

Generation of $(\text{Ar}_n\text{H}_m)^+$ Complexes in a Clustered Flow of an Argon-Hydrogen Mixture Activated by an Electron Beam

V. E. Khudozhitkov, A. E. Zarvin, V. V. Kalyada

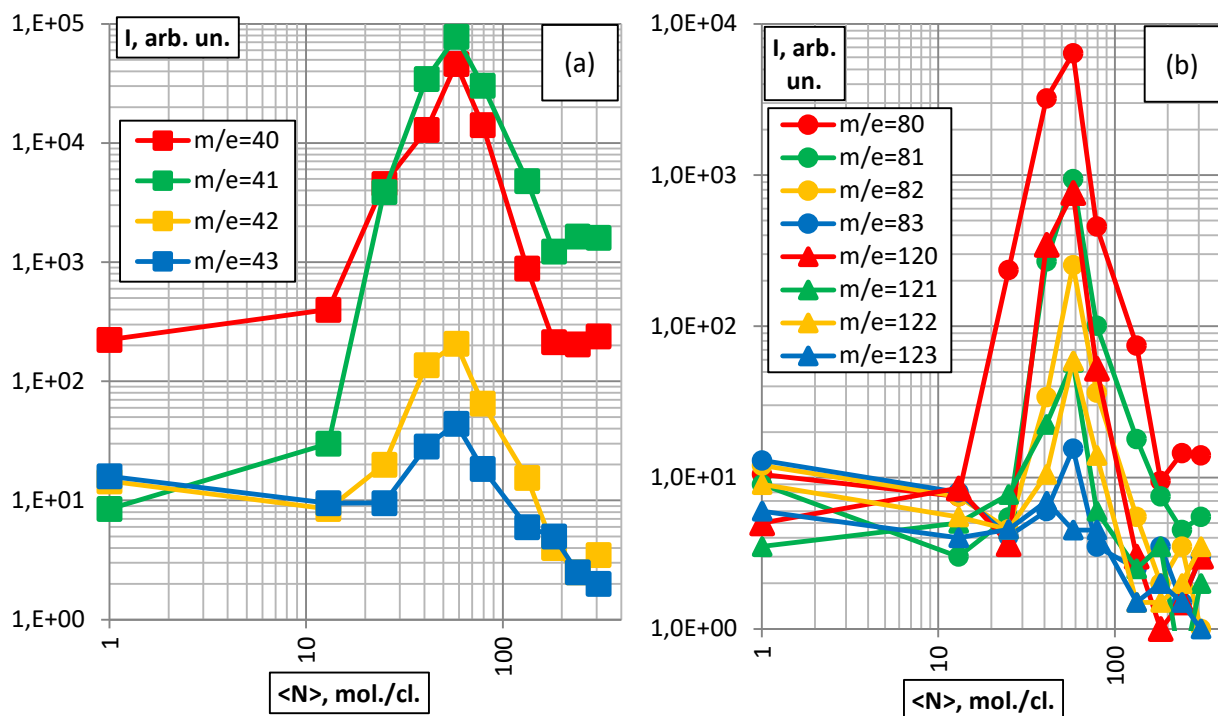
Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

v.khudozhitkov@g.nsu.ru

Abstract

Recently, great interest in the analysis of the electronic states of the ArH^+ ion has been shown in some scientific studies, in which there are significant discrepancies between the available experimental measurements and theoretical results. The most efficient production of protonated argon is achieved by electron ionization the supersonic flows of argon and hydrogen mixtures. In this paper, the clustering influence on the formation of protonated monomers and small argon clusters is considered. Two variants of ionization of supersonic fluxes were used: by a high-voltage electron beam directly in the jet during ion registration by transport to the mass spectrometer of a molecular beam system (HVEB method) and during ionization of a molecular beam isolated from a supersonic stream directly in the mass spectrometer detector (EBMS method). The effect of stagnation pressure and the average size of clusters in a gas stream on the formation of ions of argon-hydrogen compounds have been studied. The parameters of the most effective ions formation of such compounds in the considered range of gas dynamic parameters are determined. Suggestions about the mechanism of formation of ions of the type $(\text{Ar}_n\text{H}_m)^+$ are considered in a clustered stream.

Keywords: cluster, argon-hydrogen mixture, ionization, electron beam, mass-spectrometry



УДК 538.9

Генерация комплексов $(Ar_nH_m)^+$ в кластированном потоке аргоноводородной смеси, активированной электронным пучком

В. Э. Художитков, А. Е. Зарвин, В. В. Каляда

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

v.khudozhitkov@g.nsu.ru

Аннотация

В последнее время в научных исследованиях большой интерес проявляется к анализу электронных состояний иона ArH^+ , в которых существуют значительные расхождения между доступными экспериментальными измерениями и теоретическими результатами. Наиболее эффективное получение протонированного аргона достигается при электронной ионизации сверхзвуковых потоков смесей аргона и водорода. В настоящей работе рассмотрено влияние кластерообразования на процесс формирования протонированных мономеров и малых кластеров аргона. Используются два варианта ионизации сверхзвуковых потоков: непосредственно в струе высоковольтным электронным пучком при регистрации ионов путем транспорта на масс-спектрометр молекулярно-пучковой системы (метод ВВЭП) и при ионизации молекулярного пучка, выделенного из сверхзвукового потока непосредственно в детекторе масс-спектрометра (метод ЭПМС). Исследовано влияние давления торможения и среднего размера кластеров в газовом потоке на процесс формирования ионов соединений аргон-водород. Определены параметры, при которых наблюдается наиболее эффективное формирование ионов таких соединений в рассматриваемом диапазоне газодинамических параметров. Рассмотрены предположения о механизме формирования ионов вида $(Ar_nH_m)^+$ в кластированном потоке.

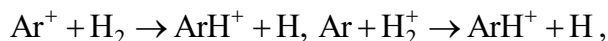
Ключевые слова: кластеры, смесь аргон-водород, ионизация, электронный пучок, масс-спектрометрия

1. Введение

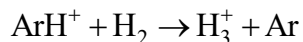
Известно, что аргон, как и другие инертные газы, обладает крайне низкой химической активностью ввиду полностью заполненной внешней электронной оболочки. Тем не менее, ранее были обнаружены некоторые соединения с его участием. Группой исследователей [1] в 2000 году в эксперименте было получено устойчивое соединение фторгидрида аргона $HArF$, стабильное при температурах ниже 27 К. Немного ранее был получен фторид аргона – временный комплекс, который в возбужденном энергетическом состоянии распадается на Ar и F с излучением кванта энергии на длине волны 193 нм. На основе иона ArF (а также KrF) созданы эксимерные лазеры, получившие ряд практических применений [2–5].

Еще одним примером обнаруженного соединения с участием аргона является молекулярный ион ArH^+ , называемый также аргонием. Этот ион был обнаружен в 1982 году в спектральных измерениях в космосе с помощью телескопа *Herschel* [6–7]. Известно использование аргония для обработки поверхностей, при плазменном напылении в авиационной, газовой турбинах, автомобилестроении [8], а также для контроля поверхностных свойств полимеров [9].

Молекулярный ион ArH^+ образуется в определенных условиях при взаимодействии аргона и водорода [10]. Формирование ArH^+ может осуществляться в результате реакций



что было теоретически и экспериментально установлено в работах [8–12]. Обратная реакция деструкции ArH^+ происходит в основном за счет переноса протона к молекулярным частицам, в частности к H_2



Экспериментально генерация ионов ArH^+ , $ArOH^+$, ArH_2O^+ , $Ar_2(H_2O)^+$, $Ar_2(H_2O)H^+$, Ar_2H^+ была обнаружена при исследованиях методом масс-спектрометрии состава молекулярных пучков смесей аргона с парами воды [13]. Эти ионы были зафиксированы в условиях кластерообразования в импульсном сверхзвуковом потоке при ионизации в квадрупольном масс-спектрометре смешанных кластеров $Ar_n(H_2O)_m$.

Несмотря на интерес к формированию и свойствам ионов ArH^+ , известно сравнительно немного экспериментальных и теоретических работ по этому направлению [14–16]. В настоящей работе представлено исследование процесса образования комплексов $(Ar_nH_m)^+$ (где n, m – целые числа) в низкотемпературных сверхзвуковых потоках смесей аргона с водородом и определение роли кластеров в этих процессах. Теоретически возможность формирования ионов вида Ar_nH^+ и $Ar_nH_2^+$ рассмотрена в работе [17]. Целью данной работы является получение соединений вида аргон-водород $(Ar_nH_m)^+$ в результате ионизации сверхзвукового газового потока в условиях кластеризации.

2. Экспериментальная установка и методика эксперимента

2.1. Описание экспериментальной установки

Исследование выполнено на газодинамическом комплексе ЛЭМПУС-2 Новосибирского государственного университета. Подробная схема и описание экспериментальной установки приведены в [18]. Установка обеспечена системой высоковакуумной откачки, состоящей из турбомолекулярных, криогенных гелиевых и сорбционных насосов, которая позволяет поддерживать давление в откачиваемых объемах в условиях непрерывного истечения газа: внутри камеры расширения – до 0.2 Па, в электронной пушке – до 10^{-3} Па, а в секциях молекулярно-пучковой системы, послескиммерной и детекторной, до 10^{-4} и 10^{-6} Па, соответственно.

Для изучения процессов конденсации использовалась традиционная схема молекулярно-пучковой диагностики [19]. Скиммер молекулярно-пучковой системы с диаметром входного сечения $d_s = 0.49$ мм обеспечивал достаточно широкий диапазон расстояний сопло – скиммер, при которых можно было пренебречь как наружным, так и внутренним скиммерным взаимодействием [20].

В качестве детектора использовался квадрупольный масс-спектрометр Hiden Analytical EPIC 1000 с электронной ионизацией и динамическим диапазоном $2 \div 1000$ а.е.м. Диапазон чувствительности масс-спектрометра составлял около 7 порядков по амплитуде сигнала.

Для исследования использовалась заранее подготовленная в баллоне смесь аргона и молекулярного водорода в соотношении 90 % Ar и 10 % H_2 . Смесь готовилась в специальном устройстве – смесителе. Состав смеси контролировался по соотношению давлений, измеряемых мановакууметром CPS с погрешностью 1 %. Для подготовки смеси использовались особо чистые газы (от 5.9 до 5.98).

2.2. Схема эксперимента. Описание использованных диагностических методик

Отличием примененного метода генерации ионов ArH^+ от методов, задействованных другими исследователями, является использование непрерывного кластированного газового

потока. Принципиальная схема диагностики приведена на рис. 1. Сверхзвуковая струя смеси газов (1) формировалась при адиабатическом расширении из источника – форкамеры (2) с высокими параметрами давления торможения, из сопла в область глубокого разрежения в окружающем остаточном газе камеры расширения (3). В работе использовалось сверхзвуковое сопло с диаметром критического сечения $d_* = 0.17$ мм, выходного среза $d_a = 2.2$ мм и с геометрическим числом Маха на выходном срезе сопла $M_a = 13.8$, выбранное в результате ранее проведенных испытаний, показавших возможность формирования, согласно оценкам, широкого диапазона размеров кластеров.

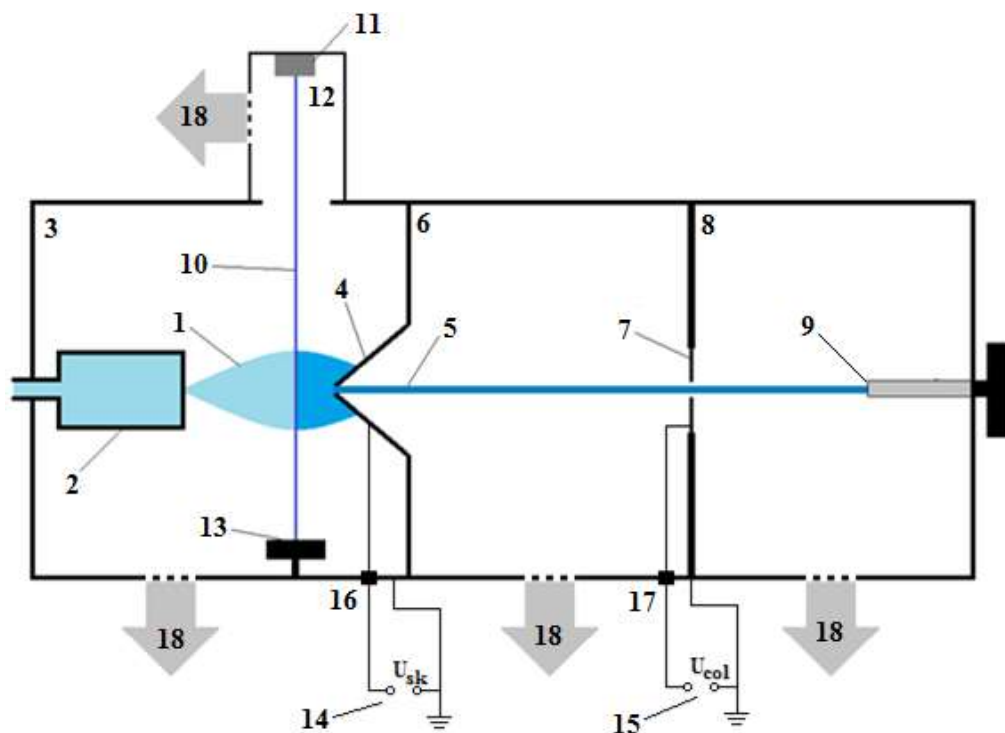


Рис. 1. Принципиальная схема диагностики методами ЭПМС и ВВЭП на установке ЛЭМПУС-2: 1 – газовая струя; 2 – форкамера с соплом; 3 – камера расширения; 4 – скиммер под напряжением U_{sk} ; 5 – молекулярный пучок; 6 – послескиммерная секция; 7 – коллиматор под напряжением U_{col} ; 8 – детекторная секция; 9 – квадрупольный масс-спектрометр Hiden EPC 1000; 10 – электронный пучок; 11 – источник электронов; 12 – секция электронного пучка; 13 – коллектор электронов; 14, 15 – источник напряжения; 16, 17 – электрические вводы; 18 – вакуумные насосы

Далее скиммером (4) из газового потока выделялся молекулярный пучок (5). Проходя через послескиммерную секцию (6), коллимирующую диафрагму (7) диаметром $d_{col} = 1.75$ мм и детекторную секцию (8), частицы пучка достигали входной диафрагмы квадрупольного масс-спектрометра (9). В традиционном варианте диагностики газового потока с помощью электронно-пучковой масс-спектрометрии (вариант ЭПМС) ионизация молекулярного пучка осуществлялась собственным ионизационным блоком квадрупольного масс-спектрометра с энергией электронов 70 эВ.

Помимо традиционного детектирования в работе использована схема с ионизацией газового потока внешним высоковольтным электронным пучком (10) (вариант ВВЭП), инициируемым из источника (11) с собственным вакуумным блоком (12). В этом случае ионизация газа осуществлялась в сверхзвуковом потоке перед скиммером. Энергия и ток электронов составляли $U_e = 10$ кэВ и $I_e = 30$ мА, соответственно, и могли варьироваться в соответствии с требованиями эксперимента. Электронный пучок гасился на размещенном внизу камеры расширения коллекторе электронов (13). Образующиеся ионы транспортировались через секции молекулярно-пучковой системы на детектор масс-спектрометра с выключенным собственным иониза-

тором. В этом случае скиммер и коллиматор электроизолировались и подключались к источникам напряжения (14), (15) через электрические вводы (16) и (17). Откачка установки осуществлялась с помощью дифференциальной системы вакуумных насосов (18).

Использование ВВЭП обладает рядом достоинств, наиболее важных при изучении кластированных сверхзвуковых струй. В этом варианте область локальной ионизации газового потока может быть обеспечена практически в любой зоне струи, что непозволительно в режимах ЭПМС, поскольку для минимизации влияния скиммерного взаимодействия приходится обеспечивать большое расстояние между соплом и скиммером (проблемы скиммирования обсуждены ниже). В результате осуществляется вариация времени между ионизацией и детектированием ионных компонентов потока. Последний факт дает уникальную возможность анализа процесса столкновений и обмена энергией между ионизованными и нейтральными частицами в условиях варьирования в широких пределах плотности нейтрального газа (частоты столкновений). Обеспечивается также возможность сравнения масс-спектров, получаемых в двух вариантах ионизации потока, оценки условий, в которых целесообразно использовать тот или иной метод.

3. Результаты и обсуждение

Эксперименты в традиционной схеме масс-спектрометрии (режиме ЭПМС) проведены для давлений торможения 100, 200 и 300 кПа. График полученных масс-спектров, нормированных на суммарную интенсивность регистрируемых сигналов, представлен на рис. 2. Диапазон масс-спектров разбит на два участка, от 1 до 70 и от 70 до 140 а.е.м, причем на втором участке шкала ординат приведена с более чем на порядок высокой чувствительностью. На каждой из частей приведены вкладыши отдельных участков масс-спектра с более высокой чувствительностью.

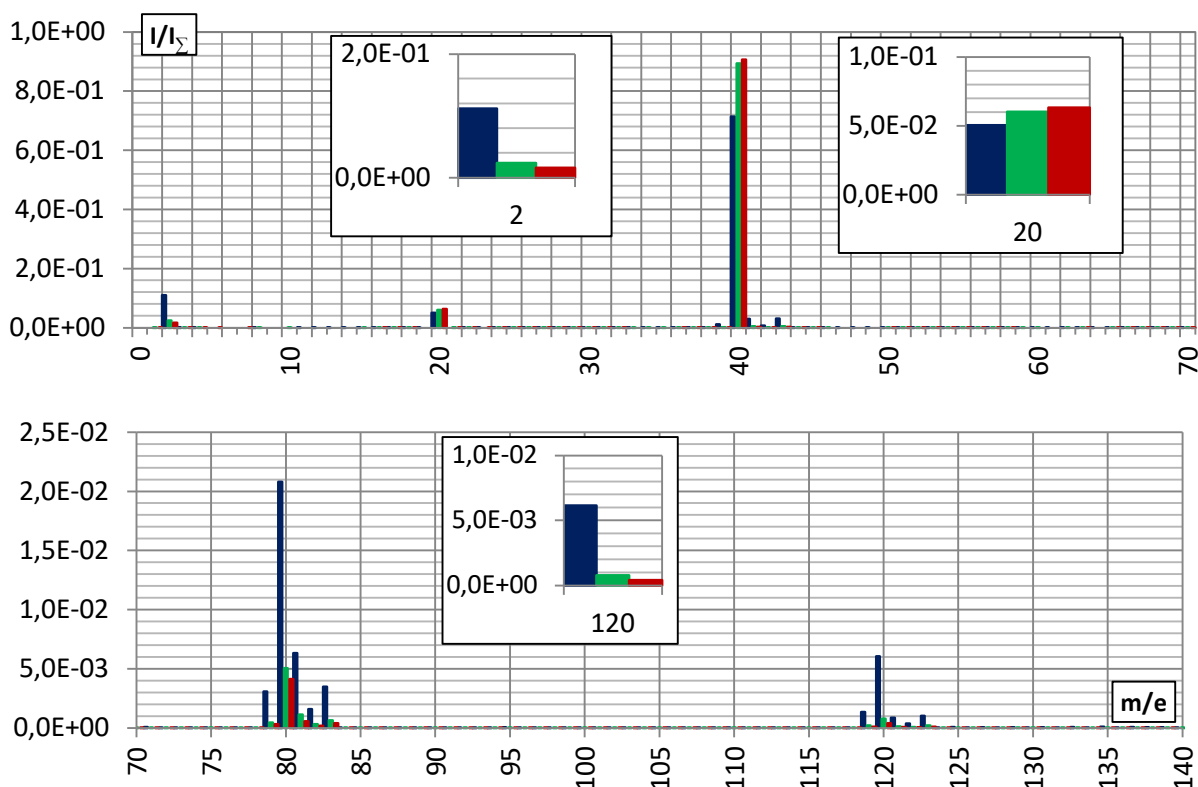


Рис. 2. Масс-спектры сверхзвукового потока газовой смеси аргон-водород, нормированные на суммарную интенсивность регистрируемых сигналов, для давлений торможения 100 кПа (синий), 200 кПа (зелёный) и 300 кПа (красный). Масс-спектры зарегистрированы при ионизации газового потока методом ЭПМС

При увеличении давления торможения наблюдается рост относительной интенсивности пиков мономеров Ar^+ и Ar^{++} , а также падение сигналов димеров (Ar_2^+) и тримеров (Ar_3^+) аргона. Рост интенсивности мономеров и двукратно ионизованных мономеров аргона обусловлен увеличением плотности потока при повышении давления торможения, однако не пропорционален ему вследствие изменения условий конденсации. Как и следовало ожидать, соотношение интенсивностей сигналов двукратно ионизованных мономеров и ионов мономеров практически не изменяется при росте давления торможения и составляет $I_{m/e=40}/I_{m/e=20} \approx 15$.

Как известно, кластеры большого размера в результате электронной ионизации преимущественно распадаются на мономеры и крупные осколки [21]. Поэтому снижение регистрируемой доли димеров и тримеров аргона объясняется ростом среднего размера кластеров в потоке и, как следствие, уменьшением образования ионов малых кластеров. Обращает на себя внимание также падение с ростом давления торможения амплитуды водородного сигнала, тогда как при минимальном $P_0 = 100$ кПа суммарное соотношение пиков водорода и аргона в масс-спектре примерно соответствует исходной смеси. Отсутствие пропорциональной зависимости интенсивности мономеров аргона и падения интенсивности водорода в приведенных режимах, по-видимому, является следствием интенсификации процесса кластерообразования при росте давления торможения с сопутствующим рядом газодинамических процессов при формировании молекулярного пучка [22–30].

Изменение интенсивности пиков масс, которые можно предположительно отнести к результатам протонирования аргона, более подробно рассмотрено на рис. 3, где на отдельных выбранных участках масс-спектра приведены амплитуды масс $41 \div 43$, $81 \div 83$ и $121 \div 123$. При росте давления торможения наблюдается падение интенсивности пиков, наиболее значительное при изменении P_0 между 100 и 200 кПа. Приведенные на рис. 3 пики можно соотносить с соответствующими ионами соединений вида $(\text{Ar}_n\text{H}_m)^+$ ($n = 1 \div 3$; $m = 1 \div 3$). Однако соотношение между протонированными массовыми пиками в представленном на рис. 3 виде не удается систематизировать. Поскольку эти массовые пики совпадают с некоторыми хорошо известными углеводородными радикалами, возникает вопрос о возможном влиянии не удаленного полностью фонового давления остаточного газа в секциях молекулярно-пучковой системы, состоящего, как хорошо известно экспериментаторам, в том числе из элементов углеводородного ряда. Следует подчеркнуть, что амплитуды рассматриваемых ионов вида $(\text{Ar}_n\text{H}_m)^+$ еще на $\sim 1 \div 2$ порядка меньше, чем интенсивности соответствующих кластеров Ar_n^+ , т.е. действительно близки к амплитудам фонового масс-спектра.

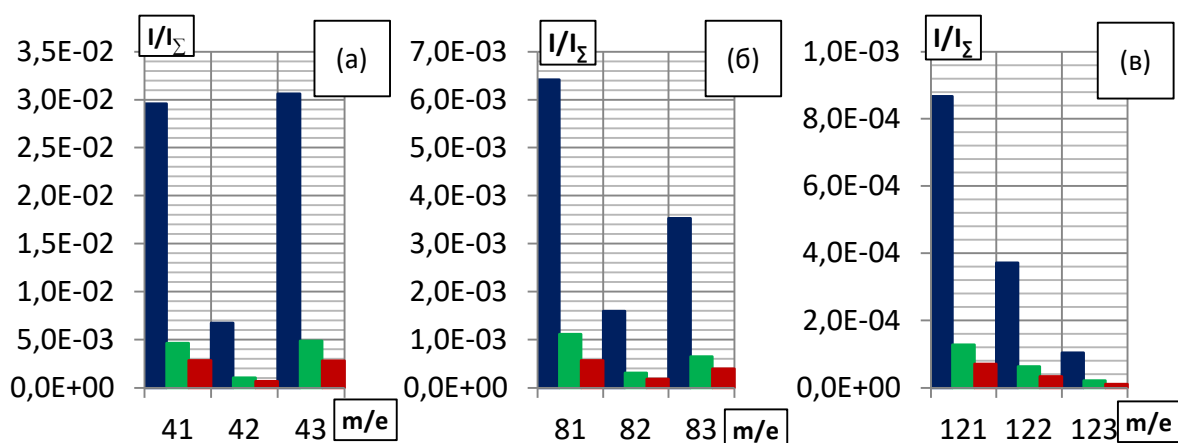


Рис. 3. Фрагменты масс-спектра сверхзвукового потока газовой смеси аргон-водород, нормированного на суммарную интенсивность регистрируемых сигналов, для давлений торможения 100 кПа (синий), 200 кПа (зелёный) и 300 кПа (красный). Масс-спектры зарегистрированы при ионизации газового потока методом ЭПМС

Спектр представляющего интерес диапазона масс, зарегистрированный в остаточном фоновом газе при перекрытой подаче аргон-водородной смеси и отсеченной камере расширения приведен на рис. 4. Из сравнения графиков видно, что предполагаемые пики протонированных частиц сопоставимы по амплитуде с остаточным углеводородным фоном.

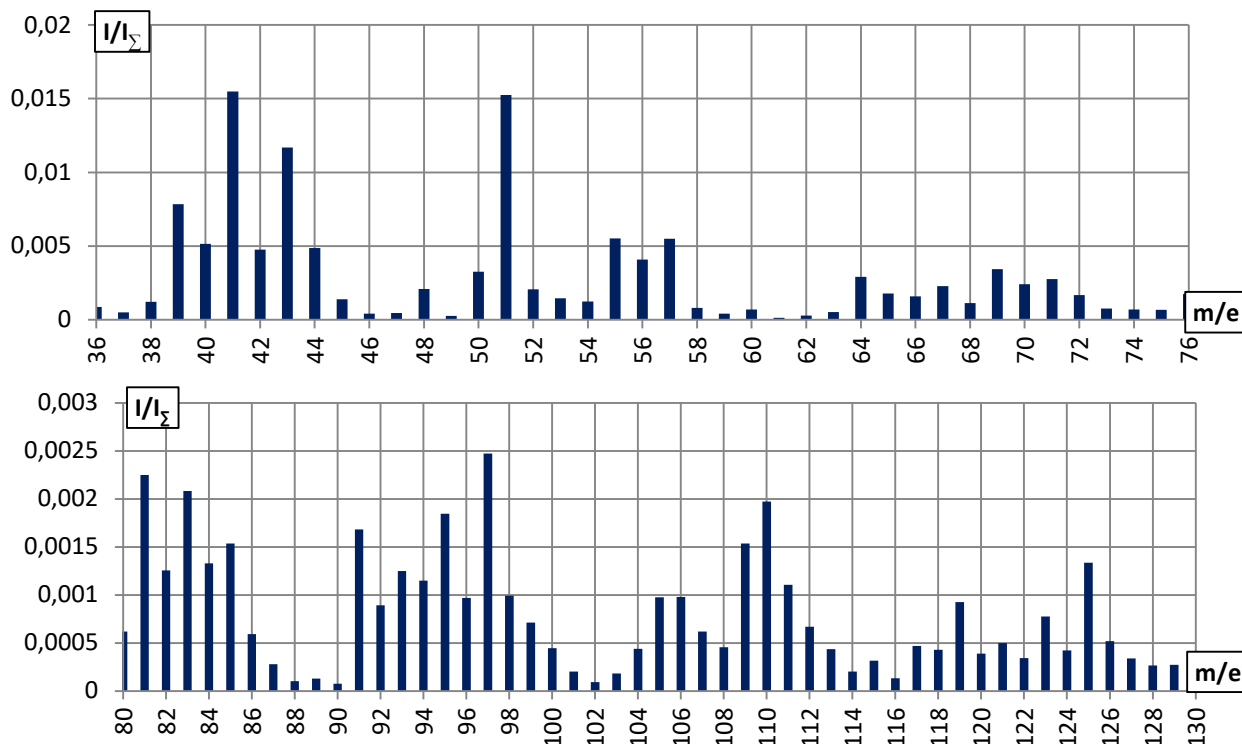


Рис. 4. Нормированный на суммарный сигнал масс-спектр фона в молекулярно-пучковой системе (послескиммерной и детекторной секциях), изолированной от камеры расширения

Для учета вклада фоновых компонентов в масс-спектр, приведенный на рис. 3, интересные массовые пики в фоновом спектре были аккуратно соотнесены с пиками масс фонового спектра путем привязки амплитуд массовых пиков обоих масс-спектров на $m/e = 39, 79, 119$, не относящихся к анализируемому процессу протонирования. Полученные результаты приведены на рис. 5.

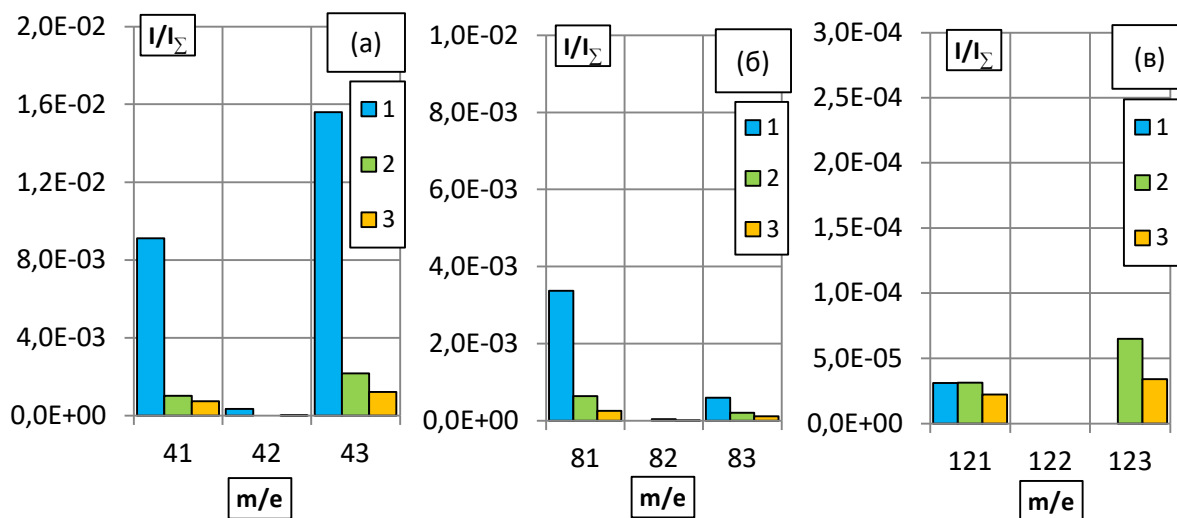


Рис. 5. Масс-спектры смеси аргон-водород с вычетом фона (1, 2, 3) при нормировке на суммарную интенсивность. Давления торможения: 1 – 100 кПа; 2 – 200 кПа; 3 – 300 кПа. Метод ионизации ЭПМС

Погрешность измерений амплитуд массовых пиков составляет не менее 15 %. К сожалению, амплитуды пиков масс протонированных частиц сопоставимы с амплитудами соответствующих пиков остаточного фона. Поэтому вычитание фоновых амплитуд определяет высокую погрешность идентификации пиков протонированного аргона и запредельную – для пиков кластерных масс. На приведенных на рис. 5, (а)–(в) массовых пиках после вычитания фона относительно достоверными являются только амплитуды масс $m/e = 41, 43$ и 81 причем только при давлении $P_0 = 100$ кПа.

Авторы затруднились объяснить аномально высокую амплитуду ионного пика на $m/e = 43$. Предположение о наличии ионизованных частиц H_3^+ , в дальнейшем образующих комплекс ArH_3^+ , кажется весьма спорным. Основываясь на выводах работ [8, 12–13] можно предположить, что формирование данных ионов является результатом электрон-стимулированного развала смешанных кластеров аргон-водород, формируемых при сверхзвуковом истечении газовой смеси в разреженное пространство, поскольку при ионизации методом ЭПМС для иных вариантов образования ионов $(Ar_nH_m)^+$ в детекторе масс-спектрометра недостаточно столкновений. Отметим, что при росте давления торможения и, как следствие, среднего размера кластеров интенсивность пиков ионов $(Ar_nH_m)^+$ падает. По-видимому, развал смешанных кластеров при увеличении их среднего размера происходит преимущественно на крупные осколки аналогично кластерам чистого аргона. Другое объяснение полученных результатов может быть связано с механизмом формирования смешанных кластеров в условиях малой примеси водорода в смеси с аргоном, предложенным нами в [31] для объяснения процессов в смеси аргон – метан. Несмотря на существенно меньшую эффективность конденсации водорода по сравнению с метаном, можно предположить, что механизм налипания аргонной шубы на кластерные зародыши определенного размера (процесс коагуляции) может быть схожим. Вследствие этого, при росте среднего размера кластеров в потоке, в режимах ЭПМС ионов протонированного аргона может становиться меньше. Впрочем, проверка такого механизма требует более детального экспериментального исследования.

Исходя из наблюдаемой на рис. 2, 3 и 5 картины можно сделать вывод, что ионизация кластеров методом ЭПМС не является оптимальным вариантом для получения и исследования процессов формирования ионов $(Ar_nH_m)^+$.

Изучение масс-спектров сверхзвукового кластированного потока смеси аргон-водород было продолжено при ионизации струи методом ВВЭП. Измерения выполнены в более широком диапазоне давлений торможения, прежде всего – в диапазоне малых P_0 , от 20 до 200 кПа. Расстояние сопло-скиммер выбиралось с целью минимизации влияния скиммерного взаимодействия на кластированный газовый поток и составило 45 мм. Измерения проводились на фиксированном расстоянии между соплом, хорошо сфокусированным электронным пучком и скиммером, при этом расстояние между электронным пучком и скиммером составило 10 мм. Таким образом, ионизация потока производилась на расстоянии $x/d_* > 200$, т.е. в условиях завершившегося процесса зародышеобразования кластеров и возможного присутствия процессов коагуляции и коалесценции.

Примеры зарегистрированных масс-спектров при выбранных из массива данных давлениях торможения 20, 80, 140 и 200 кПа приведены на рис. 6. Во вкладках к рисунку приведены участки масс-спектра в логарифмическом масштабе по ординате для лучшего представления зависимостей. За исключением особенностей при давлении 20 кПа, интенсивность пиков соединений $(Ar_nH_m)^+$ при увеличении давления торможения падает. Аналогичным образом изменяется зависимость от давления пиков мономеров и димеров аргона. Очевидное влияние на изменения наблюдаемой зависимости оказывает процесс конденсации. Для определения среднего размера кластеров в проведенных измерениях была использована эмпирическая модель Хагены [32]. Результаты оценок приведены в Табл. 1.

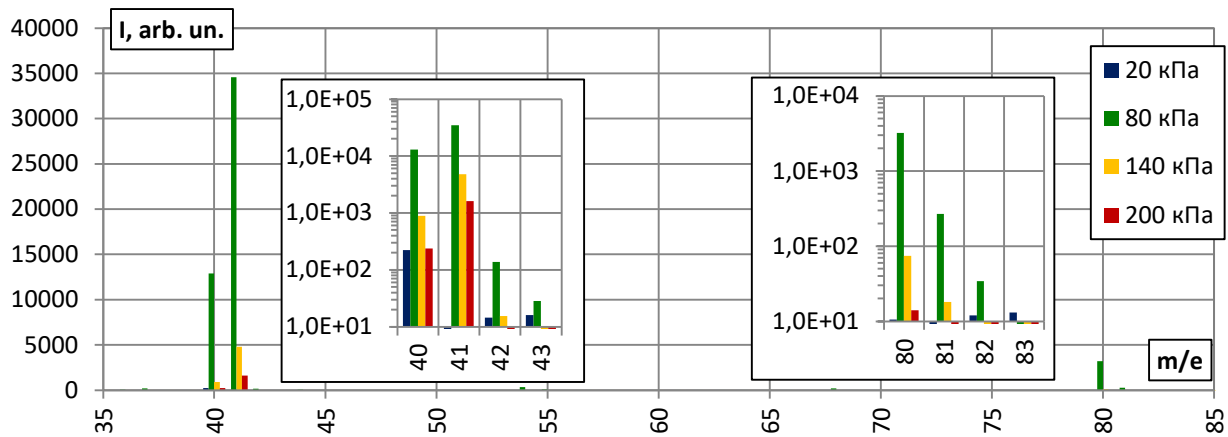


Рис. 6. Масс-спектры газового потока смеси аргон-водород (90% ÷ 10%), ионизированного методом ВВЭП в зависимости от давления торможения

Таблица 1

Параметр Хагены и средний размер кластеров, рассчитанные согласно эмпирической модели Хагены [32], в потоке аргона, истекающего из сверхзвукового сопла 0.17–8.2–2.4 для различных давлений торможения P_0

P_0 , кПа	Γ^*	$\langle N \rangle$
20	258	–
40	517	13
60	775	25
80	1034	41
100	1292	58
120	1550	79
140	1809	133
160	2067	182
180	2325	240
200	2584	307

На рис. 7 построены зависимости амплитуд пиков масс ионов 40 ÷ 43, 80 ÷ 83 и 120 ÷ 123 от среднего размера кластеров. Обнаруживаются очевидные максимумы зависимостей для всех массовых пиков при среднем размере кластеров $\langle N \rangle \sim 60$. Это интересный и важный результат. Роль кластеров сравнительно небольшого размера в процессах энергообмена при возбуждении и ионизации частиц сверхзвукового потока электронами отмечалась нами и ранее [33]. По-видимому, при малых значениях числа $\langle N \rangle$ в наблюдаемом процессе важную роль играет рост интенсивности всех частиц, в том числе кластерных, при повышении плотности в потоке: этот процесс является определяющим на начальной стадии роста размеров кластеров. Однако при достижении кластерами определенного размера (в нашем случае – порядка 60 частиц в кластере), деструкция кластеров на крупные осколки приводит к потере регистрируемых амплитуд мономеров и малых кластеров. Подобный эффект наблюдался ранее при масс-спектрометрии конденсирующихся потоков [31, 34]. Настоящие измерения интересны прежде всего тем, что ионизация частиц потока происходит не в молекулярном пучке, где различие в скоростном отношении мономеров, малых и больших кластеров, прямо пропорциональное корню квадратному из массы частиц, существенно влияет на состав частиц, достигающих

входной апертуры детектора (масс-спектрометра). С известной осторожностью можно предположить, что транспорт ионизованных в струе частиц с помощью электрических полей скиммера и коллиматора не подвержен подобной селекции и отражает реальную деструкцию кластеров при электронном ударе. В дальнейшем, при продолжении работ по проекту, мы нацелены на более тщательное изучение инвазивности процесса транспорта ионов на детектор масс-спектрометра.

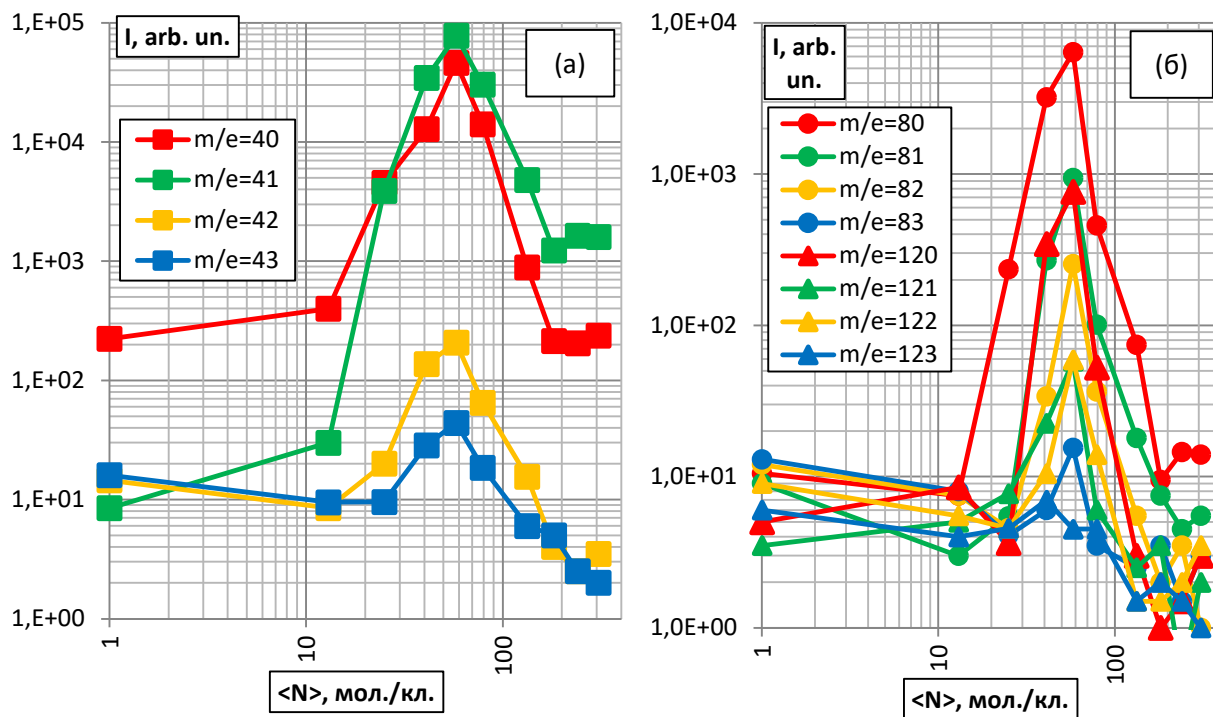


Рис. 7. Интенсивность ионов: (а) $m/e=40 - \text{Ar}^+$, $m/e=41 - (\text{ArH})^+$, $m/e=42 - (\text{ArH}_2)^+$, $m/e=43 - (\text{ArH}_3)^+$; (б) $m/e=80 - \text{Ar}_2^+$, $m/e=81 - (\text{Ar}_2\text{H})^+$, $m/e=82 - (\text{ArH})_2^+$, $m/e=83 - (\text{Ar}_2\text{H}_3)^+$, $m/e=120 - \text{Ar}_3^+$, $m/e=121 - (\text{Ar}_3\text{H})^+$, $m/e=122 - (\text{Ar}_3\text{H}_2)^+$, $m/e=123 - (\text{ArH})_3^+$ в зависимости от среднего размера кластеров $\langle N \rangle$. Газовая смесь 90%Ar+10%H₂. Метод измерений – ВВЭП

Однако наиболее интересной и важной является зависимость протонированных частиц от среднего размера кластеров. Максимум амплитуд протонированных частиц оказался примерно при том же среднем размере кластеров, а изменение зависимостей этих частиц от среднего размера имеет тот же характер. Данный факт свидетельствует о наличии смешанных кластеров уже на начальной стадии конденсации, несмотря на очень слабую способность молекулярного водорода к кластерообразованию. К этому выводу можно прийти, наблюдая зависимости $m/e = 82, 83, 122, 123$ и, отчасти, $m/e = 42$.

Без сомнения, в процессе участвуют также ионы водорода, возникающие вследствие диссоциативной ионизации молекулярного водорода под воздействием электронного пучка и способные присоединиться к осколкам кластеров разного размера на участке между электронным пучком и скиммером.

Представляет интерес изменение соотношения амплитуд регистрируемых масс $m/e = 40$ и 41. Если при малых размерах кластеров соотношение между этими массами соответствует исходной смеси, то уже при $\langle N \rangle = 20$ амплитуды этих пиков оказываются равными, а при дальнейшем росте среднего размера кластеров пики протонированного аргона всегда больше. Тот факт, что амплитуда протонированных мономеров аргона вблизи максимума и далее при росте среднего размера кластеров оказывается выше, чем у ионов мономеров чистого аргона, хотя и является новым, но не столь неожиданным, поскольку авторы наблюдали подобные соотношения в протонированных кластерах метана [35]. В данном случае это может

свидетельствовать как об ограничении смешанных кластеров в размерах, так и об отрыве протонированных частиц от кластеров больших размеров. Этот результат также показывает, что при деструкции кластеров свободный ион водорода присоединяется скорее к мономеру аргона, чем к малому кластеру, тогда как присоединение молекулы водорода к иону аргона происходит с меньшей эффективностью.

В отличие от результатов, полученных ранее при использовании режима ЭПМП, частицы с $m/e = 43$ имеют малую интенсивность, искаженную фоновым шумом. Однако в режимах с кластерами малого размера ($\langle N \rangle < 40$) подобные соединения также можно обнаружить, что не дает оснований для объяснения странного результата при представленных выше измерениях.

Наблюдаемые в экспериментах процессы, без сомнения, представляют значительный интерес как с точки зрения надежного инструмента для получения необходимых количеств протонированных частиц для последующего изучения из свойств, так и с точки зрения вопросов электрон-стимулированной конденсации, а также деструкции кластеров при взаимодействии с электронами высокой энергии. В то же время высказанные в данной работе объяснения полученных экспериментальных данных и предположения являются сугубо эмпирическими, не подкреплены в данный промежуток времени теоретическими моделями или численными оценками и не претендуют на строгость интерпретации. Тем не менее, полученные экспериментальные результаты показывают, что ионизация газового потока методом ВВЭП обеспечивает надлежащие условия для формирования ионов соединений аргон-водород.

4. Заключение

Исследовано влияние давления торможения и среднего размера кластеров в газовом потоке на процесс формирования ионов соединений аргон-водород. Определены параметры, при которых наблюдается наиболее эффективное формирование ионов таких соединений в рассматриваемом диапазоне газодинамических параметров. Рассмотрены предположения о механизме формирования ионов вида $(Ar_nH_m)^+$ (где $n, m = 1, 2, 3$) в кластеризованном потоке. Для изучения процесса протонирования аргона в конденсируемом сверхзвуковом потоке смеси аргона с малой примесью (10 %) водорода рассмотрено два варианта ионизации и детектирования формирующихся кластеров: традиционный, с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, с ионизацией и детектированием квадрупольным масс-спектрометром (метод ЭПМС), а также новый, с ионизацией сверхзвукового потока высоковольтным электронным пучком и последующим транспортом ионов через молекулярно-пучковую систему на масс-спектрометр с отключенным собственным блоком ионизации (метод ВВЭП). Экспериментально определено, что метод ВВЭП более эффективен для формирования и диагностики ионов соединений протонированного аргона. Были определены параметры по давлению и среднему размеру кластеров аргона, рассчитанному согласно эмпирической модели Хагены, при которых наблюдается наиболее эффективное формирование ионов соединений аргон-водород в рассматриваемом в данной работе диапазоне.

Благодарности и ссылки на гранты

Исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования «Прикладная физика» Новосибирского государственного университета при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант FSUS-2020-0039).

Литература

1. Khriachtchev L., Pettersson M., Runeberg N., Lundell J. Räsänen M., A stable argon compound // *Nature*, 2000, vol. 406, pp. 874–876. <https://doi.org/10.1038/35022551>

2. Sharma E., Rathi R., Misharwal J., Sinhmar B., Kumari S., Dalal J., Kumar A., Evolution in Lithography Techniques: Microlithography to Nanolithography // *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 16, p. 2754. doi: 10.3390/nano12162754
3. Jain K., Willson C. G., Lin B. J., Ultrafast deep UV lithography with excimer lasers // *IEEE Electron Device Lett.*, 1982. vol. 3, no. 3., pp. 53–55. doi: 10.1109/EDL.1982.25476
4. Polasko K. J., Ehrlich D. J., Tsao J. Y., Pease R. F. W., Marinero E. E., Deep UV exposure of Ag₂Se/GeSe₂ utilizing an excimer laser // *IEEE Electron Device Lett.*, 1984. vol. 5, no. 1, pp. 24–26. <https://doi.org/10.1109/EDL.1984.25818>
5. Linsker R., Srinivasan R., Wynne J. J., Alonso D. R., Far-ultraviolet laser ablation of atherosclerotic lesions // *Lasers Surg. Med.*, 1984. vol. 4, no. 1, pp. 201–206. doi:10.1002/lsm.1900040212
6. Brault J. W., Davis S. P. Fundamental Vibration-Rotation Bands and Molecular Constants for the ArH⁺ Ground State (¹Σ⁺) // *Physica Scripta*, 1982. vol. 25, no. 2, pp. 268–271. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/25/2/004>
7. Mike Barlow (UCL Department of Physics & Astronomy) Astronews, 2013. <https://astronews.ru/cgi-bin/mng.cgi?page=news&news=5115>
8. Jimenez-Redondo M., Cueto M., Domenech J. L., Tanarro I., Herrero V. J., Ion kinetics in Ar/H₂ cold plasmas: the relevance of ArH⁺ // *RSC Adv.*, 2014. vol. 4, no. 107, pp. 62030–62041. <https://doi.org/10.1039/C4RA13102A>
9. Sode M., Schwarz-Selinger T., Jacob W., Ion chemistry in H₂-Ar low temperature plasmas // *J. Appl. Phys.*, 2013. vol. 114, no. 6, p. 063302. <https://doi.org/10.1063/1.4817526>
10. Phelps A. V. Collisions of H⁺, H₂⁺, H₃⁺, ArH⁺, H⁻, H and H₂ with Ar and of Ar⁺ and ArH⁺ with H₂ for Energies from 0.1 eV to 10 keV // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992. vol. 21, no. 4, pp. 883–897. <https://doi.org/10.1063/1.555917>
11. Stevenson D. P., Schissler D. O., Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. IV. Experimental Method and Results // *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 29, no. 2, pp. 282–294. <https://doi.org/10.1063/1.1744476>
12. Djuissi E., Bultel A., Tennyson J., Schneider I. F., Laporta V., Electron collisions with ArH⁺ molecular ions: highly excited vibrational states and dissociative excitation // *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2022, vol. 31, no. 11, p. 114012. doi: 10.1088/1361-6595/aca4f3
13. Hodorkovskii M. A., Artamonova T. O., Murashov S. V., Michael D., Rakcheeva L. P., Belyaeva A. A., Timofeev N. A., Mel'nikov A. S., Shakhmin A. L., Dement'ev I. A., Electron impact ionization of Ar_n, (H₂O)_n, Ar_n(H₂O)_m clusters, *Tech. Phys.*, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S1063784209010010>
14. Mitchell J. B. A., Novotny O., LeGarrec J. L., Florescu-Mitchell A., Rebrion-Rowe C., Stolyarov A. V., Child M. S., Svendsen A., El Ghazaly M. O. A., Andersen L. H., Dissociative recombination of rare gas hydride ions: II. ArH⁺ // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2005, vol. 38, no. 10, pp. L175–L181. doi: 10.1088/0953-4075/38/10/L07
15. Dagdigian P. J., Collisional excitation of ArH⁺ by hydrogen atoms, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2018, vol. 477, no. 1, pp. 802–807. doi: 10.1093/mnras/sty707
16. Stolyarov A. V., Child M. S., Theoretical study of the ArH⁺ electronic states // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7, no. 11, pp. 2259–2265. <https://doi.org/10.1039/B501400J>
17. Last I., George T. F., Semiempirical study of rare gas and rare gas–hydrogen ionic clusters: R_n⁺, (R_nH)⁺, and (R_nH₂)⁺ for R≡Ar, Xe // *The Journal of Chemical Physics*, 1990, vol. 93, no. 12, pp. 8925–8938. <https://doi.org/10.1063/1.459231>
18. Zarvin A. E., Kalyada V. V., Madirbaev V. Zh., Korobeishchikov N. G., Khodakov M.D., Yaskin A. S., Khudozhnikov V. E., Condensable Supersonic Jet Facility for Analyses of Transient Low-Temperature Gas Kinetics and Plasma Chemistry of Hydrocarbons // *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2017, vol. 45, no. 5, pp. 819–827. doi: 10.1109/TPS.2017.2682901

19. Bossel U., On the optimization of skimmer geometries // *Entropie*, 1971, vol. 42, no. 1, pp. 12–18.
20. Zarvin A. E., Sharafutdinov R. G., Formation of supersonic molecular beams by means of a skimmer // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 1979, vol. 20, no. 6, pp. 744–749. <https://doi.org/10.1007/BF00908668>
21. Schütte S., Buck U., Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, vol. 220, no. 2, pp. 183–192. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00670-X](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00670-X)
22. French J.B., McMichael G.E., Progress in developing high energy nozzle beams, in: *Rarefied Gas Dynamics. 5th International Symposium*, vol. 2, p.1385.
23. Bossel U., Skimmer interaction: transition from a shock beam to a supersonic nozzle beam // *Entropie*, 1969, vol. 30, p.11.
24. Зарвин А. Е., Шарафутдинов Р. Г., Влияние возмущения потока перед скиммером на параметры молекулярного пучка // ПМТФ. 1978. Т. 3, С. 50.
25. Jordan D. C., Barling R., Doak R. B., Refractory graphite skimmers for supersonic free-jet, supersonic arc-jet, and plasma discharge applications // *Review of Scientific Instruments*, 1999, vol. 70, no. 3, pp. 1640–1648. <https://doi.org/10.1063/1.1149645>
26. Even U., Pulsed Supersonic Beams from High Pressure Source: Simulation Results and Experimental Measurements // *Advances Chemistry*, 2014, vol. 2014, no. 3, pp. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/636042>
27. Ieshkin A. E., Danilov A. V., Chernysh V. S., Ivanov I. E., Znamenskaya I. A., Visualization of supersonic flows with bow shock using transversal discharges // *Journal of Visualization*, 2019, vol. 22, no. 4, pp. 741–750. <https://doi.org/10.1007/s12650-019-00565-6>
28. Braun J., Day P. K., Toennies J. P., Witte G., Neher E., Micrometer-sized nozzles and skimmers for the production of supersonic He atom beams, *Review of Scientific Instruments*, 1997, vol. 68, no. 8, pp. 3001-3009. <https://doi.org/10.1063/1.1148233>
29. Зарвин А. Е., Шарафутдинов Р. Г., О формировании сверхзвуковых молекулярных пучков с помощью скиммера // ПМТФ. 1979. Т. 6, С. 107.
30. Зарвин А. Е., Шарафутдинов Р. Г., Влияние газа окружающего пространства на функцию распределения скоростей молекул в молекулярном пучке // ПМТФ. 1976. Т. 4, С. 11–19.
31. Golomb D., Good R. E., Bailey A. B., Busby M. R., Dawbarn R., Dimers, clusters, and condensation in free jets. II // *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 57, no. 9, pp. 3844–3852. <https://doi.org/10.1063/1.1678854>
32. Hagena O. F., Cluster ion sources (invited) // *Rev. Sci. Instr.*, 1992, vol. 63, no. 4, pp. 2374–2379. <https://doi.org/10.1063/1.1142933>
33. Зарвин А., Мадирбаев В., Дубровин К., Яскин А. Анализ причин инверсной заселенности уровней атомарного аргона в конденсирующихся сверхзвуковых потоках смесей // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2022. Т. 23, вып. 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2022-23-3/articles/994/>
34. Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж., Шарафутдинов Р. Г., Влияние конденсации на параметры импульсных сверхзвуковых потоков // ПЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 22, С. 21–25.
35. Chinenov S. T., Zarvin A. E., Khudozhitkov V. E., Kalyada V. V., Yaskin A. S., Mass spectrometric study of gas clusters by a high-voltage electron beam // *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, vol. 1105, no. 1, p. 012113. DOI:10.1088/1742-6596/1105/1/012113

References

1. Khriachtchev L., Pettersson M., Runeberg N., Lundell J. Räsänen M., A stable argon compound, *Nature*, 2000, vol. 406, pp. 874–876. <https://doi.org/10.1038/35022551>
2. Sharma E., Rathi R., Misharwal J., Sinhar B., Kumari S., Dalal J., Kumar A., Evolution in Lithography Techniques: Microlithography to Nanolithography, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 16, p. 2754. doi: 10.3390/nano12162754

3. Jain K., Willson C. G., Lin B. J., Ultrafast deep UV lithography with excimer lasers, *IEEE Electron Device Lett.*, 1982. vol. 3, no. 3., pp. 53-55. doi: 10.1109/EDL.1982.25476
4. Polasko K. J., Ehrlich D. J., Tsao J. Y., Pease R. F. W., Marinero E. E., Deep UV exposure of Ag₂Se/GeSe₂ utilizing an excimer laser, *IEEE Electron Device Lett.*, 1984. vol. 5, no. 1, pp. 24–26. <https://doi.org/10.1109/EDL.1984.25818>
5. Linsker R., Srinivasan R., Wynne J. J., Alonso D. R., Far-ultraviolet laser ablation of atherosclerotic lesions, *Lasers Surg. Med.*, 1984. vol. 4, no. 1, pp. 201–206. doi:10.1002/lsm.1900040212
6. Brault J. W., Davis S. P. Fundamental Vibration-Rotation Bands and Molecular Constants for the ArH⁺ Ground State (¹Σ⁺), *Physica Scripta*, 1982. vol. 25, no. 2, pp. 268–271. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/25/2/004>
7. Mike Barlow (UCL Department of Physics & Astronomy) Astronews, 2013. <https://astronews.ru/cgi-bin/mng.cgi?page=news&news=5115>
8. Jimenez-Redondo M., Cueto M., Domenech J. L., Tanarro I., Herrero V. J., Ion kinetics in Ar/H₂ cold plasmas: the relevance of ArH⁺, *RSC Adv.*, 2014. vol. 4, no. 107, pp. 62030–62041. <https://doi.org/10.1039/C4RA13102A>
9. Sode M., Schwarz-Selinger T., Jacob W., Ion chemistry in H₂-Ar low temperature plasmas, *J. Appl. Phys.*, 2013. vol. 114, no. 6, p. 063302. <https://doi.org/10.1063/1.4817526>
10. Phelps A. V. Collisions of H⁺, H₂⁺, H₃⁺, ArH⁺, H⁻, H and H₂ with Ar and of Ar⁺ and ArH⁺ with H₂ for Energies from 0.1 eV to 10 keV, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992. vol. 21, no. 4, pp. 883–897. <https://doi.org/10.1063/1.555917>
11. Stevenson D. P., Schissler D. O., Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. IV. Experimental Method and Results, *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 29, no. 2, pp. 282–294. <https://doi.org/10.1063/1.1744476>
12. Djuissi E., Bultel A., Tennyson J., Schneider I. F., Laporta V., Electron collisions with ArH⁺ molecular ions: highly excited vibrational states and dissociative excitation, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2022, vol. 31, no. 11, p. 114012. doi: 10.1088/1361-6595/aca4f3
13. Hodorkovskii M. A., Artamonova T. O., Murashov S.V., Michael D., Rakcheeva L. P., Belyaeva A. A., Timofeev N. A., Mel'nikov A. S., Shakhmin A. L., Dement'ev I. A., Electron impact ionization of Ar_n, (H₂O)_n, Ar_n(H₂O)_m clusters, *Tech. Phys.*, 2009, vol. 54, no. 1, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S1063784209010010>
14. Mitchell J. B. A., Novotny O., LeGarrec J. L., Florescu-Mitchell A., Rebrion-Rowe C., Stolyarov A. V., Child M. S., Svendsen A., El Ghazaly M. O. A., Andersen L. H., Dissociative recombination of rare gas hydride ions: II. ArH⁺, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2005, vol. 38, no. 10, pp. L175–L181. doi: 10.1088/0953-4075/38/10/L07
15. Dagdigian P. J., Collisional excitation of ArH⁺ by hydrogen atoms, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2018, vol. 477, no. 1, pp. 802–807. doi: 10.1093/mnras/sty707
16. Stolyarov A. V., Child M. S., Theoretical study of the ArH⁺ electronic states, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7, no. 11, pp. 2259–2265. <https://doi.org/10.1039/B501400J>
17. Last I., George T. F., Semiempirical study of rare gas and rare gas–hydrogen ionic clusters: R_n⁺, (R_nH)⁺, and (R_nH₂)⁺ for R≡Ar, Xe // *The Journal of Chemical Physics*, 1990, vol. 93, no. 12, pp. 8925–8938. <https://doi.org/10.1063/1.459231>
18. Zarvin A. E., Kalyada V. V., Madirbaev V. Zh., Korobeishchikov N. G., Khodakov M.D., Yaskin A. S., Khudozhnikov V. E., Condensable Supersonic Jet Facility for Analyses of Transient Low-Temperature Gas Kinetics and Plasma Chemistry of Hydrocarbons, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2017, vol. 45, no. 5, pp. 819–827. doi: 10.1109/TPS.2017.2682901
19. Bossel U., On the optimization of skimmer geometries, *Entropie*, 1971, vol. 42, no. 1, pp. 12–18.
20. Zarvin A. E., Sharafutdinov R. G., Formation of supersonic molecular beams by means of a skimmer, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 1979, vol. 20, no. 6, pp. 744–749. <https://doi.org/10.1007/BF00908668>

21. Schütte S., Buck U., Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, vol. 220, no. 2, pp. 183–192. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00670-X](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00670-X)
22. French J.B., McMichael G.E., Progress in developing high energy nozzle beams, in: *Rarefied Gas Dynamics. 5th International Symposium*, vol. 2, p.1385.
23. Bossel U., Skimmer interaction: transition from a shock beam to a supersonic nozzle beam, *Entropie*, 1969, vol. 30, p.11.
24. Zarvin A. E., Sharafutdinov R. G., Influence of flow disturbance in front of the skimmer on the parameters of a molecular beam, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1978, vol. 3, p. 50. [in Russian].
25. Jordan D. C., Barling R., Doak R. B., Refractory graphite skimmers for supersonic free-jet, supersonic arc-jet, and plasma discharge applications, *Review of Scientific Instruments*, 1999, vol. 70, no. 3, pp. 1640–1648. <https://doi.org/10.1063/1.1149645>
26. Even U., Pulsed Supersonic Beams from High Pressure Source: Simulation Results and Experimental Measurements, *Advances Chemistry*, 2014, vol. 2014, no. 3, pp. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/636042>
27. Ieshkin A. E., Danilov A. V., Chernysh V. S., Ivanov I. E., Znamenskaya I. A., Visualization of supersonic flows with bow shock using transversal discharges, *Journal of Visualization*, 2019, vol. 22, no. 4, pp. 741–750. <https://doi.org/10.1007/s12650-019-00565-6>
28. Braun J., Day P. K., Toennies J. P., Witte G., Neher E., Micrometer-sized nozzles and skimmers for the production of supersonic He atom beams, *Review of Scientific Instruments*, 1997, vol. 68, no. 8, pp. 3001–3009. <https://doi.org/10.1063/1.1148233>
29. Zarvin A. E., Sharafutdinov R. G., On the formation of supersonic molecular beams using a skimmer, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1979, vol. 6, p. 107. [in Russian].
30. Zarvin A.E., Sharafutdinov R.G., The influence of ambient gas on the velocity distribution function of molecules in a molecular beam, *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1976, vol. 4, pp. 11–19. [in Russian].
31. Golomb D., Good R. E., Bailey A. B., Busby M. R., Dawbarn R., Dimers, clusters, and condensation in free jets. II, *J. Chem. Phys.*, 1972, vol. 57, no. 9, pp. 3844–3852. <https://doi.org/10.1063/1.1678854>
32. Hagena O. F., Cluster ion sources (invited), *Rev. Sci. Instr.*, 1992, vol. 63, no. 4, pp. 2374–2379. <https://doi.org/10.1063/1.1142933>
33. Zarvin A., Madirbaev V., Dubrovin K., Yaskin A., Analysis of the reasons for the inverse population of atomic argon levels in condensing supersonic flows of mixtures, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2022, vol. 23, no. 3, pp. 1-20. [in Russian]. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.23.3.994>
34. Zarvin A. E., Korobeishchikov N. G., Madirbaev V. Zh., Sharafutdinov R.G., The effect of condensation on the parameters of pulsed supersonic streams, *Technical Physics Letters*, 2000, vol. 26, no. 22, pp. 21–25. [in Russian].
35. Chinenov S. T., Zarvin A. E., Khudozhitkov V. E., Kalyada V. V., Yaskin A. S., Mass spectrometric study of gas clusters by a high-voltage electron beam, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, vol. 1105, no. 1, p. 012113. DOI:10.1088/1742-6596/1105/1/012113

Статья поступила в редакцию 24 января 2024 г.