

Результаты протонирования аргона в сверхзвуковой струе

А.Е. Зарвин, В.В. Каляда, В.Э. Художитков
Новосибирск, Новосибирский государственный университет;
Новосибирск, НГУ, ул. Пирогова, 2
E-mail: zarvin@phys.nsu.ru

Выполнено исследование возможности формирования ионов протонированного аргона в сверхзвуковом кластированном потоке смеси аргона с водородом. Для регистрации использован метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в варианте ионизации газовой смеси непосредственно в струе с последующим транспортом образовавшихся ионов через молекулярно-пучковую систему на детектор масс-спектрометра. Кроме массовых пиков ArH^+ обнаружены также ионы Ar_2H^+ , Ar_3H^+ и $(ArH)_2^+$. Сопоставлены результаты, полученные в струе и в статических условиях. Высказаны предположения о роли конденсации при образовании ионов протонированных димеров и тримеров аргона.

The results of argon protonation in a supersonic jet. A.E.Zarvin, V.V.Kalyada, V.E.Khudozhnikov. The possibility of the protonated argon ions formation in a supersonic clustered flow of an argon-hydrogen mixture was studied. For registration, the method of molecular beam mass spectrometry was used in the variant of the gas mixture ionization directly in the jet with the subsequent transport of the formed ions through the molecular beam system to the mass spectrometer detector. In addition to mass peaks of ArH^+ , ions Ar_2H^+ , Ar_3H^+ , and $(ArH)_2^+$ were also detected. The results obtained in the jet and under static conditions are compared. Assumptions have been made about the conditions for the formation of ions of protonated argon dimers and trimers.

Введение

Аргон, как и другие инертные газы, обладает крайне низкой химической активностью. Тем не менее, были обнаружены некоторые соединения с их участием. Так, с середины прошлого века велись исследования молекулярных ионов инертных газов. Согласно [1-2], молекулярный ион ArH^+ , называемый также аргонием, образуется при взаимодействии иона аргона с молекулой водорода: $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$. Этот механизм был установлен в измерениях относительного выхода протонированного аргона при низкой энергии ионизирующих электронов и постоянной напряженности запирающего ионы поля. Ионно-молекулярные реакции такого рода, которые наблюдаются как вторичные реакции в масс-спектрометрах, описываются методами современной кинетической теории [2].

Протонированные молекулярные ионы редких газов являются сравнительно стабильными. Они могут образовываться в электрических разрядах [3]. В спектральных измерениях молекула ArH^+ была впервые обнаружена в 1982 году [4].

При введении положительно заряженных ионов в плотную среду инертного газа формируются ассоциаты, представляющие собой центральный ион с взаимодействующими с ним окружающими атомами. Основной моделью, описывающей процесс формирования таких комплексов, является предположение, что положительный заряд поляризует окружающие атомы и формирует некую "шубу" вокруг себя. Как показано в [3], при внедрении положительных зарядов H^+ в плотных газообразных средах инертных газов могут формироваться молекулярные ионы ArH^+ и Ar_2H^+ . Однако авторы отметили ограничения моделей, объясняющих возникновение зарядовых комплексов исключительно поляризационными силами. Сравнительно недавно ионы ArH^+ были обнаружены при исследованиях методом масс-спектрометрии состава молекулярных пучков смесей аргона с парами воды [5]. Нас заинтересовал вопрос о возможности образования ионов протонированного аргона в сверхзвуковых кластированных потоках смеси аргона с молекулярным водородом.

Эксперимент

Работа выполнена на газодинамическом комплексе Новосибирского государственного университета [6]. Измерения производились как традиционным методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (метод SEM), так и при ионизации газового потока непосредственно в струе хорошо сфокусированным электронным пучком с энергией электронов 10 кэВ. В этом варианте осуществлялся транспорт ионов через молекулярно-пучковую систему на квадрупольный масс-спектрометр HidenEpic 1000 (метод SIMS) [7].

Поскольку способ ионизации кластированных газовых потоков непосредственно в струе находится на стадии апробации, были выполнены предварительные методические измерения по проверке реальной разрешающей способности масс-спектрометра при использовании метода SIMS. Установлены пределы, в рамках которых масс-спектрометрия обеспечивает разрешающую способность не хуже 1 а.е.м., необходимую для достоверного определения соотношения между амплитудами пиков 40-й и 41-й масс.

Пример масс-спектра чистого аргона, зарегистрированного методом SIMS, приведен на рис. 1. Измерения в сверхзвуковом потоке производились за сверхзвуковым соплом, обеспечивающим развитую конденсацию с большим размером кластеров. Как показал опыт измерений авторов работы, метод SIMS обеспечивает эффективное измерение кластеров в динамическом диапазоне масс-спектрометра.

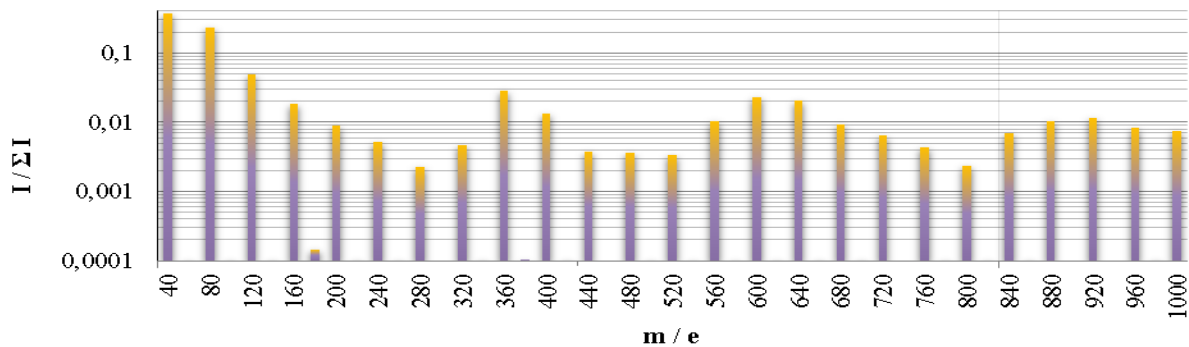


Рис. 1. Масс-спектр в струе чистого аргона. Метод SIMS. $P_0 = 70$ kPa.

В приведенном на рис. 1 режиме средний размер кластеров, оцененный по [8], составил $N = 34$. Ионизирующий поток высоковольтный электронный пучок находился на расстоянии около 30 мм от выходного сечения сопла, т.е. в условиях низкой температуры потока.

Для определения влияния конденсации на процесс формирования протонированного аргона результаты в сверхзвуковой струе сопоставлены с результатами, полученными при использовании того же метода диагностики (SIMS) в статических условиях, в зависимости от соотношения в разреженном фоновом газе концентраций аргона и молекулярного водорода.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведено сравнение масс-спектров, зарегистрированных при истечении смеси 90%Ar + 10%H₂ через сверхзвуковое сопло в вакуум, двумя способами, SEM и SIMS. Фиксировалась зависимость амплитуды массового пика $m/e = 41$ от параметров газового потока, и, соответственно, размеров и доли кластеров, в сравнении с амплитудой пика аргона, $m/e = 40$. В обоих вариантах измерений кроме пика иона Ar^+ ($m/e = 40$) большой интенсивности наблюдаются также пик двукратно ионизованного аргона Ar^{++} ($m/e = 20$), а также пик малой интенсивности димера аргона, Ar_2^+ ($m/e = 80$). Кроме того, в режиме SEM обнаруживаются интенсивные пики ионов паров воды, H_2O^+ , OH^+ и атомарного кислорода, O^+ ($m/e = 18, 17$ и 16 , соответственно) обусловленные наличием паров воды в камере детектора масс-спектрометра ввиду особенностей высоковакуумной откачки секции детектора молекулярно-пучковой системы. В масс-спектре присутствуют также небольшой пик иона водорода, H_2^+ ($m/e = 2$), а также незначительный пик молекулярного азота, N_2^+ ($m/e = 28$) (все в режиме SEM). Незначительная амплитуда пика молекулярного водорода в спектре методом SEM обусловлена особенностью формирования молекулярного пучка и масс-спектрометрии смеси тяжелого и

лёгкого компонентов струи [9]. Однако главное отличие между спектрами, зарегистрированными двумя режимами, состоит в наличии в режиме SIMS интенсивного пика $m/e = 41$, который авторы отождествляют с ионом ArH^+ .

Как было отмечено выше, особенностью режима SIMS является ионизация сверхзвуковой струи в области достаточно высокой плотности по сравнению с плотностью частиц в молекулярном пучке. Сформированные в струе ионы на пути от области ионизации (электронного пучка) до скиммера молекулярно-пучковой системы сталкиваются с нейтральными частицами струи, возможно, с фоновым газом, проникающим в струю из окружающего пространства, и за скиммером бесстолкновительно доставляются на детектор масс-спектрометра. Поэтому в режиме SIMS в сверхзвуковой струе реализуется возможность взаимодействия ионизованных частиц для реакции образования ионов ArH^+ .

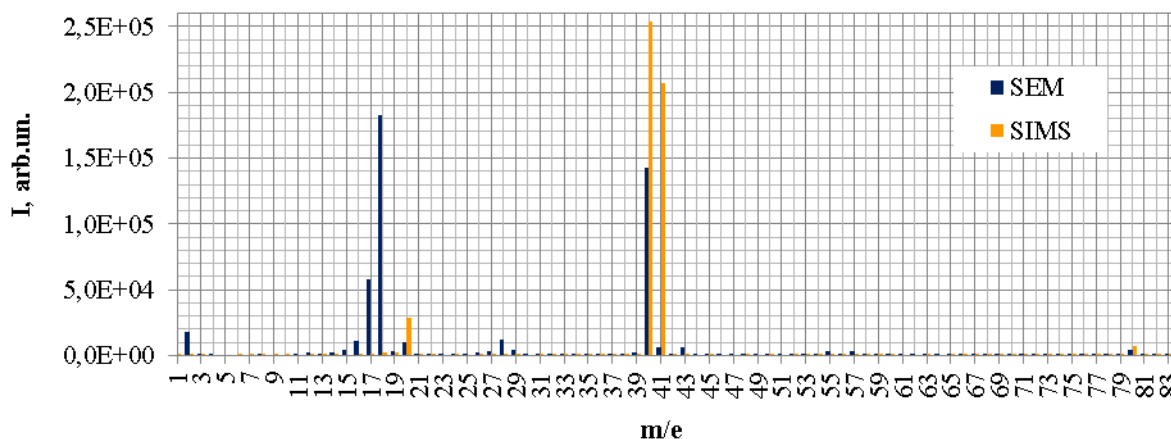


Рис. 2. Сравнение масс-спектров, полученных методами SEM и SIMS. Давление торможения $P_0 = 100$ кПа.

В отличие от SIMS, в режиме SEM при ионизации непосредственно в детекторе столкновения ионизованных частиц практически отсутствуют. Поэтому на $m/e = 41$, как и на $m/e = 27, 29, 43, 55, 57$ наблюдаются только традиционные для масс-спектрометрии следы осколков углеводородных молекул.

В режиме SIMS неожиданной оказалась высокая интенсивность пика ArH^+ при полном отсутствии в масс-спектре ионов водорода. Как показали дальнейшие эксперименты, выбранная система транспортировки ионов из струи на детектор масс-спектрометра в этом режиме не эффективна для ионов лёгких газов: водорода и гелия.

В работе при использовании метода SIMS проведены измерения соотношения интенсивностей пиков 40-й и 41-й масс в зависимости от давления торможения в камере сопла (соответственно, в зависимости от среднего размера кластеров), от состава смеси, т.е. соотношения между компонентами, аргоном и водородом. Выполнены также измерения при разных составах смеси в статических условиях, т.е. при наполнении камеры расширения до определенного давления исследуемым составом, от 100% Ag до 100% H_2 . Результаты в статических условиях сопоставлены с результатами в сверхзвуковом кластированном потоке. (метод SEM в этих условиях не может быть использован в принципе). Как и ожидалось, в статических условиях доля ионов протонированного аргона при том же соотношении концентраций компонентов смеси оказалась выше. Причиной, по-видимому, является большее число столкновений ионизованных частиц перед попаданием в скиммер и бесстолкновительным пролётом через молекулярно-пучковую систему на масс-спектрометрический детектор.

Пример соотношения ионов мономеров и малых кластеров аргона и аргона протонированного в зависимости от среднего размера кластеров, оцененного по [8] из данных по вариации давления торможения P_0 , приведен на рис. 3 (режим SIMS). Несмотря на довольно большой разброс экспериментальных данных, видно, что в кластированном сверхзвуковом потоке смеси формируются ионы не только ArH^+ , но и Ar_2H^+ и Ar_3H^+ , а также $(ArH)_2^+$. Можно

предположить, что в кластерах реализуется механизм, аналогичный описанному для плотной газовой среды [3].

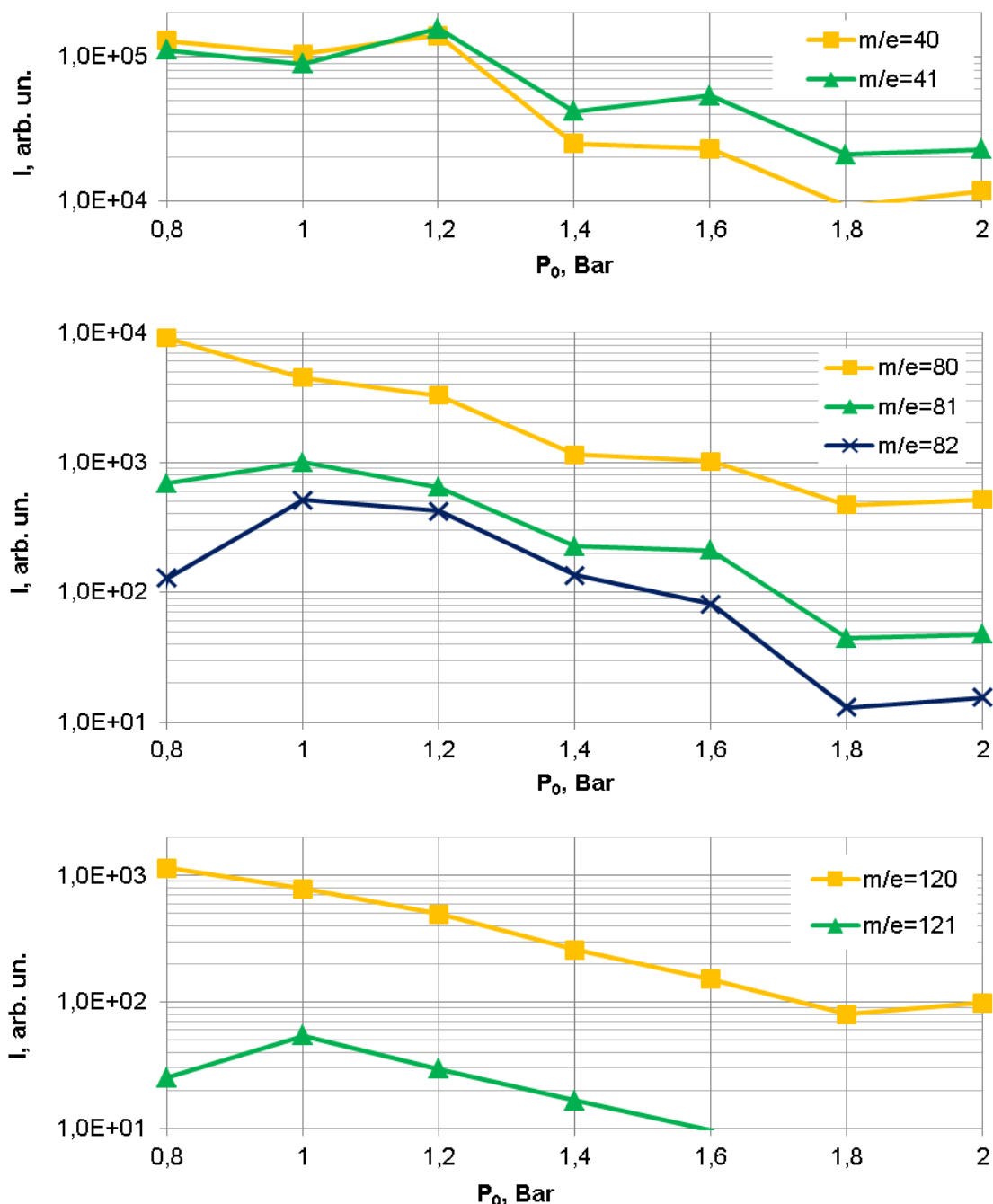


Рис. 3. Сравнение интенсивностей ионов протонированного аргона с аргоном в зависимости от давления торможения P_0 . Струя смеси 90%Ar + 10%H₂. Сверхзвуковое сопло.

Выводы

Исследована возможность формирования ионов протонированного аргона в сверхзвуковом потоке, а также в статических условиях в смесях аргона с водородом. Для диагностирования процесса использован метод ионизации смеси высоковольтным сфокусированным электронным пучком с последующим транспортом ионом с помощью молекулярно-пучковой системы на квадрупольный датчик масс-спектрометра с отключенным собственным ионизатором (метод SIMS). Показана эффективность использованного метода для инициации реакций образования протонированного аргона. Показано, что формирование ионов

ArH^+ более эффективно в выбранных статических режимах, чем в струе. В то же время в сверхзвуковом потоке обнаружены ионы Ar_2H^+ и Ar_3H^+ , а также, вследствие конденсации, ион $(\text{ArH})_2^+$.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Прикладная физика» НГУ при финансовой поддержке грантов Министерства образования и науки Российской Федерации 3.5918.2017/ITR и 3.5920.2017/ITR.

Литература

1. Stevenson D P and Schissler D O 1958 *J. Chem. Phys.* 29 282-94.
2. Gioumousis G and Stevenson DP 1958 *J. Chem. Phys.* 29 294-9.
3. Potapov S G, Sukhanov L.N. and Gusev G L 1989 *Russian J. Phys. Chem.* 63 865-76.
4. Brault J W and Davis S P 1982 *Physica Scripta* 25 268.
5. Hodorkovskii M A, Artamonova T O, Rakcheeva L P, Belyaeva A A, Shakhmin A L, Murashov S V, Timofeev N A, Mel'nikov A S, Dement'ev I A and Michael D 2009 *Tech. Phys. Rus. J. Appl. Phys.* 54(1) 1-6.
6. Zarvin A E, Kalyada V V, Madirbaev V Z, Korobeishchikov N G, Khodakov M D, Yaskin A S, Khudozhnikov V E and Gimelshein S F 2017 *IEEE Trans. Pl. Sci.* 45 819-27.
7. Chinenov S T, Zarvin A.E., Khudozhnikov V E, Kalyada V V and Yaskin A S 2018 *IOP Conf. Series: J. Phys.* 1105 012113.
8. Hagen O F 1992 *Rev. Sci. Instr.* 63 2374-9.
9. Zarvin A E, Kalyada V V and Khudozhnikov V E 2017 *Thermophys. Aeromech.* 24 671-81.