

Н. Г. Коробейщиков, А. Е. Зарвин, В. В. Каляда, В. Ж. Мадирбаев

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: korobei@ci.nsu.ru

ФОРМИРОВАНИЕ СМЕШАННЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КИСЛОРОД-ИЗОПРЕН В ИМПУЛЬСНОЙ СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ*

Экспериментально исследован процесс формирования смешанных Ван-дер-Ваальсовых комплексов кислород-изопрен, генерируемых в расширяющейся сверхзвуковой струе смеси гелий-кислород-изопрен при вариации давления торможения и различных концентрациях кислорода и изопрена. Обсуждены особенности масс-спектрометрии кластированных импульсных потоков изопрена. Измерены зависимости состава малых кластеров, генерируемых в свободной сверхзвуковой струе, от состава и давления торможения исходной смеси. Определен механизм формирования кластеров при разных парциальных концентрациях примесей в потоке гелия. Обсуждены особенности диссоциативной ионизации ван-дер-ваальсовых комплексов, состоящих из чистого изопрена, и смешанных комплексов. Определены условия образования бинарных ван-дер-ваальсовых комплексов кислород-изопрен.

Ключевые слова: сверхзвуковая струя, кластеры, конденсация, молекулярный пучок, ионизация, масс-спектрометрия.

Введение

Газофазные процессы с участием молекулярного кислорода играют одну из важнейших ролей в фотохимии земной атмосферы. Формирующиеся столкновительные комплексы кислорода с другими веществами, присутствующими в атмосфере, могут приводить к существенному изменению кинетики процессов. Например, определено, что в бинарных ван-дер-ваальсовых ассоциатах кислорода появляются новые линии поглощения, а сечение поглощения возрастает на несколько порядков [1]. В результате при фотодиссоциации таких комплексов может значительно усиливаться образование атомарного кислорода. Отсюда понятен большой интерес к исследованиям

свойств слабосвязанных комплексов кислорода с другими веществами [2–5].

Известно, что характерные энергии связи в молекулах составляют величины порядка сотен килоджоулей на моль, энергии молекулярных ассоциатов с водородными связями находятся в пределах 12–30 кДж/моль, энергия теплового движения молекул при комнатной температуре составляет приблизительно 2,5 кДж/моль. Очевидно, что при характерных энергиях связи в ван-дер-ваальсовых кластерах 0,4–4 кДж/моль подобные системы в обычных условиях находятся на грани стабильных образований. Поэтому во многих современных экспериментальных работах кластеры формируются с помощью сверхзвуковых газовых струй. В таких струях вследствие свободного рас-

* Работа выполнена по программе базового бюджетного финансирования (регистрационный номер НИР 1.3.10) при финансовой поддержке гранта Правительства России № 11.G34.31.0046 для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских вузах (ведущий ученый – К. Ханъялич, НГУ).

ширения температура, соответствующая поступательному движению, резко падает до криогенных значений, в результате чего среда переходит в состояние пересыщения. При определенном числе столкновений между частицами за время расширения в потоке развивается процесс конденсации: сначала образуются малые кластеры (говорят о процессе нуклеации), затем более крупные комплексы [6]. Поскольку в расширяющемся потоке столкновения между частицами достаточно быстро прекращаются, в нем сохраняются слабо связанные ассоциаты. Условия криогенных температур благоприятствуют применению методов спектроскопии высокого разрешения, и строение многих ван-дер-ваальсовых кластеров установлено достаточно надежно. Изменяя давление в источнике (давление торможения, P_0), можно контролировать процесс конденсации переохлажденной струи и ограничивать его таким образом, чтобы исследованию подвергались кластеры различного состава.

Аналитическое решение задачи об образовании смешанных ван-дер-ваальсовых комплексов при изэнтропическом расширении газовых смесей в настоящее время отсутствует из-за сложности и многообразия определяющих параметров. Во многих случаях, особенно для многокомпонентных газовых сред и сложных молекулярных газов, только экспериментальные исследования позволяют определить механизм и оптимизировать условия для формирования смешанных комплексов различного состава. Применение в экспериментах масс-спектрометрии позволяет при некоторых условиях соотносить измеряемые значения с кластерами, содержащими вполне определенное число атомов известного химического элемента.

Целью данного исследования является получение экспериментальных данных по формированию смешанных ван-дер-ваальсовых комплексов кислорода с изопреном (C_5H_8). Как известно, изопрен – второе по концентрации органическое соединение природного происхождения в земной атмосфере [7]. Для решения поставленной задачи в работе предполагалось измерить зависимости состава кластеров, генерируемых в расширяющейся сверхзвуковой струе, от состава и давления исходной смеси, предложить модель образования ван-дер-вааль-

совых комплексов, описывающую результаты измерений и позволяющую оптимизировать условия для генерации бинарных комплексов кислород-изопрен.

Экспериментальное оборудование и методики измерений

Исследования выполнены на генераторе кластеров экспериментального комплекса ЛЭМПУС отдела прикладной физики Новосибирского государственного университета [8]. Источником импульсной сверхзвуковой струи являлся электромагнитный клапан, конструкция которого и основные характеристики описаны в [9]. Измерения проводились на оси струи за осесимметричным звуковым соплом. Длительность газового импульса составляла ~ 1 мс, что, как известно [10–11], достаточно для формирования квазиравновесных параметров в потоке. Из сверхзвукового газового потока с помощью конического скиммера формировался молекулярный пучок. Расстояние от сопла до скиммера составляло 100 мм. Детектирование молекулярного пучка осуществлялось квадрупольным масс-спектрометром MS 7303 с ионизацией электронным ударом при энергии электронов 100 эВ. Для повышения отношения полезный сигнал / шум осуществлялось накопление и усреднение регистрируемых сигналов путем запуска серии импульсов клапана (до 10 импульсов) для каждого измеряемого режима. Частота повторения импульсов, как правило, составляла 1 Гц, что обеспечивало незначительный рост фонового давления в камере расширения за серию импульсов.

Измерения проводились в бинарных смесях гелия с кислородом и изопреном и тройных смесях гелий-кислород-изопрен. Объемные доли компонент смесей (%):

Смесь	He	O ₂	C ₅ H ₈
1	89,7	10	0,3
2	96,9	3	0,1
3	98,97	1	0,03
4	90	10	–
5	99,7	–	0,3

Регистрировались обзорные масс-спектры смесей при фиксированных значениях давления торможения P_0 , а также газовые импульсы на выбранных фиксированных

массах ионов при изменении давления торможения от 1 до 10^3 кПа.

Масс-спектрометрия импульсных кластеризованных газовых потоков

Масс-спектрометрия с активацией низкоэнергетичными электронами широко используется в исследованиях кластерообразования при струйном истечении газов и газовых смесей, позволяет определять массовый состав течения и выделять отдельные стадии конденсации. Ранее такие исследования выполнялись, как правило, в стационарных потоках [12–13].

При малых давлениях торможения, но в условиях сформированной сверхзвуковой струи наблюдается линейный рост интенсивности мономера аргона от давления. Этот свидетельствует о течении без конденсации. Начиная с $P_0 \sim 10\text{--}20$ кПа в потоке появляются малые кластеры (димеры, тримеры и т. д.). В результате ионизации в детекторе масс-спектрометра кластеры аргона фрагментируют, что искажает регистрируемые масс-спектры [13]. Экспериментальное [14] и теоретическое [15] исследования ионизации малых кластеров аргона Ar_n (до $n = 9$) при бомбардировке электронами показали, что при ионизации кластера Ar_n положительный заряд локализуется на димере. Устойчивость димера обусловлена его энергетической прочностью. Поэтому начальный рост числа димеров объясняется значительным вкладом в сигнал осколков кластеров большего размера.

Увеличение P_0 и, следовательно, локальной плотности в потоке приводит к росту среднего размера кластеров. Связывание части мономеров в кластерах, выделение в поток тепла конденсации, приводящее к большему развороту струи в поперечном направлении, вызывают падение плотности газа на оси струи [16] и, как следствие, уменьшение интенсивности сигналов на массе мономера в молекулярном пучке, что считается индикатором перехода течения в режим массовой конденсации. Выделение в импульсный поток теплоты конденсации приводит также к более резкому, чем при непрерывном истечении, падению интенсивности сигнала мономеров в приосевой

области струи не только за счет возможного поперечного разворота потока, как в стационарных струях, но и вследствие конечной длительности импульса, ухода газа в волну разрежения на заднем фронте импульса [17]. С увеличением размера кластеров при дальнейшем росте давления торможения происходит перестройка их структуры и изменение фазового состояния [18]. Фрагментация таких кластеров электронным ударом в датчике масс-спектрометра, по-видимому, приводит преимущественно к образованию ионов мономеров. Это вызывает падение сигналов на массах Ar_2^+ как в непрерывной, так и в импульсной струе, замедление падения и последующий рост сигнала мономеров Ar^+ .

Одной из особенностей импульсных измерений является возможность регистрации временных параметров газовых импульсов, что дает возможность выделить стадии конденсации и определить источник образования ионов [17]. Полуширина импульса мономеров, незначительно уменьшающаяся с ростом P_0 , при малых давлениях торможения вследствие особенностей газодинамики импульсного истечения [19], начиная приблизительно с 40 кПа·мм растет, что хорошо коррелирует с падением интенсивности сигналов мономеров, т. е. с началом массовой конденсации. В отличие от мономеров, полуширина импульсов малых кластеров не претерпевает значительных изменений. На начальной стадии конденсации временные параметры импульсов кластеров и мономеров практически совпадают. В области минимума мономеров и максимума димеров кластерные сигналы незначительно уширяются и тормозятся, что, по-видимому, объясняется влиянием выделяющейся в потоке теплоты конденсации. При больших P_0 , как было показано выше, регистрируемые кластерные ионы Ar_2^+ образуются из малых кластеров, а не из фрагментов больших, поэтому полуширина димеров практически не меняется. Время прихода переднего фронта импульса T уменьшается (поток ускоряется с ростом P_0 как результат увеличения импульса истекающего газа [19]) во всем диапазоне для кластерных компонентов потока и заметно увеличивается для мономера при переходе течения в режим развитой конденсации.

Масс-спектрометрия смесей кислорода с изопреном

При струйном расширении газовых смесей нуклеация и последующая конденсация происходят только в том случае, если локальное парциальное давление одного из компонентов смеси превышает его давления насыщения. При больших степенях расширения (достаточном числе столкновений) должна последовательно происходить конденсация всех компонентов струи. В реальных условиях плотность газа быстро падает при удалении от сопла, происходит смена режима течения от сплошного к свободно-молекулярному. Столкновения частиц между собой практически прекращаются, ограничивая долю конденсата и размер кластеров. Меняя давление газа в источнике, можно регулировать размеры области сплошного течения, варьируя таким образом общее число столкновений частиц и размер кластеров.

Присутствие в потоке конденсирующихся частиц смеси разных веществ приводит к их взаимному влиянию и возможности образования смешанных кластеров [20]. Очевидно, при одинаковых парциальных концентрациях, наиболее вероятно начальная нуклеация вещества, имеющего меньшее давление насыщения. Если локальные концентрации веществ значительно отличаются, то в конечном счете столкновения частиц легкоконденсирующегося компонента между собой определяют механизм нуклеации. Например, известно [21; 22], что именно малая примесь (вплоть до сотых долей процента), обладающая более низким давлением насыщенных паров, создает комплексы, которые выступают центрами конденсации для газа-носителя.

В настоящей работе для определения состава потока в смесях гелия, кислорода и изопрена были зарегистрированы обзорные импульсные масс-спектры при фиксированных давлениях торможения. Известно, что при масс-спектрометрии с помощью электронного удара сложных молекул вероятно диссоциативная ионизация – фрагментация молекул с образованием ионов различных масс. Масс-спектр изопрена, полученный в статических условиях при ионизации электронами с энергией 70 эВ, известен, например, из данных NIST¹. Наряду с устойчи-

вым ионом изопрена $m/e = 68$ $C_5H_8^+$ и ионом изопренила $m/e = 67$ $C_5H_7^+$ с различной вероятностью образуются ионы с отрывом отдельных углеводородных фрагментов, свыше 30 массовых пиков с интенсивностью не менее 1% от максимального пика массы 67. Очевидно, при ионизации смешанного комплекса $C_5H_8 - O_2$ масс-спектр должен еще более усложниться.

Кроме массовых пиков, соответствующих ионам-мономерам, в ходе измерений регистрировались ионы с массами до пентамеров включительно. Однако в настоящей работе использованы измерения преимущественно на массах димеров изопрена и кислорода. На рис. 1 приведен обзорный импульсный масс-спектр, полученный при истечении смеси 1 при давлении $P_0 = 80$ кПа в диапазоне масс до 100 а. е. м. Там же приведен характерный масс-спектр из справочных данных NIST. Для удобства сравнения все пики отнормированы к единице на массе $m/e = 67$. Характерные пики, относящиеся к масс-спектру изопрена, в струе и статических условиях в целом неплохо соотносятся между собой. Естественно, присутствуют массовые пики гелия ($m/e = 4$) и кислорода ($m/e = 16$, O^+ и $m/e = 32$, O_2^+). Однако в спектре наблюдаются дополнительные пики, которые не могут быть идентифицированы как основные компоненты смеси. Это, прежде всего, аномально большой сигнал на массе $m/e = 28$ и группы пиков на больших массах: $m/e = 81-82$, $92-95$. Нет полного совпадения и по соотношению основных пиков, наблюдаемых в изопрене. Причем группа масс $m/e = 92-95$ не может быть получена, например, из димера изопрена по тем же каналам диссоциативной ионизации, что и для молекулы изопрена. Характер расположения пиков позволяет предположить, что указанные сигналы образованы при фрагментации крупных углеводородных комплексов. По этой же причине изменилось соотношение пиков и на части массовых пиков иона мономера и его фрагментов. Например, значительно вырос пик молекулярного иона $m/e = 68$ по сравнению с амплитудой иона $m/e = 67$.

Обзорный импульсный масс-спектр в диапазоне до 170 а. е. м, полученный в той же смеси при $P_0 = 150$ кПа, представлен на рис. 2. Характерной особенностью этого результата является отсутствие сигналов на массе димера кислорода $m/e = 64$ или кла-

¹ NIST Chemistry WebBook – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

стеров кислорода большего размера. Также не зарегистрированы сигналы, которые можно было бы отождествить с ионами смешанных димеров изопрен-кислород или же с их фрагментами. Большое количество теоретически возможных сочетаний кластерных осколков на больших массах ($m/e > 120$), к сожалению, не позволяют однозначно расшифровать состав ионов.

Таким образом, в смеси 1, несмотря на низкую концентрацию изопрена, конденса-

ция в потоке начинается с нуклеации изопрена. Повышение P_0 приводит, по-видимому, к образованию крупных ван-дер-ваальсовых комплексов, состоящих преимущественно из изопрена. Как известно, изопрен обладает высокой степенью полимеризуемости, что, например, позволяет использовать его при производстве каучуков. Вероятно, при ионизации кластеров, состоящих из молекул изопрена, происходит перестройка углеводородных связей, приводящая к образованию

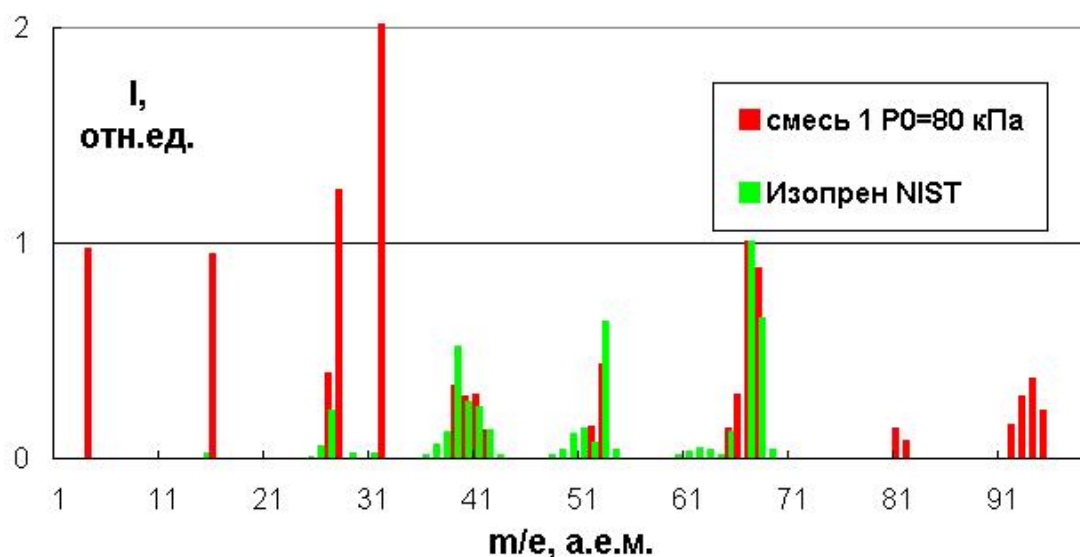


Рис. 1. Сравнение импульсного масс-спектра смеси и масс-спектра изопрена (см.: NIST Chemistry WebBook – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

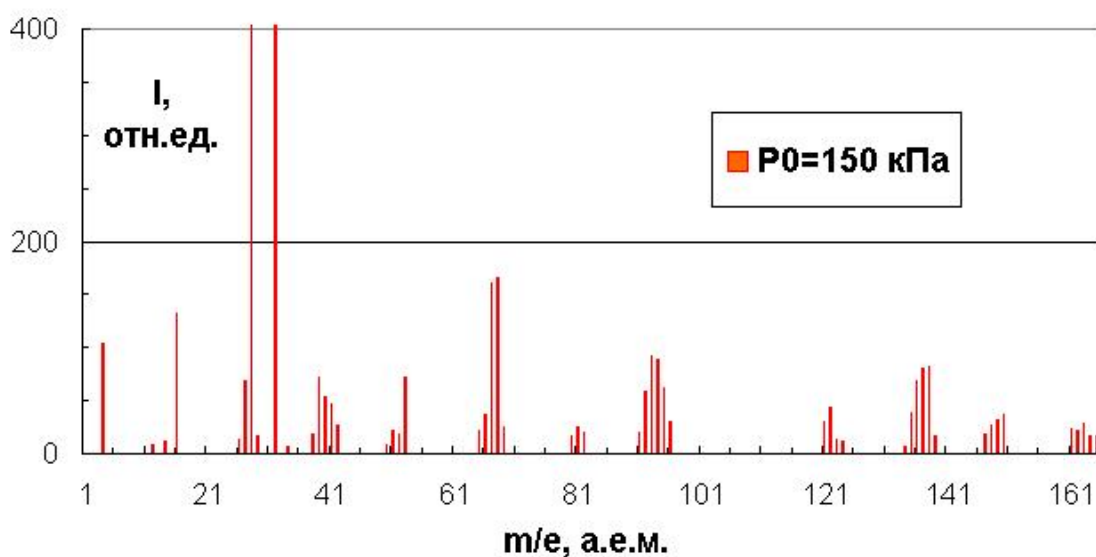


Рис. 2. Обзорный импульсный масс-спектр смеси 1 при $P_0=150$ кПа

новых устойчивых соединений. Возможно, этот процесс мешает образованию малых смешанных комплексов кислород-изопрен. Вероятная полимеризация приводит к усложнению масс-спектров и мешает анализу кластерообразования.

Для выяснения условий формирования смешанных комплексов изопрен-кислород проанализируем характеристики отдельных компонентов смеси $\text{He} - \text{O}_2 - \text{C}_5\text{H}_8$ при разных концентрациях компонентов и вариации условий кластерообразования.

Гелий

Во всех исследованных смесях гелий являлся газом-носителем, задавая газодинамику истечения, близкую к изэнтропическому расширению одноатомного газа, и одновременно буферным газом, обеспечивающим столкновительный энергообмен. Условия сверхзвукового истечения гелия определяли резкое падение температуры и плотности смеси вдоль оси струи, большое число столкновений за время истечения. Очевидно, в реализованных режимах гелий не образовывал кластерных комплексов, однако активно участвовал в кинетических процессах. Поэтому анализ результатов по гелию позволяет делать выводы о динамике процессов в струях смесей с разным составом примесей.

На рис. 3, *a* приведены временные развертки импульсов, зарегистрированные на массе гелия в разных по составу смесях при $P_0 = 200$ кПа и одинаковых условиях истечения. Здесь и везде далее время отсчитывается от момента запуска клапана. Максимальная амплитуда сигнала He^+ зарегистрирована в смеси 5. В смеси 4 амплитуда гелия меньше примерно в 3,5 раза. Такое падение амплитуды сигнала не может быть объяснено исключительно обогащением приосевой области течения тяжелым компонентом за счет газодинамического разделения компонентов в сверхзвуковой струе смеси газов. Отличие, по-видимому, обусловлено процессом протекающей в струе конденсации кислорода, приводящей к выделению в поток тепла конденсации и концентрации на оси потока кластеров кислорода. В тройной смеси 1 концентрация

гелия уменьшается еще в 2,5 раза, что, по-видимому, может быть объяснено стимулированием процесса конденсации за счет добавки изопрена.

Сравнение формы импульсов гелия в приведенных смесях выполнено на рис. 3, *б* при нормировке амплитуд сигналов к единице в максимуме. Для смесей с добавлением кислорода время прихода переднего фронта импульса увеличилось на 80 мкс, что может быть объяснено ростом средней массы и уменьшением отношения теплоемкостей смеси. Полуширина импульсов на полувысоте для всех смесей практически неизменна и составляет примерно 600 мкс. Таким образом, конденсация примесей в данных условиях не влияет существенно на полуширину импульса неконденсирующегося газа-носителя.

Импульсы гелия в смеси 5, измеренные при давлениях торможения 200 и 800 кПа, приведены на рис. 3, *в*. Видно, что с ростом P_0 амплитуда пиков гелия падает более чем в 2 раза, что свидетельствует о значительной конденсации примеси. В то же время сигналов на массах, соответствующих молекулярным ионам изопрена ($m/e = 67, 68$), в пределах чувствительности аппаратуры не зарегистрировано.

Зависимости интенсивности гелия от давления торможения, измеренные в тройных смесях при разных концентрациях примесей, приведены на рис. 4. Для удобства сравнения данные для всех смесей, измеренные в относительных единицах, приравнены при давлении $P_0 \sim 4$ кПа. Как было показано выше на примере аргона, линейный рост интенсивности от давления торможения характеризует течение без конденсации. Отклонение от роста и падение сигнала газа-носителя служит индикатором массовой конденсации примеси в потоке. Поскольку гелий не входит в состав кластеров, но обладает малой массой по сравнению с примесями, то выделение в поток теплоты конденсации в первую очередь приводит к вытеснению гелия с оси струи. В самой богатой примесями смеси 1 конденсация начинается уже при $P_0 \sim 60$ кПа. Как и ожидалось, уменьшение концентрации примесей приводит к задержке конденсации, к сдвигу ее начала в сторону высоких давлений торможения. В смеси 2 конденсация начинается

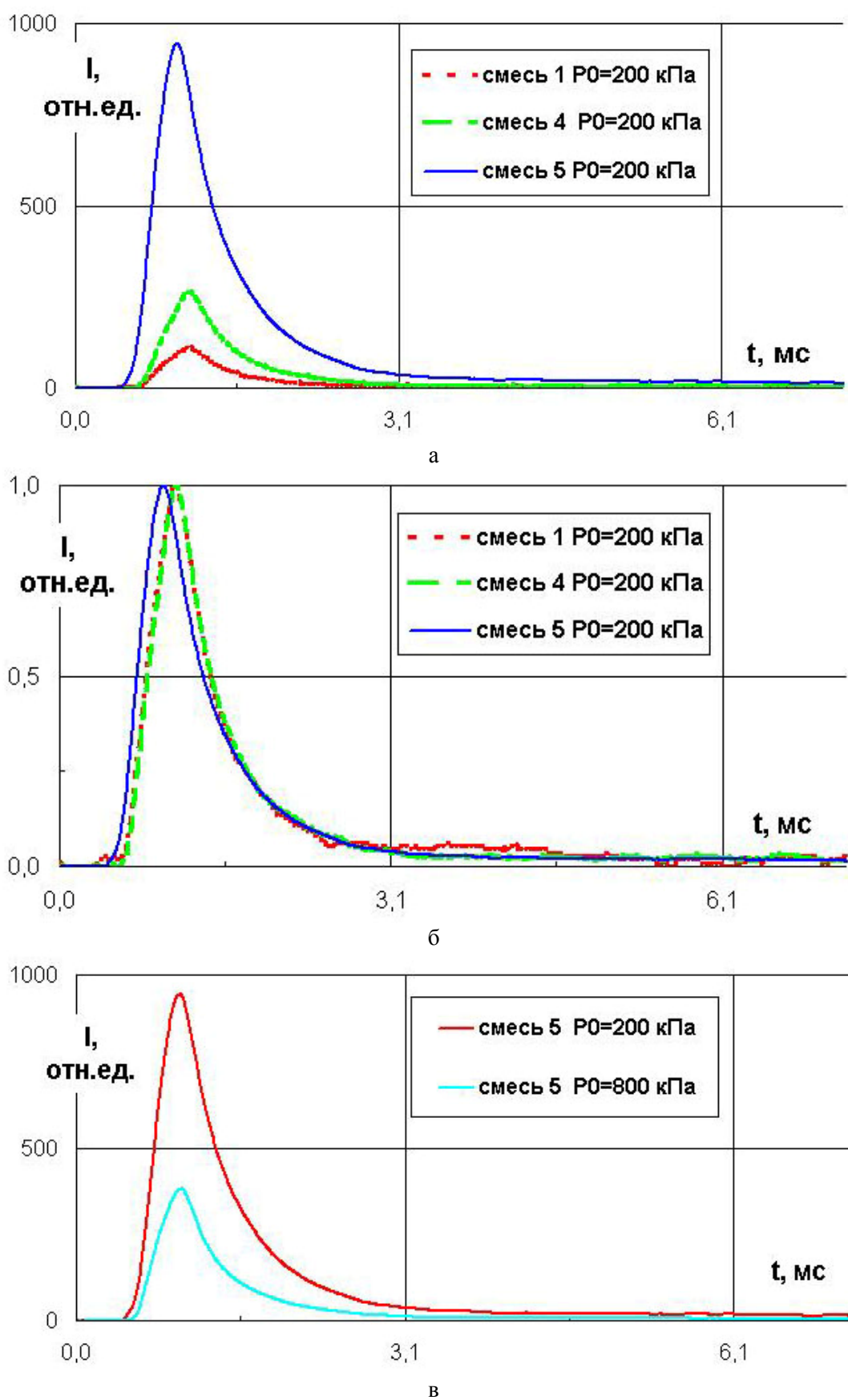


Рис. 3. Временные развертки импульсов гелия при разных концентрациях примеси: а – исходные импульсы; б – нормированные сигналы; в – при разных давлениях торможения

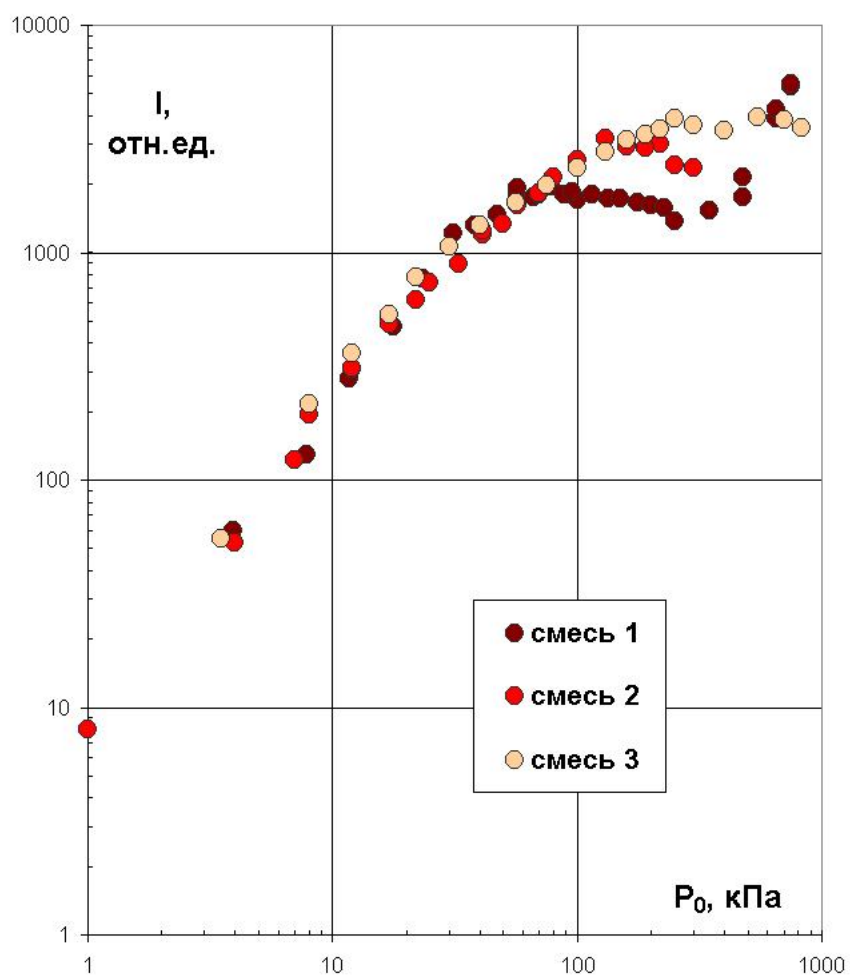


Рис. 4. Зависимости интенсивности гелия ($m/e = 4$) от P_0 при разных концентрациях примеси

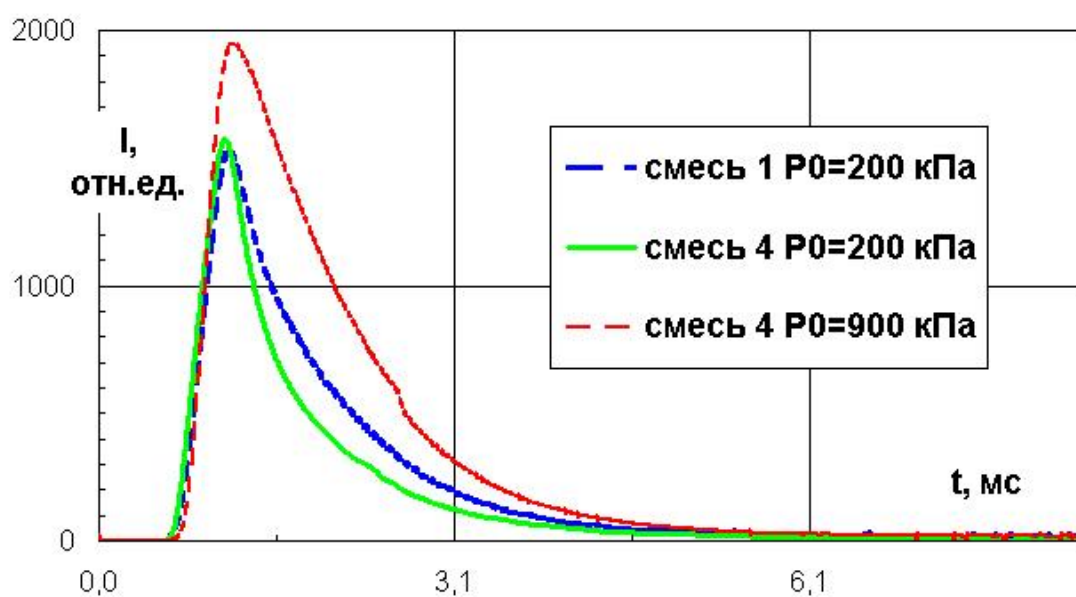


Рис. 5. Временные развертки импульсов кислорода при разных концентрациях примеси

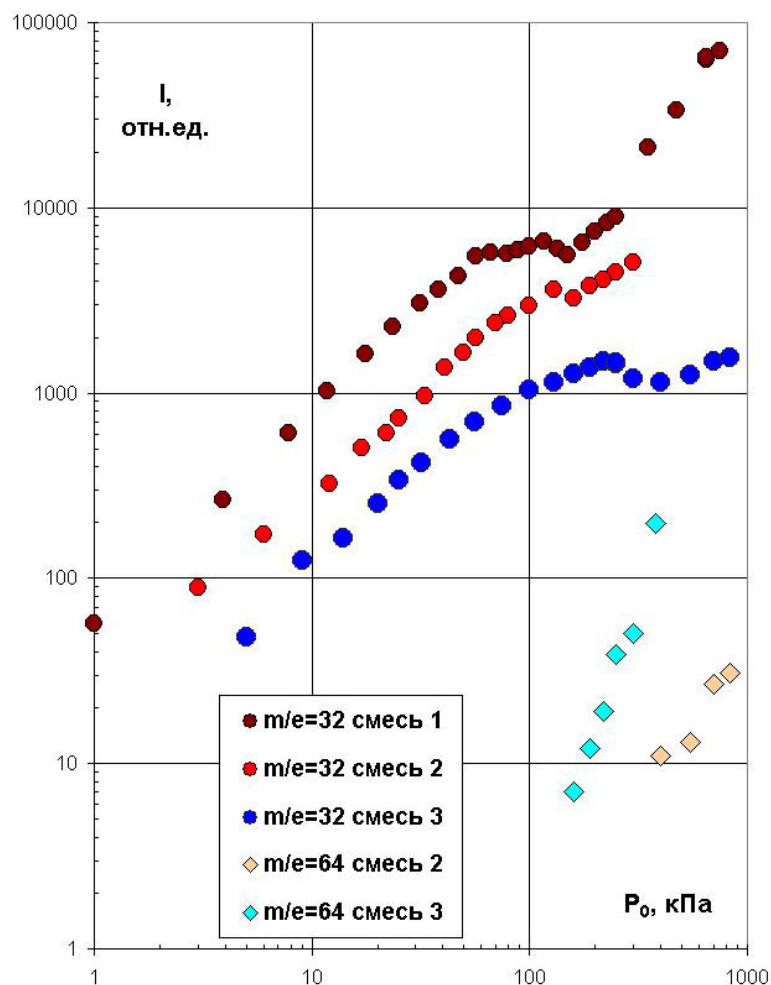


Рис. 6. Зависимости интенсивности мономеров ($m/e = 32$) и димеров ($m/e = 64$) кислорода от P_0 при разных концентрациях примеси

при $P_0 \sim 130$ кПа, а в смеси 3 – только при $P_0 \sim 200$ кПа.

Кислород

В отличие от гелия кислород способен участвовать в формировании конденсата. Поэтому изменение параметров потока в сверхзвуковой струе кислорода или его смеси с другими газами может быть гораздо сложнее, поскольку влияние оказывают не только тепловыделение, но и фрагментация содержащих кислород кластеров. Временные развертки импульсов кислорода, зарегистрированные в смесях 4 и 1, приведены на рис. 5. Добавление изопрена вызывает незначительное снижение амплитуды импульса и одновременно заметное увеличение его полуширины, что свидетельствует о росте среднего размера кластеров. В результате повышения давления торможения с 200

до 900 кПа амплитуда увеличилась менее чем на 30 %, в то же время полуширина импульса выросла почти в 1,5 раза. Следовательно, в тройной смеси при данной парциальной концентрации кислорода рост давления торможения приводит к заметному увеличению среднего размера кластеров (рост полуширины импульса), но при этом итоговый рост мономера кислорода невелик. Можно предположить, что рост кластеров происходит в основном за счет изопрена.

Зависимости интенсивности мономера ($m/e = 32$) и димера ($m/e = 64$) кислорода от давления P_0 , полученные при разных концентрациях примесей кислорода и изопрена, представлены на рис. 6. При максимальной концентрации примесей (смесь 1) начало конденсации ($P_0 \sim 60$ кПа) не приводит к сильному падению интенсивности мономера. Это означает, что кислород не уча-

ствует в кластерообразовании, а так же, как и гелий, пассивно отводит тепло конденсации. Конденсация с участием кислорода начинается только с давления $P_0 \sim 180$ кПа, что подтверждает интенсивный рост сигнала. Однако димеры кислорода не зарегистрированы во всем диапазоне давлений. Следовательно, можно предположить, что конденсация кислорода происходит только на кластерах изопрена.

При снижении концентрации кислорода до 3 % (смесь 2) конденсация начинается с давления $P_0 \sim 150$ кПа, и практически сразу наблюдается новый рост амплитуды мономера. Таким образом, конденсация кислорода при 10 и 3 %, по-видимому, начинается примерно при одинаковом уровне давления. Но в первом случае происходит массовая конденсация изопрена. В смеси 2 при этом же давлении в потоке зарегистрированы димеры кислорода, что позволяет утверждать о неиницированной изопреном кластеризации кислорода с начала конденсации.

Наконец, при минимальной концентрации примесей (смесь 3), несмотря на отклонение от линейной зависимости, мономеры кислорода отмечаются начиная с $P_0 \sim 250$ кПа, кластеризация кислорода обнаруживается

только с $P_0 \sim 400$ кПа, что подтверждается появлением димеров и других малых кластеров, а также ростом интенсивности мономеров. Можно предположить, что в режимах, где кластерообразование кислорода не задерживается конденсацией изопрена, следует ожидать появления смешанных кислород-изопреновых комплексов.

Изопрен

Рассмотрим зависимости интенсивности сигнала на массе мономера ($m/e = 67$) и димера ($m/e = 136$) изопрена от давления торможения, измеренные при тех же трех концентрациях (рис. 7). Для всех смесей отсутствуют участки падения интенсивности мономеров изопрена, однако заметны точки перегиба: для 0,3 %-й смеси – при $P_0 \sim 90$ кПа, для 0,1 %-й – при $P_0 \sim 120$ кПа, и для 0,03 %-й – при $P_0 \sim 200$ кПа. В то же время димеры при концентрациях изопрена 0,3 и 0,1 % обнаруживаются начиная практически с одного и того же давления, $P_0 \sim 80$ кПа. Другая особенность – при максимальной концентрации примесей интенсивность димерного пика увеличивается с ростом P_0 до 200 кПа, после чего начинает

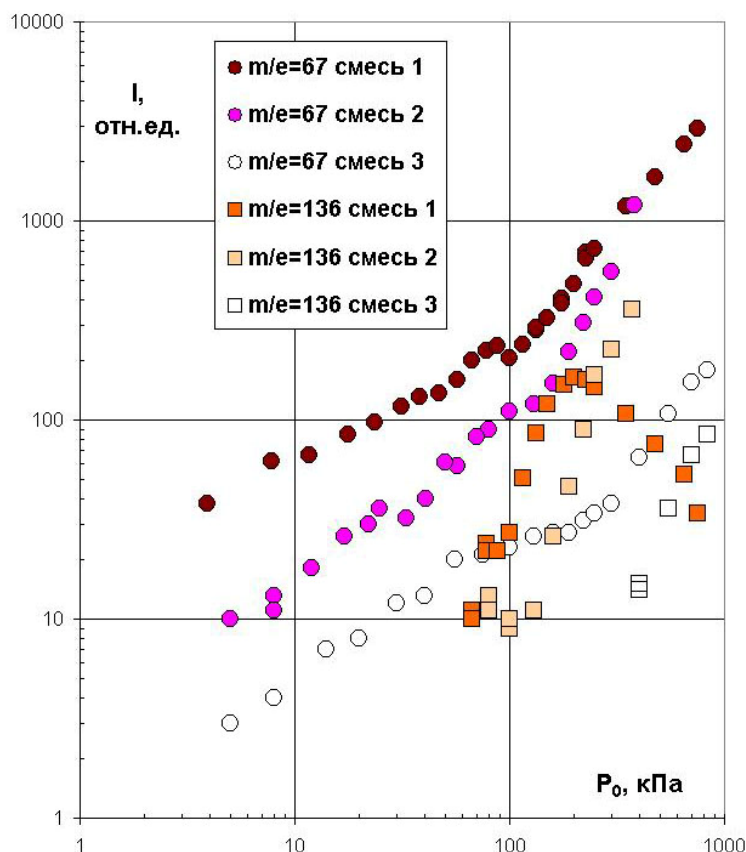


Рис. 7. Зависимости интенсивности мономеров ($m/e = 67$) и димеров ($m/e = 136$) изопрена от P_0 при разных концентрациях примеси

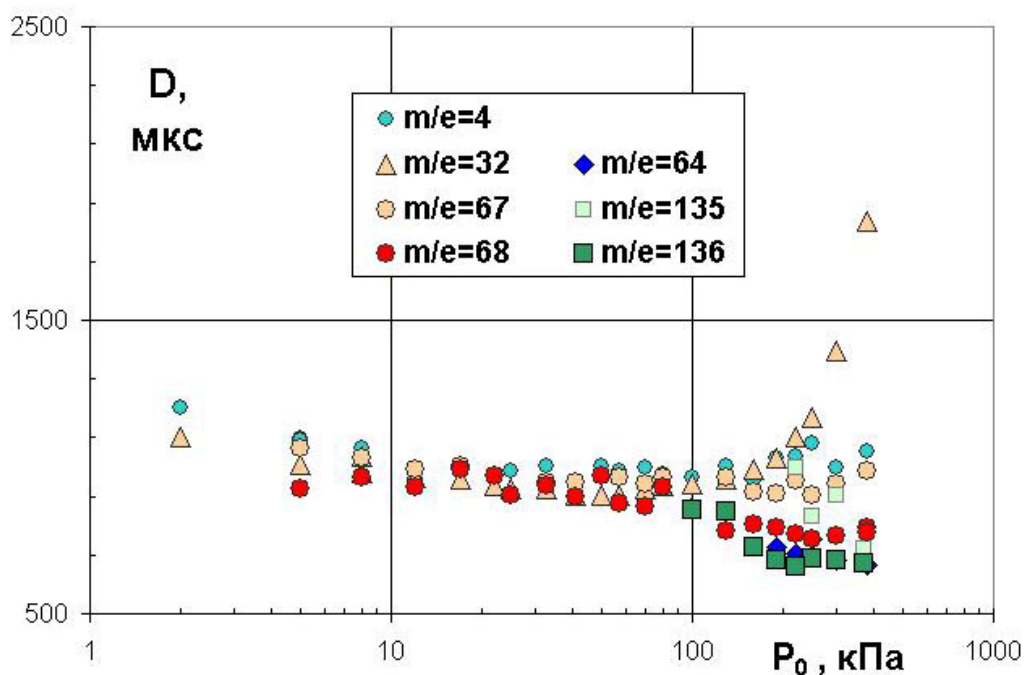


Рис. 8. Зависимости полуширины газовых импульсов от P_0 в молекулярном пучке смеси 2

заметно падать. По-видимому, начиная с этого давления рост доли конденсата изопрена прекращается и начинается конденсация кислорода (см. рис. 6) на зародышах изопрена с формированием больших смешанных комплексов. При фрагментации таких комплексов ионы димеров изопрена не формируются.

Как было показано ранее, полуширина импульса позволяет определить источник формирования того или иного иона. Так, в смеси 2 (рис. 8) при малых давлениях торможения, т. е. в отсутствие конденсации, полуширины всех компонент смеси отличаются незначительно, причем данные для гелия лежат систематически выше, чем для кислорода. С ростом давления торможения полуширина плавно уменьшается, что объясняется газодинамикой импульсного потока². Начиная с $P_0 \sim 70\text{--}80$ кПа (начало конденсации) наблюдается расслоение сигналов: полуширина импульсов на массах $m/e = 64, 68, 136$ продолжает уменьшаться, на массах $m/e = 67, 135$ фиксируется приблизительно на одном уровне, а на $m/e = 4, 32$ увеличивается. Рост полушири-

ны сигнала, как было показано выше на примере аргона, либо связан с выделением тепла конденсации, либо свидетельствует о том, что в амплитуду сигнала данной массы значительный вклад вносят осколки больших кластеров. Заметнее всего на рис. 8 возрастает полуширина на массе кислорода, $m/e = 32$, что объясняется фрагментацией крупных кластеров, кислородных или смешанных. Уширение импульса гелия $m/e = 4$ не столь значительно и, по-видимому, вызвано выделением в поток теплоты конденсации. Полуширины пиков димера кислорода, мономера и димера изопрена не увеличиваются, следовательно, такие ионы не образуются при фрагментации больших кластеров. Напротив, полуширина ионных пиков масс $m/e = 67$ и 135 растут, т. е. ионы мономеров и димеров изопренила формируются при ионизации осколков больших комплексов.

Сравним изменение зависимостей интенсивности мономеров $m/e = 67$ и 68 и димеров $m/e = 135$ и 136 от давления торможения (рис. 9). При малых P_0 интенсивность массы $m/e = 67$ постоянно больше сигнала на массе $m/e = 68$, как и в статических условиях (см. рис. 1). Однако начиная с $P_0 \sim 100$ кПа интенсивность молекулярного

² NIST Chemistry WebBook – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

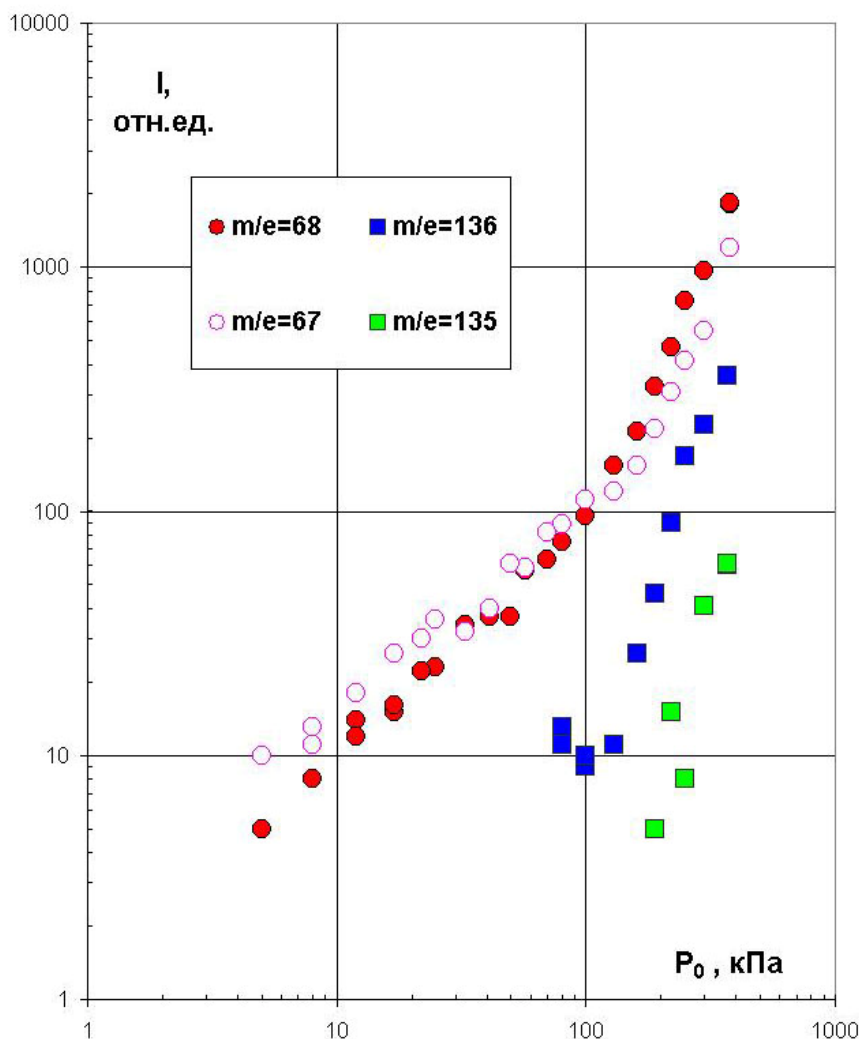


Рис. 9. Зависимости интенсивности мономеров ($m/e = 67, 68$) и димеров ($m/e = 135, 136$) от P_0 при разных концентрациях примеси

иона становится больше. При ионизации димера изопрена отрыв атома водорода гораздо труднее, в результате чего интенсивность иона димера $m/e = 136$ много выше, чем иона $m/e = 135$.

Смешанные комплексы изопрен-кислород

Как уже отмечалось, в смеси 1 малые бинарные комплексы кислород-изопрен не зарегистрированы во всем диапазоне изменения давления торможения. Предполагается, что причиной этого является образование в первую очередь кластеров изопрена, выделение тепла конденсации которого препятствует началу конденсации кислорода. Действительно, в масс-спектре данной смеси

димеры кислорода не обнаруживаются во всем изученном диапазоне давлений. При росте давления торможения столкновительный процесс в потоке продлевается вниз по потоку, что позволяет молекулам кислорода образовать «шубу» на изопреновых кластерах. Однако, по-видимому, такие кластеры при диссоциативной ионизации электронами детектора масс-спектрометра не разваливаются на сколько-нибудь значимое число смешанных кислород-изопреновых димеров.

Мы предположили, что снижение концентрации примесей позволит формироваться таким комплексам. В подтверждение этого в смесях 2 и 3 были зарегистрированы бинарные ионы, состоящие из основных фрагментов молекулярного изопрена с при-

соединенным атомарным и молекулярным кислородом. Из бинарных ионов наибольшую интенсивность имеет ион $C_4H_5O^+$, следующий по интенсивности – $C_3H_3O^+$, затем $C_5H_7O^+$ и $C_5H_8O^+$. Таким образом, каналы диссоциативной ионизации смешанных комплексов кислород-изопрен отличаются от ионизации малых кластеров изопрена. Обнаружено, что интенсивность бинарных ионов с атомарным кислородом выше, чем с молекулой кислорода. Например, интенсивность иона $C_5H_8O^+$ в 1,5–2 раза больше, чем иона $C_5H_8O_2^+$ (рис. 10). В обеих смесях смешанные комплексы появляются на ранней стадии конденсации: в смеси 2 при $P_0 \sim 100$ кПа, в смеси 3 при $P_0 \sim 160$ кПа. Полуширина импульсов всех зарегистрированных ионов смешанных комплексов равна «газодинамической» полуширине, т. е. они не являются осколками больших кластеров.

В смеси 2 смешанные ионы появляются практически одновременно с ионами димера изопрена, а в смеси 3 – даже раньше (см. рис. 9). Это доказывает, что регистрируемые смешанные ионы появляются при ионизации малых ван-дер-ваальсовых комплексов кислород-изопрен.

При одинаковом P_0 интенсивность смешанных ионов одного вида в смеси 2 более чем в 10 раз выше, чем в смеси 3. В смеси 3 конденсация начинается с формирования бинарных комплексов и протекает гораздо медленнее. Интенсивность молекулярного иона $C_5H_8O_2^+$ заметно меньше остальных смешанных комплексов.

Выводы

При свободном истечении газовых смесей гелий-кислород-изопрен при малой кон-

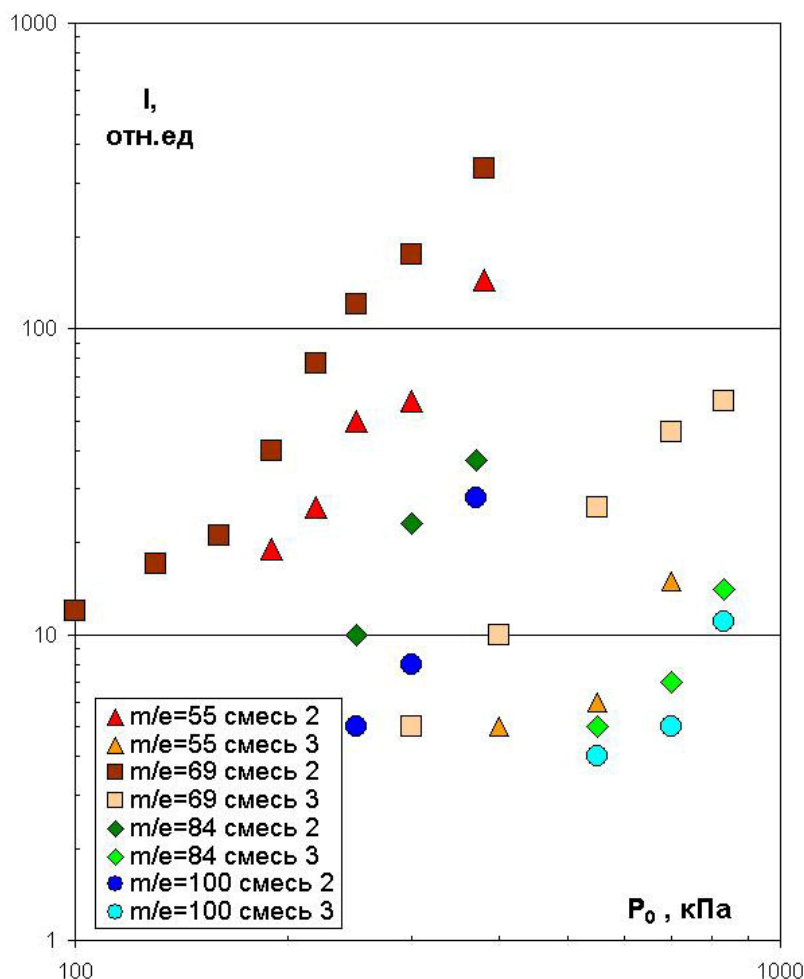


Рис. 10. Зависимости интенсивности смешанных кластеров от P_0 при разных концентрациях примеси

центрации изопрена формирование кластеров определяется в первую очередь нуклеацией изопрена. Гелий выступает в качестве газа-носителя, задавая динамику истечения и отводя теплоту конденсации. Конденсация кислорода протекает как на кластерах изопрена, так и самостоятельно.

В смеси 1 малые бинарные комплексы кислород-изопрен не образуются из-за интенсивной конденсации изопрена. Выделение в поток теплоты конденсации изопрена препятствует конденсации кислорода до тех пор, пока не будут исчерпаны возможности конденсации изопрена. Только после этого начинается массовая конденсация кислорода, прежде всего на кластерах изопрена, с формированием крупных смешанных комплексов и малых кластеров кислорода.

В смеси 2 снижение концентрации примесей приводит к задержке начала конденсации до более высоких значений давления P_0 . Нуклеация изопрена ограничена его малой локальной плотностью, что приводит к образованию малых смешанных комплексов кислород-изопрен преимущественно вида $(C_5H_8)_n - O_2$ ($n \geq 1$). Включение в конденсацию кислорода приводит к появлению чистых нуклеатов кислорода и к переходу течения в режим массовой конденсации.

В смеси 3 малая концентрация изопрена обуславливает начало нуклеации с формирования смешанных ван-дер-ваальсовых ассоциатов $C_5H_8 - O_2$. Рост числа и среднего размера таких комплексов приводит к развитию равноправной совместной конденсации кислорода и изопрена.

Диссоциативная ионизация изопрена в ван-дер-ваальсовых комплексах отличается от традиционной. Как известно, изопрен относится к классу диеновых углеводородов, которые легко полимеризуются. Возможно, при ионизации низкоэнергетичными электронами кластеров изопрена происходит реакция полимеризации с образованием новых высокомолекулярных углеводородных комплексов.

В малых бинарных комплексах кислород-изопрен, по-видимому, происходит перестройка энергетических связей. В результате ионизация таких комплексов с большой вероятностью приводит к их диссоциации с образованием преимущественно ионов радикалов с присоединенным атомом кислорода.

Список литературы

1. Blake A. J., McCoy D. G. The Pressure Dependence of the Herzberg Photoabsorption Continuum of Oxygen // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 1987. Vol. 38. P. 113–120.
2. Bernath P., Carleer M., Fally S. et al. The Wulf Bands of Oxygen // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 297. P. 293–299.
3. DeBoer G., Prince A. P., Yong M. A. Charge-Transfer Mediated Photochemistry in alkene- O_2 Complexes // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. No. 7. P. 3112–3120.
4. Parsons B. F., Chandler D. W., Skulte E. C. et al. Photodissociation Dynamics of ArNO Clusters // *J. Phys. Chem. A.* 2004. Vol. 108. No. 45. P. 9742–9749.
5. Baklanov A. V., Bogdanchikov G. A., Vidma K. V. et al. Cluster-Enhanced X- O_2 Photochemistry (X = CH_3I , C_3H_6 , C_6H_{12} , and Xe) // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126. P. 124316–124327.
6. Hagen O. F. Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows // *Surf. Sci.* 1981. Vol. 106. P. 101–116.
7. Seinfeld J. H., Pandis S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics*. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc. 2006. 1248 p.
8. Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж. и др. Универсальный малогабаритный вакуумный комплекс для газокинетических исследований // *ПТЭ*. 2000. № 5. С. 64–70.
9. Гартвич Г. Г., Дудников В. А., Зарвин А. Е. и др. Пространственно-временные характеристики сверхзвукового потока, формируемого с помощью импульсного электромагнитного клапана // *ПТЭ*. 1997. № 2. С. 134–136.
10. Saenger K. L. Pulsed Molecular Beams: A Lower Limit on Pulse Duration for Fully Developed Supersonic Expansions // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 57. P. 3844–3852.
11. Чекмарев С. Ф. Импульсные течения газа в сверхзвуковых соплах и струях. Новосибирск: Изд-во ИТ СО АН, 1990. 342 с.
12. Hagen O. F., Obert W. Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size and Test Gas // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. No. 5. P. 1793–1802.
13. Александров М. Л., Куснер Ю. С. Газодинамические молекулярные, ионные и кластеризованные пучки. Л.: Наука, 1989. 271 с.

14. *Buck U., Meyer H.* Electron Bombardment Fragmentation of Ar van der Waals Clusters by Scattering Analysis // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 84. No. 9. P. 4854–4861.
15. *Bastida A., Halberstadt N., Beswick J. A. et al.* Electron Impact Ionization of Small Argon Clusters // *Chem. Phys. Letters.* 1996. Vol. 249. No. 1. P. 1–6.
16. *Palopezhentsev S. A., Yarygin V. N., Zarvin A. E. et al.* The Gas Dynamics of Expanding Nozzle Flows with Condensation // *Proc. of 15th Int. Symposium on Rarefied Gas Dynamics / Ed. by V. Boffi. Univ. of Bologna, Italy, 1986. Vol. 2. P. 179–187.*
17. *Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж. и др.* Метод исследования кластерообразования в импульсной свободной струе // *ПТЭ.* 2005. № 6. С. 125–133.
18. *Farges J., de Feraudy M. F., Raoult B. et al.* Noncrystalline Structure of Argon Clusters. II. Multilayer Icosahedral Structure of Ar_N Clusters $50 < N < 750$ // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 84. No. 6. P. 3491–3501.
19. *Коробейщиков Н. Г., Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж.* Газодинамика импульсных сверхзвуковых недорасширенных струй: пространственно-временные характеристики // *ЖТФ.* 2004. Т. 74, вып. 8. С. 21–29.
20. *Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж., Коробейщиков Н. Г. и др.* Влияние малых добавок метана и моносилана на кластерообразование в импульсных сверхзвуковых потоках аргона // *ЖТФ.* 2005. Т. 75, вып. 11. С. 52–58.
21. *Vasile M. J., Stevie F. A.* Cluster Formation of a Seed Component in Rare Gas Free Jet Expansions // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 75. P. 2399–2405.
22. *Korobeishchikov N. G., Zarvin A. E., Madirbaev V. Zh. et al.* Condensation of Argon, Monosilane and Their Mixtures in a Pulse Free Jet // *Plasma Chem. and Plasma Proc.* 2005. Vol. 25. P. 319–349.

Материал поступил в редколлегию 04.10.2011

N. G. Korobeishchikov, A. E. Zarvin, V. V. Kalyada, V. Zh. Madirbaev

FORMATION OF MIXED SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OXYGEN-ISOPRENE IN PULSED SUPERSONIC JET

An experimental study of the formation of mixed van der Waals oxygen-isoprene complexes, generated in an expanding supersonic helium-oxygen-isoprene jet at various stagnation pressures and at diverse oxygen and isoprene concentrations, has been performed. The particularities of applying mass spectrometry to studying clustered isoprene streams in a pulsed mode have been discussed. The composition of small clusters generated in a free supersonic jet has been checked for dependencies upon the initial mixture composition and stagnation pressure. The mechanism of nucleation has been identified for different partial concentrations of impurities in the helium stream. The specific features of the dissociative ionization of van der Waals complexes, consisting of pure isoprene and mixed complexes, have been discussed. The conditions needed for the formation of binary oxygen-isoprene van der Waals complexes have been identified.

Keywords: supersonic jet, clusters, condensation, molecular beam, ionization, mass-spectrometry.