

10;12

©1993 г.

## ФИЗИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННО-КЛАСТЕРНО-КАПЕЛЬНОГО ПУЧКА В ЖИДКОСТНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ

*С.О.Ширяева, А.И.Григорьев*

Обсуждаются возможные физические механизмы формирования ионного пучка при ЭГД диспергировании жидкости в жидкостных масс-спектрометрах с учетом вязкой диссипации. Рассмотрен физический механизм развития неустойчивости капель по отношению к собственному и поляризационному заряду с учетом вязкости. Показано, что для малых капель влияние вязкости может существенно изменить физическую картину рэлеевского распада капли, что скажется и на закономерностях формирования ионного пучка в масс-спектрометре.

### Введение

В связи с проблемами масс-спектрометрии нелетучих и термически нестабильных органических веществ (биологического происхождения) с начала семидесятых годов [1] на начальной стадии формирования ионного пучка используется явление электрогидродинамического (ЭГД) диспергирования растворов таких веществ в слабых электролитах в устройстве, схема которого приведена на рис. 1. Идея используемого метода заключается в получении при электрогидродинамическом диспергировании достаточно малых капель раствора, содержащих порядка одной органической молекулы и некоторого количества ионов и молекул растворителя, после удаления которых из капли тем либо иным способом должен остаться комплекс из иона и молекулы исследуемого вещества. Идея оказалась плодотворной и к настоящему времени создано уже несколько типов жидкостных масс-спектрометров [2-4], различающихся способами удаления из капли лишних ионов и нейтральных молекул, при создании которых использовались различные теоретические представления о процессах, протекающих при формировании ионного пучка. Следует указать, что количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных такому диспергированию жидкостей как начальной стадии формирования ионных пучков в масс-спектрометрах, весьма велико (см., например, [1-13], обзор [14] и литературу, там указанную). Но если результаты экспериментальных работ разных авторов достаточно хорошо

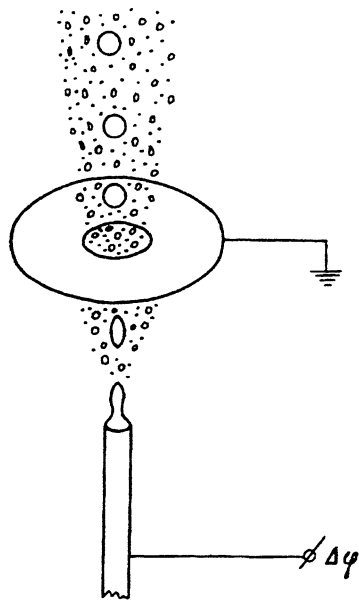


Рис. 1. Схема устройства для ЭГД полидиспергирования жидкости.

Жидкость, подаваемая в разрядную систему по капилляру, диспергируется электрическим полем, создаваемым за счет разности потенциалов  $\Delta\varphi$  между металлическим капилляром и кольцевым противоэлектродом.

согласуются друг с другом и создают непротиворечивую феноменологическую картину формирования ионного пучка, то о теоретических работах этого сказать нельзя.

Можно выделить три различных модельных теоретических подхода к анализу возможных физических механизмов формирования ионного пучка при ЭГД диспергировании раствора с вершины жидкого мениска на торце капилляра, по которому раствор подается в разрядную систему: 1) непосредственное получение ионов за счет их полевого испарения в сильном электрическом поле у вершины мениска [1,3]; 2) постепенное испарение за счет взаимодействия с газовой средой заряженных капелек, образовавшихся при диспергировании, до тех пор, пока заряд на каплях не достигнет рэлеевского предела устойчивости с последующим распадом капли и эмиссией в окружающее пространство сольватированных ионов, испарение сольватных оболочек которых приводит к освобождению ионов [2,4-10,14]; 3) испарение эмиттированных с мениска капелек до тех пор, пока напряженность поля их собственного заряда у поверхности капелек не достигнет величины  $\sim 10$  В/нм, когда начнется полевое испарение ионов прямо с поверхности капелек [2-4,14].

Перечисленные теоретические модели формирования ионных пучков имеют качественный характер. Они основаны на представлениях о вероятных процессах, которые могут реализоваться в окрестности мениска и в ионно-кластерно-капельном пучке, движущемся в нейтральном газе.

Наиболее обоснованными физически представляются вторая и третья модели, так как для реализации полевого испарения ионов с мениска жидкости необходимо создание у его вершины электрического поля напряженностью  $\geq 10$  В/нм [3], что в условиях разрядной системы масс-спектрометра представляется маловероятным. В этой связи основным объектом дальнейшего анализа в данном рассмотрении становится маленькая сильно заряженная капелька, испаряющаяся и распадающаяся

яся в электрическом поле разрядной системы масс-спектрометра. К сожалению, о закономерностях временной эволюции испаряющихся сильно заряженных капель малых размеров во внешних электрических полях системы диспергирования жидкости известно пока мало и это существенно затрудняет теоретическое осмысление кинетических процессов, реализующихся в ионно-кластерно-капельном пучке. Поэтому представляется целесообразным более детально рассмотреть механизмы развития неустойчивости капли по отношению к собственному или индуцированному поверхностному заряду и закономерности рэлеевского распада сильно заряженных капель во внешних электрических полях с учетом таких физических характеристик жидкости, как вязкость и электропроводность, которые могут играть определяющую роль в формировании ионного пучка при малых размерах исходных капель.

## 1. Механизмы развития неустойчивости заряженной капли в электрическом поле

В серии работ [15-17], посвященных исследованию физических механизмов развития неустойчивости 1) сильно заряженной проводящей капли по отношению к собственному заряду (неустойчивости по Рэлею), 2) незаряженной проводящей капли в однородном внешнем электростатическом поле по отношению к индуцированному заряду (неустойчивости по Тейлору), 3) заряженной проводящей капли во внешнем однородном электрическом поле, было выяснено, что физическая картина развития неустойчивости во всех перечисленных ситуациях качественно одинакова и сводится к следующему. После потери капель устойчивости первой возбуждается основная мода ее капиллярных колебаний и капля начинает вытягиваться в фигуру, близкую к сфероиду вращения, с инкрементом, увеличивающимся по мере удлинения капли. Этот процесс сопровождается перераспределением заряда по поверхности капли. Когда удлинение капли достигает некоторой фиксированной величины, становится неустойчивой третья мода вследствие увеличения поверхностной плотности заряда на вершинах капли, ее амплитуда на фоне продолжающегося роста амплитуды основной моды также начинает расти. Затем возбуждаются четвертая, пятая и более высокие моды капиллярных колебаний.

Согласно [18], инкременты нарастания неустойчивости высоких мод в маловязкой капле изначально превышают инкремент роста основной моды, причем величина такого превышения увеличивается с ростом номера моды, как это можно видеть на рис. 2,а. Это приводит к тому, что в неустойчивой капле за счет суперпозиции быстро растущих во времени амплитуд высоких мод капиллярных волн на вершинах продолжающейся вытягиваться в сфероид капли образуются эмиттирующие выступы, с вершин которых начинается сброс избыточного заряда в виде эмиссии высокодисперсных сильно заряженных капелек. С началом сброса заряда дальнейшее вытягивание капли прекращается, и, когда капля теряет некоторую часть своего заряда ( $\approx 23 \pm 5\%$ , согласно экспериментальной работе [19], для капли, неустойчивой по Рэлею), капля возвращается к исходной равновесной форме. Потери массы при описанной неустойчивости весьма малы и измеряются в экспериментах со 100%-ной погрешностью [19].

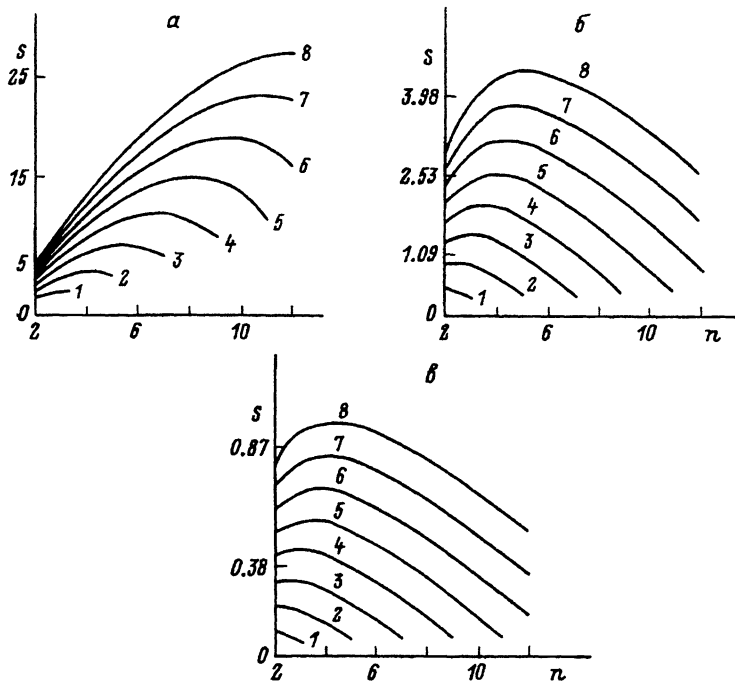


Рис. 2. Зависимость безразмерного инкремента  $s$  нарастания неустойчивости капиллярных колебаний заряженной капли от номера моды  $n$  при изменении исходного значения параметра Рэлея  $W = Q^2/(16\pi\sigma R^3)$  от 1.5 (1) до 5 (8) через 0.5 при различных значениях безразмерной вязкости  $\bar{\nu} \equiv \nu/(\rho/\sigma R)^{1/2}$ .  
 $a - \bar{\nu} = 0.0001$ ,  $b - 1$ ,  $e - 5$ .

Описанная картина развития неустойчивости справедлива для капель маловязких жидкостей, в которых характерное время релаксации электрического заряда  $\tau_0 \approx 1/4\pi\lambda$  много меньше характерного времени гидродинамической релаксации  $\tau_* \approx R/C$  ( $\lambda$  — удельная электропроводность,  $R$  — радиус капли,  $C$  — скорость звука в жидкости). Критерий малости вязкости имеет вид  $\nu/(\rho/\sigma R)^{1/2} \ll 1$  [18]. Здесь  $\nu$  и  $\sigma$  — коэффициенты кинематической вязкости и поверхностного натяжения,  $\rho$  — плотность жидкости. Если жидкость не может считаться маловязкой либо вследствие большого значения вязкости  $\nu$ , либо за счет малого размера капли  $R$ , то описанная картина развития неустойчивости меняется. В этом случае вязкость сильнее всего демпфирует неустойчивость высоких мод капиллярных колебаний, как это следует из численного решения дисперсионного уравнения для капиллярных волн в заряженной вязкой идеально проводящей сферической капле, полученного в [18],

$$s_n^2 + 2(n-1) \frac{(2n+1) - n(n+2) \cdot f_n(k_n)}{1 - f_n(k_n)} \nu \cdot s_n + n(n-1)(n+2) [1 - W_n] = 0,$$

$$k_n^2 \equiv \frac{-s_n}{\nu}; \quad f_n(k_n) \equiv \frac{2}{k_n} \frac{i_{n+1}(k_n)}{i_n(k_n)}; \quad W_n \equiv \frac{Q^2}{4\pi(n+2)\sigma R^3}. \quad (1)$$

В этих выражениях комплексная частота  $s_n$  безразмерна на  $(\rho R^3 \sigma^{-1})^{1/2}$ ;  $i_n(k_n)$  — модифицированная сферическая функция Бесселя. Численное решение этого нелинейного дисперсионного уравнения позволяет выяснить роль вязкости в реализации рэлеевской неустойчивости. В частности, из рис. 2, а-в, где для нескольких первых мод приведены рассчитанные по (1) зависимости инкрементов нарастания неустойчивости от номера моды при фиксированном превышении зарядом капли рэлеевского предела ( $W_2 = 1$ ) и фиксированных значениях безразмерной вязкости  $\nu(\rho/\sigma R)^{1/2}$ , легко видеть, что при достаточно большой вязкости (или при достаточно малом размере капли  $R$ ) инкременты нарастания неустойчивости высоких мод становятся меньше инкремента неустойчивости основной моды. А это означает, что на вершинах неустойчивой по Рэлею и удлиняющейся с инкрементом  $\text{Re } s_2$  капли не успеют сформироваться эмиттирующие выступы прежде, чем капля порвется пополам в соответствии с моделью Френкеля [20].

Но в последнем случае следует учитывать еще один физический эффект, который может повлиять на эволюцию неустойчивой капли — испарение капли. Поскольку речь идет о каплях малых размеров (равенство  $\nu(\rho/\sigma R)^{1/2} = 1$  для воды выполняется при  $R \approx 10$  мкм), то на характерных для реализации деления пополам временных интервалах (определяемых по порядку величины инкрементом нарастания неустойчивости основной моды  $S_2$ ) существенным может стать влияние процесса испарения капли, характерный временной масштаб которого ( $\tau \sim R^2/D$ , где  $D$  — коэффициент диффузии пара в воздухе) при  $R \sim 0.1$  мкм будет  $\sim 1$  нс и окажется сравним с величиной, обратной инкременту неустойчивости основной моды капли, т.е. с характерным временем вытягивания капли в сфероид, величина которого для воды при  $R \sim 0.1$  также будет  $\sim 1$  нс. Если при испарении капля будет терять только массу, сохраняя весь заряд, то степень заkritичности заряда по отношению к рэлеевской неустойчивости будет увеличиваться прямо пропорционально потере массы. Это приведет к увеличению инкрементов неустойчивости высоких мод и такая капля может в конце концов распасться по Рэлею [21–22].

Если электропроводность жидкости мала и заряд, которым обладает капля, равномерно распределен по объему, то при наличии на капле критического заряда она делится на две устойчивые половинки, а не сбрасывает заряд в виде мелких капелек [22]. Однако эта ситуация для условий работы жидкостных масс-спектрометров представляется экзотической, так как рабочими жидкостями в них являются растворы электролитов, и мы на ней не будем останавливаться, тем более что она подробно разобрана в [23].

## 2. ЭГД полидиспергирование жидкости в жидкостном масс-спектрометре

Вопросу о закономерностях формирования полидисперсного факела при ЭГД диспергировании жидкости в устройствах типа жидкостного масс-спектрометра, где рабочая жидкость подается в разрядную систему по капилляру, являющемуся одним из электродов, посвящен целый ряд работ (см., например, [2,3,6–8,10,24–26]). Можно выделить две теоре-

тические модели ЭГД формирования ионно-кластерно-капельного пучка в масс-спектрометре при диспергировании рабочей жидкости. Согласно первой из них, развиваемой в [6,10,24], в сильном электрическом поле разрядной системы с мениска жидкости на торце капилляра электрическим полем отрываются мелкие ( $R \sim 1$  мкм) слабо заряженные капельки, которые, испаряясь при взаимодействии с окружающей средой и уменьшаясь в размерах до  $R \sim 0.1$  мкм, достигают, проходя расстояние  $\approx 1$  см, рэлеевского предела и распадаются на более мелкие. Такой подход представляется вполне разумным, но при дальнейшей теоретической разработке этой модели необходимо, однако, учесть, что для капель с размерами  $R \sim 0.1$  мкм определяющую роль в рэлеевском распаде должна играть вязкость [18] (см. также раздел 1 данной работы). Наиболее вероятным сценарием развития неустойчивости в столь мелких каплях (неважно, по отношению к собственному или индуцированному заряду), по-видимому, будет их деление пополам.

Основным элементом второй модели, развиваемой в [7,8,22], является эмиссия с торца капилляра (в соответствии с принципом минимальности рассеяния энергии в неравновесном стационарном процессе) капель с  $R \geq 10$  мкм, изначально неустойчивых по отношению к собственному заряду. Такие капли распадаются за время, определяемое инкрементом развития неустойчивости по закону, описанному в [21,22], т.е. с эмиссией более чем сотни мелких сильно заряженных капелек. Характерные размеры дочерних капелек не превышают десятых долей микрона, и они испаряются на расстояниях  $\ll 1$  см. Причем конкретный закон распада дочерних капелек (серией последовательных делений пополам или за счет резкого увеличения степени критичности заряда при быстром испарении капелек) несуществен для достижения конечного состояния — высвобождения ионов.

В работе [10], содержащей как описание весьма интересных экспериментов, так и теоретические оценки, вторая из упомянутых моделей отвергалась на том основании, что, согласно данным измерений [10], эмиттируемые с частотой  $\omega \approx 0.5$  МГц капельки 50%-го раствора в воде метилового спирта размером  $\approx 2.5$  мкм уносили заряд, на два порядка меньший рэлеевского предела. Но авторы [10] упустили из виду то обстоятельство, что модель, предлагаемая в [7,8,21,22], описывает закономерности полидиспергирования хорошо проводящих жидкостей (жидких металлов и электролитов), для которых время релаксации электрического заряда  $\tau_0$  много меньше характерного периода эмиссии капель  $\omega^{-1}$ . В экспериментах же [10] время релаксации электрического заряда  $\tau_0$  не меньше характерного времени эмиссии капли и равновесный заряд, предсказываемый [7,8,21,22], на такой капле просто не успевает сформироваться.

По всей видимости, обе вышеупомянутые теоретические модели формирования ионно-кластерно-капельного пучка применимы к описанию ЭГД диспергирования жидкости в масс-спектрометре в зависимости от электропроводностей распыляемых жидкостей, размеров эмиттируемых с мениска капель и частоты эмиссии. Так как в обеих моделях приходится иметь дело с распадом сильно заряженных мелких капелек, для которых  $\nu(\rho/\sigma R)^{1/2} \geq 1$ , то на этом вопросе целесообразно остановиться подробнее.

### 3. Закономерности распада мелкой капли с существенно запредельным зарядом

Нижеследующее рассмотрение проведем по схеме, использованной в расчетах [8,21,26], принимая, что исходный заряд капли, заметно превышающий предельное по Рэлею значение, накопился на капле при ее испарении в силу торможения рэлеевского распада вследствие демпфирующего влияния вязкости при  $\nu(\rho/\sigma R)^{1/2} \geq 1$  (см. раздел 1).

Пусть капля идеально проводящей жидкости радиуса  $R$ , находящаяся в термодинамическом равновесии со своим паром, несущая электрический заряд  $Q$ , настолько больший предельного в смысле устойчивости по Рэлею, что, несмотря на влияние вязкости, инкременты нарастания неустойчивости высоких мод капиллярных волн в капле достаточно велики, чтобы капля претерпела рэлеевскую неустойчивость, реализующуюся по тому же сценарию, что и для идеальной жидкости [21,22]. При этом, согласно вышесказанному, капля вытягивается в сфероид с эксцентриситетом  $e_1$  и с ее вершины начинается эмиссия мелких капелек, уносящих избыточный заряд [19]. Выпишем аналогично тому, как это было сделано в [8,21,22,26], изменение свободной энергии системы  $\Delta F$ , связанное с эмиссией единичной дочерней капельки с радиусом  $r$  зарядом  $q$ . Учтем, что это изменение свободной энергии системы связано с появлением новой поверхности, которое можно выразить через  $r$ , и с изменением энергии электрического поля, выражающимся через  $q$ . Потребуем, чтобы в силу принципа наименьшего рассеяния энергии в неравновесном процессе это изменение свободной энергии было экстремальным

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial(\Delta F)}{\partial q} = 0.$$

Тогда с учетом условия баланса сил, удерживающих и отрывающих дочернюю капельку от родительской, получим систему алгебраических уравнений, из которых можно рассчитать на ЭВМ размеры, заряды и эксцентриситеты дочерних капелек в зависимости от их порядкового номера, задавая исходное значение параметра Рэлея исходной капли  $W_2$  (см. (1)), характеризующего заряд родительской капли (отметим, что рэлеевский предел соответствует  $W_2 = 1$ ).

Примем, что характерное время релаксации электрического заряда  $\tau_0$  много меньше характерного периода эмиссии дочерней капельки  $\omega^{-1}$  (здесь  $\omega$  — частота эмиссии), который в свою очередь много меньше характерного времени гидродинамической релаксации родительской капли к равновесной форме. В этом случае эмиссия дочерних капелек (для идеальной или маловязкой жидкости) будет иметь место до тех пор, пока сила кулоновского отталкивания заряда очередной отрывающейся капельки от заряда, остающегося на исходной капле, будет превышать удерживающую лапласовскую силу в перетяжке, связывающей капли. Отсюда также ясно, что размеры и заряды дочерних капелек должны увеличиваться по мере уменьшения заряда исходной капли, что и подтверждается расчетом.

На рис. 3,а представлены рассчитанные на ЭВМ при исходном значении параметра Рэлея родительской капли  $W_2 = 10$ ,  $e_1^2 = 0.7$  зависимости

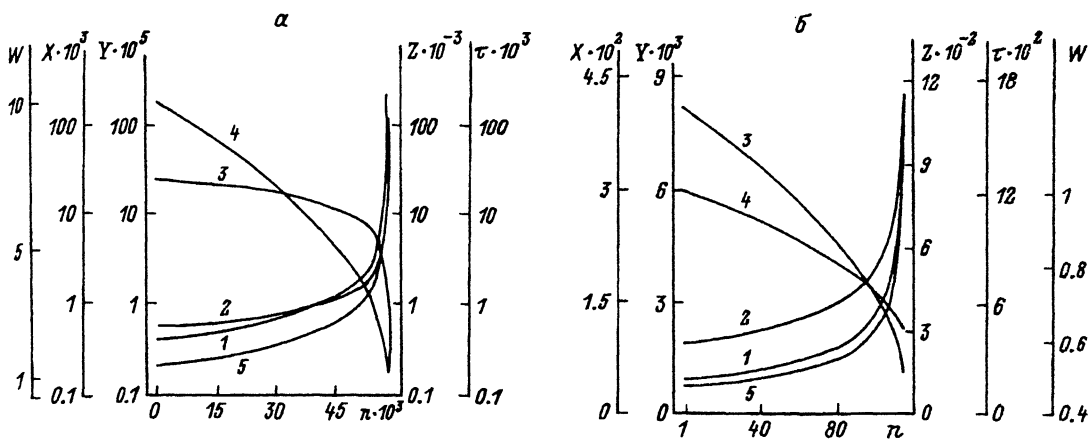


Рис. 3. Зависимость безразмерного заряда  $Y$  — 1, безразмерного радиуса  $X$  — 2, безразмерного удельного заряда  $Z$  — 3, параметра Рэлея остатка исходной капли  $W$  — 4 и обратной величины инкремента нарастания неустойчивости дочерних капелек  $\tau = \left[ \frac{8\sigma}{\rho R^3} (W - 1) \right]^{-1/2}$  — 5 от порядкового номера эмиттируемой капельки  $n$ , рассчитанные при исходном значении параметра Рэлея распадающейся исходной капли.  
 $W$ : а — 10, б — 1.

безразмерного заряда  $Y = q/Q$ , безразмерного радиуса  $X = r/R$  и удельного заряда  $Z = YX^{-3}$  дочерних капелек идеальной жидкости от их порядкового номера. Для сравнения на рис. 3,б приведены те же зависимости, рассчитанные при исходном значении параметра Рэлея  $W_2 = 1$ . Несложно видеть, что с увеличением исходного значения параметра Рэлея  $W_2$  резко увеличивается число дочерних капелек и уменьшаются их размеры и заряды. Так, при исходном значении  $W_2 = 10$ , при  $\sigma = 0.07$  Н/м капелька радиуса  $R = 0.1$  мкм будет распадаться, эмиттируя капельки радиусом  $r = 0.1$  нм, т.е. голые ионы. Но поскольку все рассмотрение проводится в рамках модели сплошной непрерывной среды, где такое структурное понятие, как ион, не предусмотрено, то можно ожидать, что распад капли при указанных исходных характеристиках будет реализовываться с эмиссией сольватированных ионов, которые тут же у поверхности родительской капли будут распадаться, освобождая ионы, которые и войдут в состав ионного пучка [26].

Влияние вязкости жидкости на закономерности распада капли проявится в изменении физической картины реализации неустойчивости. Напомним (см. раздел 1), что неустойчивость сильно заряженной капли начинается с вытягивания ставшей неустойчивой капли в фигуру, близкую к сфероидальной, вследствие экспоненциального роста амплитуды неустойчивой основной моды. Эмиссия же мелких сильно заряженных капелек, за счет которой происходит сброс излишнего заряда, является следствием перераспределения заряда по поверхности вытягивающейся капли. Увеличение плотности заряда на вершинах капли способствует резкому увеличению инкрементов неустойчивости высоких мод, при суперпозиции которых на вершинах вытягивающейся капли образуются эмиттирующие выступы. Отрыв вершин этих выступов за счет элект-



тростатического отталкивания от основной капли и есть эмиссия дочерних капелек. С началом сброса заряда дальнейшее вытягивание исходной капли прекращается. Влияние вязкости, проявляющееся прежде всего в демпфировании высоких мод капиллярных волн (образующих эмиттирующий выступ), приведет к уменьшению частоты эмиссии дочерних капелек, так как величины инкрементов высоких мод резко уменьшатся (рис. 2, а-в). Когда же частота эмиссии дочерних капелек по порядку величины приблизится к инкременту нарастания неустойчивости амплитуды основной моды исходной капли (определяющему вытягивание капли в сфероид), то удлинение капли за период эмиссии дочерних капелек может стать достаточно большим для реализации процедуры деления исходной капли пополам. Если заряды образовавшихся при этом двух капелек сравнимых размеров будут превышать рэлеевский предел, то они также начнут вытягиваться в сфероиды и их дальнейшая эволюция определится вкладом процесса испарения в увеличение их удельного заряда (согласно сказанному выше). Существенно, что эмиссия весьма мелких дочерних капелек, параметры которых рассчитывались в [21,22] (рис. 3), при реализации акта деления родительской капли пополам прекратится, так как удельный заряд каждой из пары образовавшихся капелек уменьшится, а величина параметра, характеризующего вязкость, увеличится по сравнению с исходной каплей.

Для количественной иллюстрации предлагаемого механизма влияния вязкости на закономерности распада сильно заряженных капелек отметим следующее.

1) Формирование эмиссионных выступов на вершинах распадающейся капли осуществляется за счет неустойчивости высоких мод капиллярных волн с номерами  $n \sim R/\tau \sim 10^2 \div 10^5$  (рис. 3,а).

2) Как несложно видеть из рис. 2,а и в, переход от мало вязкой капли к сильно вязкой приводит к снижению инкремента нарастания неустойчивости моды с  $n = 12$  уже примерно на два порядка, для более высоких мод это снижение должно быть еще более существенным.

3) Из рис. 3,а (кривая б) можно видеть, что для идеальной жидкости характерные масштабы изменения инкрементов неустойчивости основных мод исходной капли  $[8\sigma/\rho R^3]^{1/2}$  и дочерних капелек  $\left[\frac{8\sigma}{\rho r^3}\right]^{1/2}$  различаются в  $\sim 10^5$  раз для дочерних капелек, эмиттируемых первыми, и в  $\sim 10^2$  раз для капелек, эмиттируемых последними.

4) Влияние вязкости, вызывающее снижение более чем на два порядка инкрементов неустойчивости высоких мод, образующих эмиссионный выступ, приводит к выравниванию масштабов (рис. 2) изменения инкрементов неустойчивости: основной моды, контролирующей вытягивание исходной капли в сфероид, и высоких мод, образующих эмиссионный выступ, следствием чего может быть (согласно сказанному в предыдущем абзаце) деление родительской капли пополам.

Следует отметить, что по качественно подобной схеме должен рассматриваться распад заряженной капли в сильном внешнем электрическом поле, в котором выполняется условие сильной закритичности по отношению к суперпозиции поляризационного и собственного зарядов (критерий которой получен в [17]), на что указывалось в [10,24].

## Заключение

Подводя итог вышесказанному, отметим, что важную роль в формировании ионно-кластерного пучка в жидкостном масс-спектрометре может играть ЭГД диспергирование мелких капелек с  $R \leq 0.1$  мкм, несущих существенно запредельный по Рэлею заряд или же находящихся во внешнем поле с напряженностью, величина которой много больше критической для реализации ЭГД неустойчивости капельки по отношению к поляризадионному заряду при существенном влиянии вязкой диссипации. В таких условиях формирование ионно-кластерного пучка происходит при определяющем влиянии испарения нейтральной компоненты и сброса каплями заряда в виде кластеризованных ионов.

### Список литературы

- [1] *Simons D.S.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc. 1974. Vol. 15. N 3. P. 291-302.
- [2] *Галль Л.Н., Краснов Н.В., Куснер Ю.С.* и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 8. С. 1559-1571.
- [3] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 315-323.
- [4] *Александров М.А., Куснер Ю.С.* Газодинамические молекулярные, ионные и кластерные пучки. Л.: Наука, 1979. 271 с.
- [5] *Галль Л.Н., Беренчиков А.Н., Краснов Н.В.* и др. // Научное приборостроение. Методы и приборы биотехнологий. Л.: Наука, 1988. С. 16-23.
- [6] *Веренчиков А.Н., Лубо-Лесниченко К.Е., Маслов С.А.* и др. // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1987. С. 64-72.
- [7] *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // Научное приборостроение. Физика аналитических приборов. Л.: Наука, 1989. С. 28-35.
- [8] *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* // Научное приборостроение. Формирование пучков заряженных частиц. Л.: Наука, 1990. С. 26-30.
- [9] *Шееченко С.И.* // Научное приборостроение. Формирование пучков заряженных частиц. Л.: Наука, 1990. С. 30-37.
- [10] *Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Шееченко С.И.* // Научное приборостроение. 1991. Т. 1. № 1. С. 42-52.
- [11] *Hai S.P.F., Chan K.W., Cook K.D.* // Macromolecules. 1980. Vol. 13. P. 953-956.
- [12] *Balles P.G.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1981. Vol. 20. P. 564-570.
- [13] *Peyl Y.J.O., Zande W.J., Hoogerbrugge R.* et al. // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc. 1985. Vol. 67. P. 147-159.
- [14] *Fenn J.B., Mann M., Meng Ch.K.* et al. // Science. 1989. Vol. 246. N 4926. P. 64-71.
- [15] *Григорьев А.И.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 7. С. 1272-1278.
- [16] *Григорьев А.И., Синкевич О.А.* // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 6. С. 10-15.
- [17] *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белакина Е.И.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 6. С. 27-34.
- [18] *Григорьев А.И., Лазарянц А.Э.* // Изв. АН СССР. МЖГ. 1991. № 5. С. 11-17.
- [19] *Schweizer J.W., Hanson D.N.* // J. Coll. Int. Sci. 1971. Vol. 35. P. 417-423.
- [20] *Френкель Я.И.* // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. Вып. 6. С. 641-653.
- [21] *Grigor'ev A.I., Shiry'eva S.O.* // J. Phys. D. 1990. Vol. 23. N 11. P. 1361-1370.
- [22] *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 19-27.
- [23] *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Григорьева И.Д.* и др. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 4. С. 25-31.
- [24] *Шееченко С.И.* // Автореф. канд. дис. Л., 1990. 19 с.
- [25] *Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiry'eva S.O.* // J. Sci. Explor. 1991. N 2. P. 163-190.
- [26] *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 12. С. 9-20.

Ярославский университет

Поступило в редакцию  
25 мая 1992 г.  
В окончательной редакции  
13 ноября 1992 г.