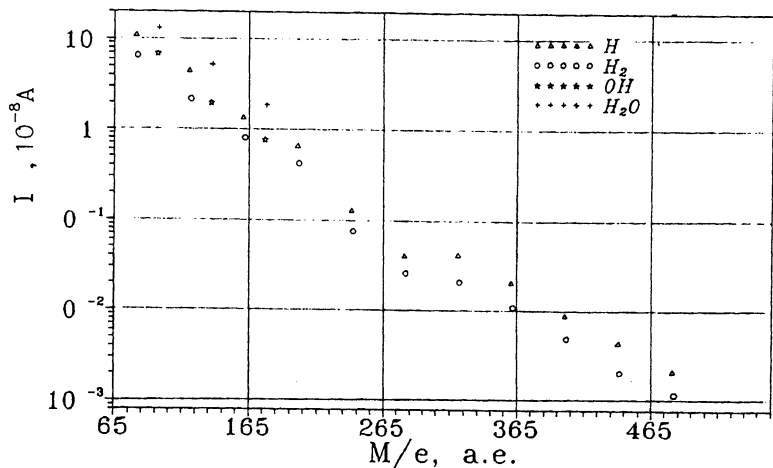
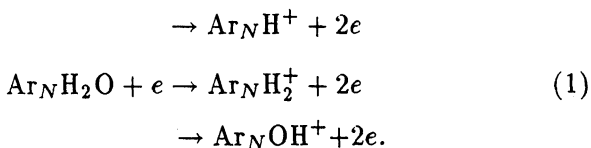


Рис. 2. Зависимость интенсивности комплексных кластеров от массового числа.

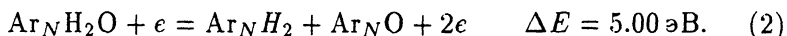
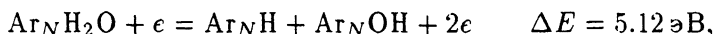
ны дочерние, которые могут возникать по такой схеме:



Здесь  $\text{Ag}_N\text{H}_2\text{O}$  является родительским кластерным комплексом, а дочернии возникают за счет диссоциативной ионизации. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности образования дочерних ионных комплексов от массового числа. Сравнение поведения этой зависимости с результатом, представленным на рис. 1, обнаруживает существенное различие, связанное, очевидно, с изменением структуры ВКК. Во-первых, только для кластеров Ag размером  $N = 4$  ( $M = 160$ ) наблюдается ассоциация с молекулами воды, во-вторых, ассоциирование с молекулами и атомами водорода наблюдается для всего исследованного нами диапазона размеров вплоть до  $N = 12$  ( $M = 480$ ).

Впервые наблюдаемая нами картина образования ассоциативных кластерных комплексов позволяет сделать некоторые предположения о причинах, приводящих к их образованию. Справедливо допустить, что комплексы  $\text{Ag}_N\text{H}_2\text{O}$  образуются при выходе из сопла. Что касается комплексов  $\text{Ag}_N\text{H}$ ,  $\text{Ag}_N\text{H}_2$ , и  $\text{Ag}_N\text{OH}$ , то они могут эффективно образовываться за счет диссоциации  $\text{Ag}_N\text{H}_2\text{O}$ . При этом, если учесть энергии разрыва связи, при электронном ударе, то,

например,  $Ag_NH$  и  $Ag_NH_2$  могут образовываться в результате двух энергетически очень близких процессов:



В пользу предложенной схемы образования комплексов говорит тот факт, что в масс-спектре обнаружены все четыре вида комплексов, в полном соответствии с уравнением (2).

Таким образом, можно предположить, что в результате взаимодействия комплексных кластеров аргона с электронами наиболее эффективным каналом диссипации энергии является процесс диссоциации ассоциированной молекулы воды.

### Список литературы

- [1] Dolgin A.I., Zaviopulo A.N., Khodorkovsky M.A. // XVIII ICPEAC. Abstracts of Contributed Papers. 1993. Aarhus. P. 752.
- [2] Завилопуло А.Н., Долгин А.И., Ходорковский М.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 14. С. 53-56.
- [3] Folthz M. et al. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 12. P. 5431-5437.
- [4] Востриков А.А., Предтеченский М.Р. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 5. С. 887-896.

Российский научный  
центр "Прикладная химия"  
С.-Петербург  
Институт электронной физики  
АН Украины,  
Ужгород

Поступило в Редакцию  
17 мая 1994 г.