

## Разработка метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии сверхзвуковых струй, ионизованных высоковольтным электронным пучком

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

Новосибирский государственный университет,  
630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: v.khudozhitkov@gs.nsu.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2023 г.  
В окончательной редакции 25 марта 2024 г.  
Принято к публикации 22 апреля 2024 г.

Предложена методика изучения масс-спектров кластированных потоков разреженных газов, использующая оригинальное сочетание двух средств диагностики сверхзвуковых струй: высоковольтного электронного пучка в сверхзвуковом кластированном потоке для ионизации частиц струи и молекулярно-пучковой масс-спектрометрии выделенного потока ионов. Предложены варианты измерительной системы, обеспечившие возможность ионизации частиц потока электронами заданной энергии на произвольно выбранном участке сверхзвуковой струи, а также уникальную возможность анализа процесса столкновений и обмена энергией между ионизованными и нейтральными частицами в условиях варьирования в широких пределах плотности нейтрального газа (частоты столкновений). Показаны возможности диагностической системы при различной газодинамике течений. Представлены рекомендации по выбору расстояния сопло–скиммер для различных геометрических и газодинамических параметров истечения и оптимального промежутка между электронным пучком и скиммером. Продемонстрированы возможности и преимущества реализованной методики. Представлен результат эмпирической оптимизации потенциалов системы транспорта ионов. Приведена иллюстрация возможностей разработанного метода.

**Ключевые слова:** молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, высоковольтный электронный пучок, сверхзвуковые струи, кластеры.

DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58138.295-23

### Введение

Техника молекулярных пучков, формируемых из сверхзвуковых струй разреженных газов с помощью скиммера, применяется для масс-спектрометрии много лет, начиная с пилотных работ Кантровица и Грея [1]. Этот метод, по сравнению с ранее используемым эффузионным [2], позволил существенно, на несколько порядков, увеличить интенсивность и сузить функцию распределения скоростей частиц в молекулярном пучке и соответственно расширить круг решаемых экспериментальных задач. Одной из сложных проблем, возникших при реализации метода, явилась необходимость корректного формирования молекулярного пучка из сверхзвуковой газовой струи с помощью вносимого в эту струю препятствия–скиммера [3–7]. В частности, был обоснован выбор оптимальных наружного и внутреннего углов конуса скиммера [3–5], острота передней кромки носика скиммера [6], а также необходимый уровень плотности в набегающем потоке [5,7] в сравнении с диаметром входного отверстия скиммера, т. е. минимальное число Кнудсена [4], при котором можно пренебречь скиммерным взаимодействием.

С ростом возможностей вакуумной техники, повышением производительности вакуумных насосов появилась возможность существенного роста расхода газа, исте-

кающего из форкамеры через звуковое или сверхзвуковое сопло. Рост локальной плотности, существенное снижение локальной температуры в сверхзвуковой струе привели к формированию кластеров [8–9]. Метод формирования кластеров в сверхзвуковом потоке со временем стал наиболее широко используемым для получения кластеров разных типов и размеров. Соответственно, возникла потребность диагностирования кластерных потоков.

Одним из наиболее доступных способов детектирования потоков с кластерами является масс-спектрометрия. В большинстве исследований, несмотря на разнообразие используемых типов масс-спектрометров (радиочастотные [10], времяпролетные [11], квадрупольные [12] и многие другие), определение масс частиц осуществляется при ионизации нейтрального молекулярного пучка непосредственно в детекторе масс-анализатора. Основной проблемой при использовании традиционных масс-спектрометров является инвазивный процесс ионизации нейтральных частиц, в котором используются преимущественно электроны энергий в диапазоне 40–100 eV. В условиях потоков смесей газов, особенно в присутствии в составе сложных молекул, эта проблема усугубляется многократно. Особенно сложные процессы возникают при масс-спектрометрии с использованием электронной ионизации в потоках с конденсацией, по-

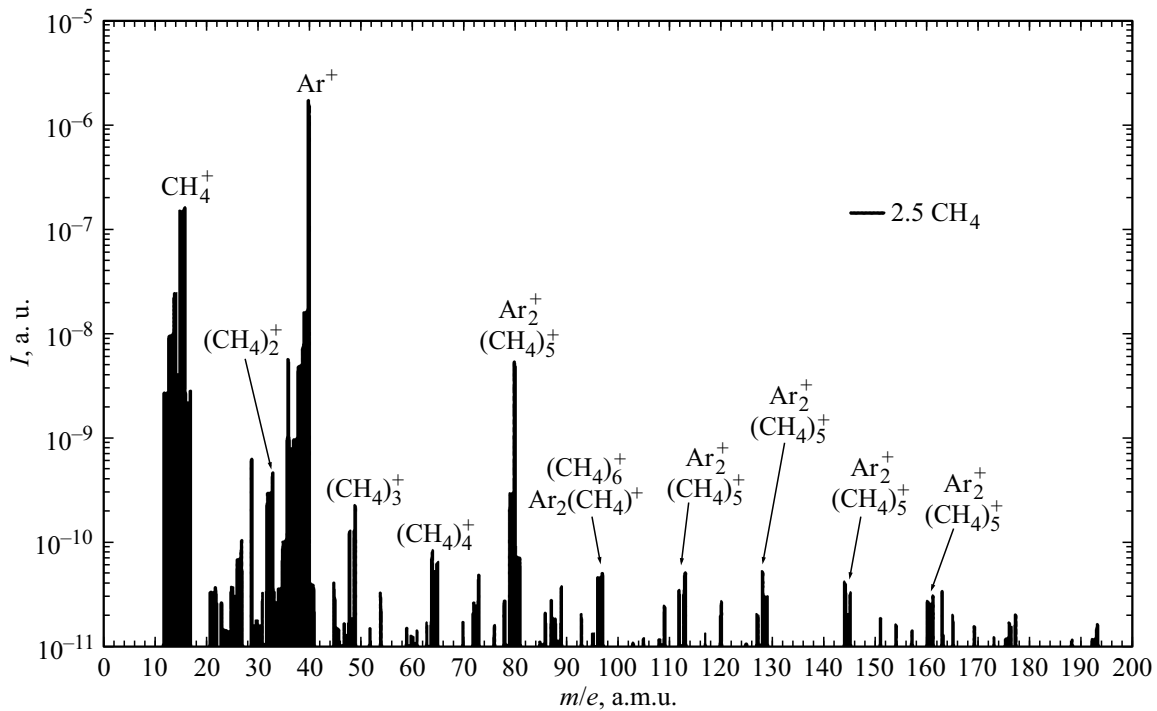


Рис. 1. Масс-спектр аргон-метановой смеси. Давление торможения  $P_0 = 300$  кПа.

сколько такая ионизация приводит к деструкции ван-дер-ваальсовых кластеров и образованию большого числа трудно отождествляемых осколков, что не позволяет получать достоверную информацию о реальном распределении масс частиц в кластеризованном потоке [13]. Применение фотонной ионизации [14–16] имеет ряд осложняющих моментов и не решает полностью данной проблемы. Типичный пример, иллюстрирующий масс-спектр смеси аргона с простейшим углеводородом — метаном при истечении сверхзвуковой струи через сверхзвуковое сопло в условиях конденсации, при давлении в форкамере сопла (давление торможения),  $P_0 = 300$  кПа, представлен на рис. 1, заимствованном из [17]. Активация газового потока в данном случае осуществлялась собственным электронным пучком масс-спектрометра с энергией электронов 70 эВ. Отметим, что в данном режиме и далее во всех измерениях температура в форкамере сопла (температура торможения) составляла  $298 \pm 2$  К.

Здесь мы не будем подробно анализировать полученный спектр, поскольку это сделано в цитируемой работе. Отметим только, что далеко не все пики удалось достоверно расшифровать. Кроме того, хорошо видно, что кластерные компоненты имеют значительно меньшую интенсивность, чем мономеры. Поэтому в подобных измерениях экспериментатору приходится ограничиваться регистрацией кластеров малого размера, как правило, димеров и тримеров, реже — тетрамеров.

В то же время исследование процессов формирования кластеров в сверхзвуковых струях [18–20] вызывает потребность в получении достоверной информа-

ции непосредственно из области сверхзвуковой струи. Для измерения параметров сверхзвуковых струй широко используется электронно-пучковая диагностика [21–26], традиционно применяемая для визуализации сверхзвуковых потоков, измерений локальной плотности и температуры. Авторы настоящей работы также имеют соответствующее оборудование [27,28] и продолжительный опыт использования электронно-пучковой диагностики в различных исследованиях, в том числе в кластеризованных потоках [29–32]. Однако до настоящего времени попыток использования высоковольтного электронного пучка, пересекающего сверхзвуковую струю в области перед установленным на оси струи скиммером в качестве источника ионов для молекулярно-пучковой масс-спектрометрии не предпринималось.

Рассмотрим проблемы, возникающие при реализации такого процесса. Установить скиммер в непосредственной близости от электронного луча не представляется возможным, поскольку, как показал опыт, помимо узкого, хорошо сфокусированного основного пучка в области вокруг него присутствует определенное количество рассеянных и вторичных электронов. Воздействие этих электронов приводит к разрушению тонкого и острого носика скиммера. Поэтому скиммер вынужденно должен размещаться на некотором удалении от электронного луча вниз по потоку. В настоящей работе экспериментальным путем было найдено оптимальное безопасное для скиммера расстояние от электронного пучка, составившее 10 мм. В результате промежутком в струе между осью электронного пучка и входным сечением скиммера оказывается область столкнове-

ний ионизованных и нейтральных частиц потока. Этот процесс столкновительного энергообмена прекращается только внутри скиммера при условии обеспечения необходимого числа Кнудсена. Для минимизации влияния энергообмена на этом участке струи целесообразно размещать электронный пучок и скиммер в области низкой плотности, когда столкновениями частиц вниз по потоку от электронного пучка можно было бы пренебречь. Однако если эта область находится далеко вниз по потоку, то, как показывают проведенные ранее исследования [33–35], в струю может проникать фоновый газ из окружающего пространства, что также может вносить искажения в регистрируемые параметры струи.

Второй, но не менее важной задачей является необходимость организации транспорта ионизованных частиц к детектору масс-спектрометра, находящемуся в молекулярно-пучковой секции с отключенным собственным блоком ионизации. Наибольшую сложность при организации доставки заряженных частиц потока на детектор масс-спектрометра и оптимизации фокусирующей системы является выбор параметров фокусирующих линз. Достаточно хорошо считаемый процесс для частиц, имеющих одинаковую или близкую массу (традиционные модели расчета ускорительной техники [36,37]), становится чрезвычайно сложным в кластированном потоке, когда массы частиц могут отличаться на несколько порядков. Вследствие этого подбор условий транспорта ионов через молекулярно-пучковую систему становится эмпирической проблемой.

Присутствует еще ряд задач и проблем. Прежде всего, это вероятная деструкция части кластеров в электронном пучке. Эта задача, рассмотренная во многих исследованиях как в нашей стране, так и за рубежом (см., например, [38–43]), до сих пор стоит в числе проблемных. Теоретическое моделирование процессов взаимодействия электронов различных энергий с кластерами различного, прежде всего большого, размера затруднено вследствие огромного числа элементарных процессов с неизвестными константами. Эксперименты с большими кластерами ограничены динамическим диапазоном масс-спектрометров, а также трудностью отличия осколков кластеров, образовавшихся в результате столкновений с электронами, от кластеров, не подверженных деструкции. Кроме того, доля конденсата в сверхзвуковом потоке, как правило, ограничена 10–30% от общего числа частиц, вследствие чего для регистрации всего распределения частиц по размерам требуется исключительно большой диапазон чувствительности масс-спектрометра. В настоящей работе, обладая масс-спектрометром с диапазоном масс от 1 до 1000, решать проблему деструкции кластеров под воздействием высоковольтного электронного пучка в настоящее время нереально. Возможно, подход к решению такой задачи будет найден при объединении в перспективе возможностей ионизационной молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с лазерной спектроскопией рэлеевского рассеяния [44,45].

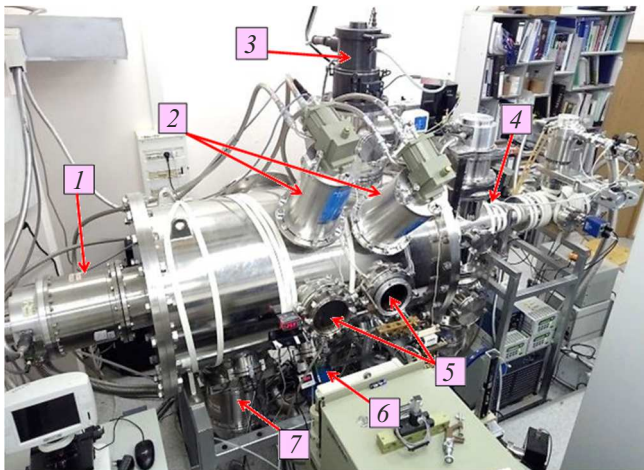
С другой стороны, изучение столкновительных процессов между ионизованными, возбужденными и нейтральными частицами с учетом возможности регулирования условий взаимодействия путем варьирования сорта газа, условий истечения (параметры торможения, размеры и форма сопел и т.д.), энергии электронов представляет несомненный интерес. Поэтому реализация предлагаемого метода, несмотря на ряд проблем, является целесообразной как для практических приложений, так и с точки зрения фундаментальных исследований.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена задача объединения традиционных методов электронно-пучковой диагностики и молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для изучения процессов, происходящих в кластированном сверхзвуковом потоке, ионизуемом электронами с энергией в несколько keV, путем получения и переработки информации, извлекаемой непосредственно из области взаимодействия. Решение этой задачи включает создание рабочего участка для экспериментального моделирования процессов ионизации кластеров высоковольтным электронным пучком, анализ возможности столкновительного энергообмена между кластерными ионами и нейтральными частицами в разреженной среде, обеспечение последующего бесстолкновительного транспорта атомных, молекулярных и кластерных ионов на масс-спектрометр, а также иллюстрацию возможностей метода на примерах.

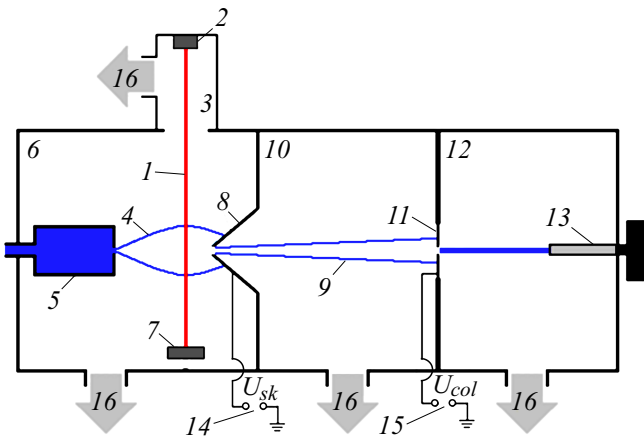
## 1. Описание экспериментального оборудования

Экспериментальные работы проводились на газодинамическом стенде ЛЭМПУС-2 отдела прикладной физики Новосибирского государственного университета, детально описанном в [28]. Формирование кластеров в газовом потоке требует тройных столкновений, обеспечение которых реализуется в сверхзвуковой струе высокой плотности. Соответственно, использование таких струй приводит к большому расходу истекающего газа и большой нагрузке на вакуумную откачную систему, что ограничивает диапазон возможных расходов газа. Поэтому в дополнение к приведенному в [28] вакуумному откачному оборудованию стенд был дооснащен вторым бустерным турбомолекулярным насосом высокой производительности и двумя дополнительными гелиевыми криогенными насосами, что повысило скорость откачки камеры до  $\sim 9000$  л/с в диапазоне остаточного давления от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  Па. Фотография стенда ЛЭМПУС-2 с модернизированной системой высоковакуумной откачки приведена на рис. 2 (вид на стенд сверху, со стороны оптического тракта).

Принципиальная схема новой методики приведена на рис. 3. Использовано сочетание традиционной схемы электронно-пучковой диагностики с также традиционной схемой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.



**Рис. 2.** Фотография стенда ЛЭМПУС-2. 1 — дополнительный турбомолекулярный насос, 2 — дополнительные гелиевые криогенные насосы, 3 — источник электронов, 4 — секции молекулярно-пучковой системы, 5 — окна оптического тракта, 6 — основной гелиевый криогенный насос, 7 — основной бустерный турбомолекулярный насос.



**Рис. 3.** Принципиальная схема метода: 1 — электронный пучок, 2 — источник электронов, 3 — секция электронного пучка, 4 — сверхзвуковая газовая струя, 5 — форкамера с соплом, 6 — камера расширения, 7 — коллектор электронов, 8 — скиммер, 9 — молекулярный пучок, 10 — послескиммерная секция, 11 — коллиматор, 12 — детекторная секция, 13 — квадрупольный детектор масс-спектрометра, 14, 15 — источники напряжения на скиммере  $U_{sk}$  и на коллиматоре  $U_{col}$ , 16 — к вакуумным насосам.

Электронно-пучковая диагностика здесь состоит из высоковольтного электронного пучка 1, эмитированного из источника электронов с полым катодом 2, расположенного в собственной вакуумной секции 3. Электронный пучок пересекает ось сверхзвуковой струи 4, истекающей из газового источника 5 в большой вакуумный объем камеры расширения 6 и собирается коллектором электронов 7. Схема молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, начиная от скиммера 8, обеспечивает

формирование молекулярного пучка 9, проходящего через откачиваемую до глубокого вакуума послескиммерную секцию 10, коллимирующую диафрагму 11 и сверхвысокововакуумную детекторную секцию 12. В итоге молекулярный пучок достигает входной апертуры детектирующей головки 13 квадрупольного масс-спектрометра Hiden Analytical EPIC1000.

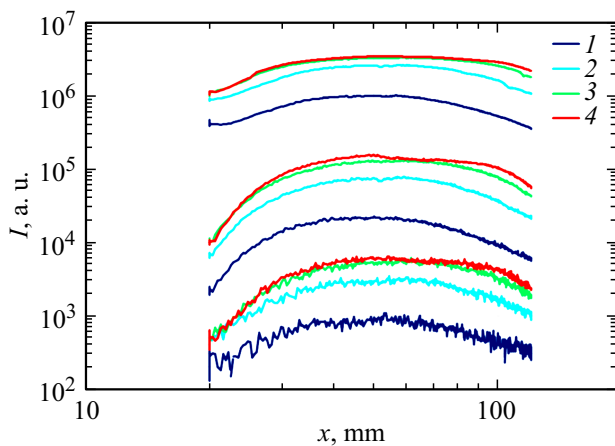
Особенностью данной схемы является возможность масс-спектрометрии состава сверхзвукового потока как в традиционной схеме при использовании собственного ионизатора масс-спектрометра с электронным пучком низкой энергии — вариант ЭПМС (электронно-пучковая масс-спектрометрия), так и при включенном высоковольтном электронном пучке в камере расширения с отключенным собственным блоком ионизации масс-спектрометра — вариант ВВЭП (высоковольтный электронный пучок).

Использование предложенной схемы измерения обладает рядом наиболее важных при изучении кластеризованных сверхзвуковых струй достоинств, таких, как способность варьирования энергии электронов, позволяющая выделить влияние процесса ионизации на регистрируемый масс-спектр; в варианте ВВЭП 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; допустима также вариация времени между ионизацией и детектированием ионных компонентов потока, что 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). Появляется также возможность сравнения масс-спектров, получаемых в двух вариантах ионизации потока, позволяющая оценить условия, в которых целесообразно использовать тот или иной метод.

Однако на пути реализации метода возникает ряд проблем: вероятное искажение состава ионов при их транспорте на детектор, в том числе рассеивание ионов не только в струе до скиммера, но и в молекулярном пучке; отсутствие локализации области отбора в скиммере ионизованных частиц струи в условиях неравномерности поперечного поля плотности в струе; широкий диапазон размеров кластеров. В настоящей работе рассмотрены и предложены варианты решения возникающих задач.

## 2. Выбор оптимальных условий измерений

Для исключения влияния газодинамических процессов скиммерного взаимодействия на отбор пробы из интересующей зоны сверхзвукового потока необходимо обеспечение локального числа Кнудсена на входном срезе скиммера,  $Kn_s > 1$  [4]. Поскольку при истечении



**Рис. 4.** Продольный профиль сверхзвуковой струи для мономеров (сплошная линия), димеров (штрихованная линия) и тримеров (штрихпунктирная линия) аргона. Сверхзвуковое сопло № 1,  $d^* = 0.18$  mm. Давление торможения: 1 — 150, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400 kPa.

струй из сверхзвуковых сопел в условиях конденсации оценка  $Kn_s$ , а  $\rho_{i01}$  затруднена, в настоящей работе для нескольких различных сопел, параметры которых приведены в табл. 1, проведен экспериментальный выбор положения скиммера в струях с различным средним числом частиц в кластере, при котором скиммерным взаимодействием можно пренебречь. В качестве примера на рис. 4 приведены результаты измерения амплитуды мономеров, димеров и тримеров аргона в зависимости от расстояния от сопла № 1 при различных значениях давления торможения. Параметры истечения приведены в табл. 1. Измерения проводились по традиционной схеме ионизации — в детекторе масс-спектрометра (вариант ЭПМС). Средний размер кластеров вычислен по формулам, предложенным в [46].

Зависимости плотности на оси молекулярного пучка от условий в сверхзвуковой струе хорошо известны. При фиксированной геометрии молекулярно-пучковой системы плотность на оси молекулярного пучка  $n_b$  зависит от плотности в сверхзвуковом потоке на входном срезе скиммера  $n_s$  и от квадрата скоростного отношения  $S$  [47,48]:

$$n_b \sim n_s \cdot S^2,$$

где  $S = \frac{w}{\sqrt{2 \cdot k \cdot T / m}}$ ,  $w$  — направленная (иначе — гидродинамическая) скорость потока,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $m$  — масса частиц. Заметим, что величина скоростного отношения, т.е. отношения направленной скорости потока к наиболее вероятной скорости хаотического движения молекул, на  $(\gamma/2)^{0.5}$  меньше соответствующего числа Маха (где  $\gamma$  — отношение теплоемкостей, для одноатомного газа  $\gamma = 5/3$ ).

По мере удаления скиммера от сопла амплитуда сигналов на оси молекулярного пучка растет вследствие постепенного ослабления скиммерного взаимодействия

и роста скоростного отношения, несмотря на падение плотности в сверхзвуковом потоке. После ослабления влияния взаимодействия струи со скиммером и замедления роста скоростного отношения преобладающим оказывается падение плотности в струе (обратно пропорционально квадрату расстояния). Этот результат с некоторыми особенностями, обусловленными различным средним размером формируемых в струе кластеров при разных давлениях торможения, характерен как для мономеров, так и для малых кластеров, зависимости которых приведены на рис. 4.

Оптимальным для отбора проб с помощью скиммера является сигнал максимальной амплитуды, но при минимальном влиянии скиммера. Согласно приведенным на рис. 4 графикам, для сопла № 1 это  $x = 55 \pm 10$  mm. Очевидно, что физические размеры струй в зависимости от параметров торможения и геометрии сверхзвуковых сопел меняются. Поэтому данное значение является оптимальным только для использованного диапазона газодинамических параметров истечения и не претендует на универсальность. Аналогичным методом были определены оптимальные расстояния сопло–скиммер для всех используемых в работе сопел и газовых смесей (сопло № 2 —  $40 \pm 10$  mm; сопло № 3 —  $45 \pm 10$  mm; сопло № 4 —  $40 \pm 10$  mm).

Дальнейший поиск оптимальных режимов выполнен в варианте ВВЭП при энергии электронов высоковольтного пучка  $E_{eb} = 10$  keV. Рассмотрим подробно вопрос выбора расстояния между электронным пучком и скиммером,  $L_{eb-sk}$ . Очевидное желание поместить носик скиммера в области электронного пучка для мгновенного (моментального) отбора ионизованных частиц в молекулярный пучок неосуществимо, как было отмечено выше, из-за высокой энергии электронов, способных испарить острую кромку скиммера. В то же время увеличение или вариация в исследовательских целях расстояния  $L_{eb-sk}$  не входили в задачи настоящей работы. Поэтому скиммер размещался на минимально возможном расстоянии от электронного пучка. Видимый диаметр первичного электронного луча составлял, как правило, около 1 mm. Однако светящийся ореол вокруг основного луча электронного пучка свидетельствует о наличии вокруг первичного пучка достаточно большого числа рассеянных и вторичных электронов. Как правило, эти электроны не могут внести заметных искажений при измерениях плотности или заселенности вращательных уровней молекул вследствие их малой доли, однако их энергии вполне достаточно для нагрева и даже подплавления острой передней кромки скиммера. Кроме того, существует ненулевая вероятность спонтанного кратковременного сбоя фокусирующей системы используемой электронной оптики, вследствие чего электронный луч на короткий промежуток времени может расфокусироваться до ширины свыше 10 mm в диаметре. Потеря одного из дефицитных скиммеров вынудила авторов в качестве предосторожности не размещать переднюю

Таблица 1. Параметры истечения сверхзвуковой струи из сверхзвуковых и звукового сопел

№ режима	Давление торможения, $P_0$	Давление фона, $P_\infty$	$\sqrt{P_0/P_\infty}$	Средний размер кластеров, $N_{cl}$ , $A_g$ , [46]			
				Сопло № 1 (сверхзвуковое), $d^* = 0.18$ mm $D_a = 2.55$ mm $M_a = 14.7$	Сопло № 2 (сверхзвуковое), $d^* = 0.24$ mm $D_a = 3.0$ mm $M_a = 13.5$	Сопло № 3 (сверхзвуковое), $d^* = 0.21$ mm $D_a = 3.5$ mm $M_a = 16.5$	Сопло № 4 (звуковое), $d^* = 0.505$ mm
	kPa	Pa		Частиц в кластере	Частиц в кластере	Частиц в кластере	Частиц в кластере
1	50	0.25	447	15	< 5	35	7
2	150	0.41	605	94	29	377	44
3	200	0.49	639	233	46	741	79
4	300	0.67	669	603	90	1921	204
5	400	0.85	686	1186	219	3777	401

Примечание.  $d^*$  — диаметр критического сечения сопла,  $D_a$  — диаметр выходного сечения сопла,  $M_a$  — число Маха на выходном сечении сопла.

острую кромку скиммера ближе 10 mm от оси электронного пучка. В результате был выбран минимально возможный размер  $L_{eb-sk} = 10$  mm, что составляет от 20 до 55 калибров для разных диаметров критического сечения используемых в работе сопел. Отметим, что для, например, сверхзвукового сопла с критическим диаметром 0.18 mm (табл. 1) на расстоянии порядка 50 mm от выходного среза сопла, т.е. в  $\sim 275$  калибрах, падение локальной плотности на отрезке в 10 mm составит  $\sim 40-50\%$ .

Оценки числа столкновений на отрезке  $L_{eb-sk}$  между частицами различного сорта (нейтралы, ионы, молекулы, кластеры) при истечении аргона через сверхзвуковое сопло № 1 для различных давлений торможения (50–400 kPa) приведены в табл. 2. Результаты получены исходя из предположения вероятности образования ионизированных частиц под воздействием высоковольтного электронного пучка примерно 0.01–0.1% при доле кластеров в потоке не более 20–30%. Ограничение доли кластеров в потоке обусловлено тем, что образование димеров требует тройных столкновений, в результате которых одна из сталкивающихся частиц забирает избыток энергии, а оставшиеся две объединяются в кластер [49]. Выбор значения вероятности ионизации обусловлен результатами экспериментов по измерению соотношения тока ионов в струе после ионизации к току электронного пучка [22,25,27]. Данные по плотности на отрезке  $L_{eb-sk}$  взяты из теоретического (изэнтропического) расчета. Поскольку профили плотности в сверхзвуковых струях в присутствии конденсации лежат ниже изэнтропической зависимости, приведенные оценки дают заведомо завышенные значения, принимаемые за верхний предел числа столкновений. Согласно выполненным оценкам, несмотря на то, что скорость движения ионов к скиммеру существенно превышает скорость нейтральных частиц, столкновениями любых мономерных и кластерных ионов, любых частиц при давлениях ниже 150 kPa, а также нейтральных и ионизированных мономеров между собой и с нейтральными кластерами на отрезке  $L_{eb-sk}$ ,

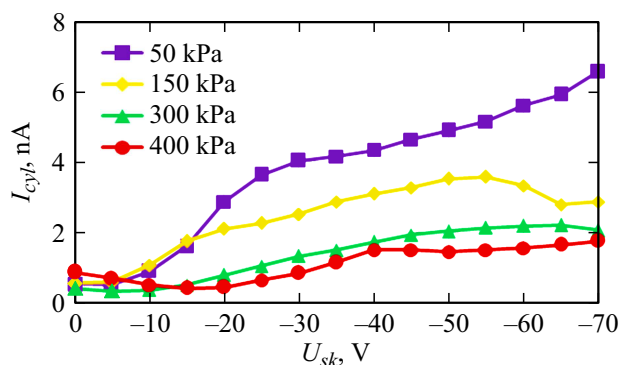
Таблица 2. Количество столкновений на отрезке  $L_{eb-sk}$  между частицами различного сорта при истечении аргона через сверхзвуковое сопло № 1

$P_0$ , kPa	Ион	Нейтральная частица	
		Мономер	Кластер
150	Кластерный	4	1
200	Кластерный	12	5
300	Кластерный	24	10
400	Кластерный	74	32

можно пренебречь. Возможное число столкновений для других условий приведено в табл. 2. Таким образом, предложенный вариант размещения скиммера вниз по потоку от электронного пучка не вносит существенных искажений в регистрируемые процессы.

Поскольку доступные программы оптимизации движения заряженных частиц в электрических или магнитных полях [36,37] не применимы в условиях перепада на два и более порядка масс отбираемых ионов, проверка оптимальности условий отбора ионов в скиммер с помощью электрического поля проведена экспериментальным путем. Для этого на скиммер подавался регулируемый потенциал, а в послескиммерной секции устанавливался цилиндр Фарадея, обеспечивающий регистрацию ионов в приосевой области молекулярного пучка. Для положительно заряженных ионов изменение ускоряющего напряжения на скиммере ограничено следующими причинами. Во-первых, отрицательный потенциал на скиммере влиял на электронный пучок, тем более что заряд внутри „шнура“ электронов не скомпенсирован. Поэтому повышение напряжения на скиммере приводило к отклонению электронного луча вверх по потоку. Во-вторых, уровень фонового давления в экспериментах способствовал возникновению микро-разрядов на скиммере и пробоев между скиммером и





**Рис. 5.** Зависимость тока ионов в молекулярном пучке от потенциала на скиммере. Аргон, сверхзвуковое сопло № 2,  $d^* = 0.24$  mm,  $M_a = 13.5$ .

заземленными элементами конструкций внутри камеры расширения. Поэтому в настоящей работе напряжение на скиммере не увеличивалось выше  $-70$  V.

Зависимости ионного тока  $I_{cyl}$  на цилиндре Фарадея от напряжения на скиммере  $U_{sk}$  в диапазоне от 0 до  $-70$  V с несколькими сверхзвуковыми соплами и при вариации давления торможения с соответствующей вариацией среднего размера кластеров приведены на рис. 5 для сопла № 2 (табл. 1). Анализ полученных результатов, демонстрируя большой экспериментальный разброс данных, тем не менее выявил основные тенденции: увеличение ионного тока при росте отрицательного напряжения на скиммере и уменьшение ионного сигнала с ростом давления торможения и соответственно среднего размера кластеров в струе. Логичным объяснением установленных зависимостей является ослабление влияния фокусирующего воздействия электрического поля на ионы большей массы с учетом преобладания тяжелых кластеров вблизи оси потока. Однако очевидно, что процесс достаточно сложный. Для дальнейших исследований выбиралось значение потенциала на скиммере, при котором для большинства давлений торможения наблюдается максимальный ток ионов. Поскольку наибольший ток ионов для давлений торможения 150, 300 и 400 кПа наблюдается в диапазоне значений  $|U_{sk}| = 50-55$  V, было выбрано значение  $U_{sk} = -50$  V с целью минимизации вероятности пробоев на скиммере. Следует подчеркнуть, что задача фокусировки потока ионов, состоящего из частиц с массой, отличающейся на порядки, а также распределенных в пространстве внутри и вне сверхзвуковой струи, является весьма сложной даже в случае решения проблемы накопления разряда на поверхности скиммера. Как отмечено выше, попытка использования наработанного опыта методов фокусировки заряженных частиц в ускорителях не дала положительного результата.

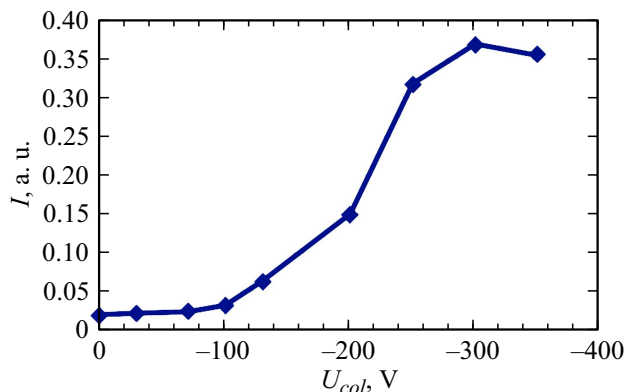
Вариация напряжения на коллиматоре, являющемся промежуточным фокусирующим элементом при транспортировке ионов, образованных в сверхзвуковом потоке, в масс-анализатор квадрупольного масс-спектрометра, осуществлена при выбранных расстояни-

ях сопло-электронный пучок-скиммер с учетом необходимости нарастания ускоряющего потенциала между скиммером, коллиматором и входной сеткой анализатора масс-спектрометра. На рис. 6 приведен пример полученной зависимости суммарного сигнала, регистрируемого масс-спектрометром, от ускоряющего напряжения на коллиматоре для струи аргона, истекающей из сопла № 3 при давлении торможения  $P_0 = 400$  кПа, т.е. в режиме с максимальным размером кластеров. Расстояние между скиммером и коллиматором составляло 850 mm, между коллиматором и входной апертурой масс-анализатора — 500 mm.

Как и следовало ожидать, рост амплитуды сигнала начинается при  $U_{col} < -50$  V. При значениях  $U_{col} < -300$  V рост зависимости прекращается вследствие превышения по модулю потенциала на коллиматоре над потенциалом на входной сетке масс-анализатора. Поэтому в данном варианте режима ВВЭП для проведения дальнейших исследований выбрано значение  $U_{col} = -300$  V.

Оценки скорости движения ионов и длины свободного пробега ионов мономеров и кластеров приведены в табл. 3. Оценки скорости выполнены на основе закона сохранения энергии при движении в электрическом поле:  $0.5 \cdot m \cdot v_0^2 + q \cdot U_{sk} = 0.5 \cdot m \cdot v^2$ , где  $v_0$  — скорость направленного движения заряженной частицы в момент ионизации,  $v$  — скорость направленного движения заряженной частицы в момент прохождения отверстия в носике скиммера,  $m$  — масса движущейся частицы. Оценка длин свободного пробега была выполнена на основе оценки числа столкновений ионов с фоном послескиммерной и детекторной секций.

Скорость направленного движения нейтральных частиц аргона  $\sim 550$  m/s. В свою очередь, суммарная скорость ионов между электронным пучком и скиммером  $V_{sk}$ , при выбранных значениях потенциалов на скиммере, не превышает 15 500 m/s для мономеров и 740 m/s — для кластеров размером 1000 частиц на кластер. В свою очередь при выбранном потенциале на коллиматоре ион мономера достигает скорости



**Рис. 6.** Зависимость интенсивности суммарного сигнала, регистрируемого масс-спектрометром, от потенциала, подаваемого на коллиматор. Сверхзвуковое сопло № 3,  $d^* = 0.21$  mm,  $D_a = 3.5$  mm,  $M_a = 16.5$ . Потенциал на скиммере  $U_{sk} = -50$  V.

**Таблица 3.** Некоторые параметры истечения аргона, рассчитанные для заданного значения среднего размера кластеров в потоке

$N_{cl}$ частица/ кластер	$P_{\infty}$ , Pa	$P_{ps}$ , $\mu$ Pa	$P_{det}$ , $\mu$ Pa	$V_{sk}$ , km/s	$V_{col}$ , km/s	$\lambda_{ps}$ , m	$\lambda_{det}$ , m	$Kn_{ps}$	$Kn_{det}$
1				15.5	38.0	9.3–26.8	209.7–789.8	10.9–31.5	419.4–1082.5
5	0.3	760	25.3	7.0	17.0	6.1	185.1	7.2	370.1
15	0.25	506.6	17.3	4.0	9.8	4.4	129.8	5.2	259.5
29	0.5	813.3	41.3	2.9	7.1	1.8	35.1	2.1	70.2
46	0.64	853.3	50.7	2.4	5.6	1.2	21.0	1.5	42.0
90	0.84	1053.25	60.0	1.7	4.0	0.6	11.3	0.8	22.6
94	0.41	733.3	33.3	1.7	3.9	0.9	19.8	1.0	39.5
219	1.08	1319.9	65.3	1.2	2.6	0.3	5.7	0.3	11.4
233	0.5	960	40	1.2	2.5	0.4	8.9	0.4	17.8
603	0.67	1253.2	48	0.8	1.6	0.2	3.9	0.2	7.8
1186	0.85	1466.5	52	0.7	1.1	0.1	2.3	0.1	4.5

$\sim 38\,000$  m/s, а ион кластера — 1320 m/s при размере кластера 1000 частиц на кластер.

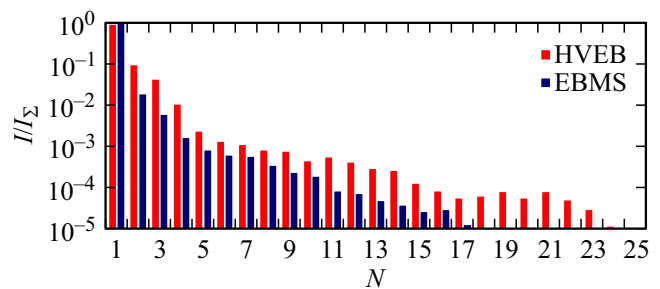
Здесь  $P_{\infty}$ ,  $P_{ps}$ ,  $P_{det}$  — давление фонового газа в камере расширения, послескиммерной и детекторной секциях соответственно;  $V_{sk}$ ,  $V_{col}$  — скорости, приобретенные ионами на входных срезах скиммера и коллиматора соответственно;  $\lambda_{ps}$ ,  $\lambda_{det}$  — средняя длина свободного пробега ионов в послескиммерной и детекторной секциях;  $Kn_{ps}$ ,  $Kn_{det}$  — соответствующие числа Кнудсена для ионов по характерным продольным размерам этих секций.

Как следует из оценок, приведенных в табл. 3, вероятность пролета ионов мономеров и кластеров на пути от скиммера до масс-анализатора без столкновений в основном достаточно велика. И только в послескиммерной секции большие ионные кластеры имеют шанс столкнуться с частицами фонового газа при максимальных нагрузках на откачную систему этой секции. Поэтому при отключенном собственном блоке ионизации молекулярного пучка в выбранных режимах истечения газа из сопел, регистрируемые масс-спектрометром данные характеризуют процессы, произошедшие при взаимодействии электронов высоковольтного пучка с частицами сверхзвукового потока, с учетом поправок, вносимых на пути транспорта частиц из области ионизации до детектора масс-спектрометра. Разработанная система (с изложенными ограничениями) является альтернативным методом изучения процессов, происходящих в сверхзвуковых кластеризованных потоках, истекающих из сопел в разреженную среду.

### 3. Примеры результатов использования метода ВВЭП

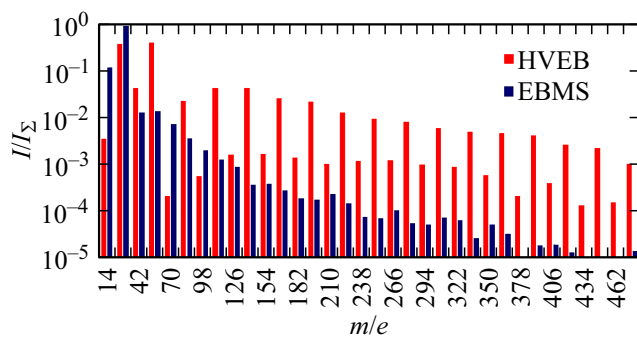
Ниже приведено несколько примеров результатов, полученных при проведении исследований в кластеризованных струях с использованием метода ВВЭП.

На рис. 7 представлено сравнение масс-спектра аргона, полученного при одних и тех же газодинамических параметрах обоими методами — ЭПМС и ВВЭП. Для измерений использовалось звуковое сопло диаметром 0.505 mm. Сравнение выполнено при давлении торможения 100 kPa на расстоянии сопло–скиммер 40 mm. Для удобства сопоставления полученные результаты в обоих режимах нормированы на сумму амплитуд пиков зарегистрированных масс во всем регистрируемом диапазоне масс ( $m/e$ ). Здесь заметно, что в то время как амплитуда мономеров в режиме ВВЭП на 15% меньше, чем в режиме ЭПМС, амплитуды кластерных пиков во всем регистрируемом диапазоне в несколько раз выше. Тем не менее не зарегистрирован ожидаемый максимум амплитуды в области  $m/e \sim 1000$ , хотя оценка среднего размера кластеров по [46] дает значение  $\langle N \rangle = 25$ . Наблюдаемая на рис. 7 картина, а также анализ литературных данных (например, [19]) позволяет сделать предположение, что повышение энергии ионизирующих электронов снижает эффективность взаимодействия электронов с частицами струи, в том числе с



**Рис. 7.** Сравнение нормированных на суммарный сигнал масс-спектров кластеризованного потока аргона, зарегистрированного методом ЭПМС (синий) и методом ВВЭП (красный). Давление торможения 100 kPa. Средний размер кластеров по [46]  $\langle N \rangle = 25$ . Звуковое сопло № 4,  $d^* = 0.505$  mm.  $N$  — размер кластерного иона ( $m/e = 40 \cdot N$ ).





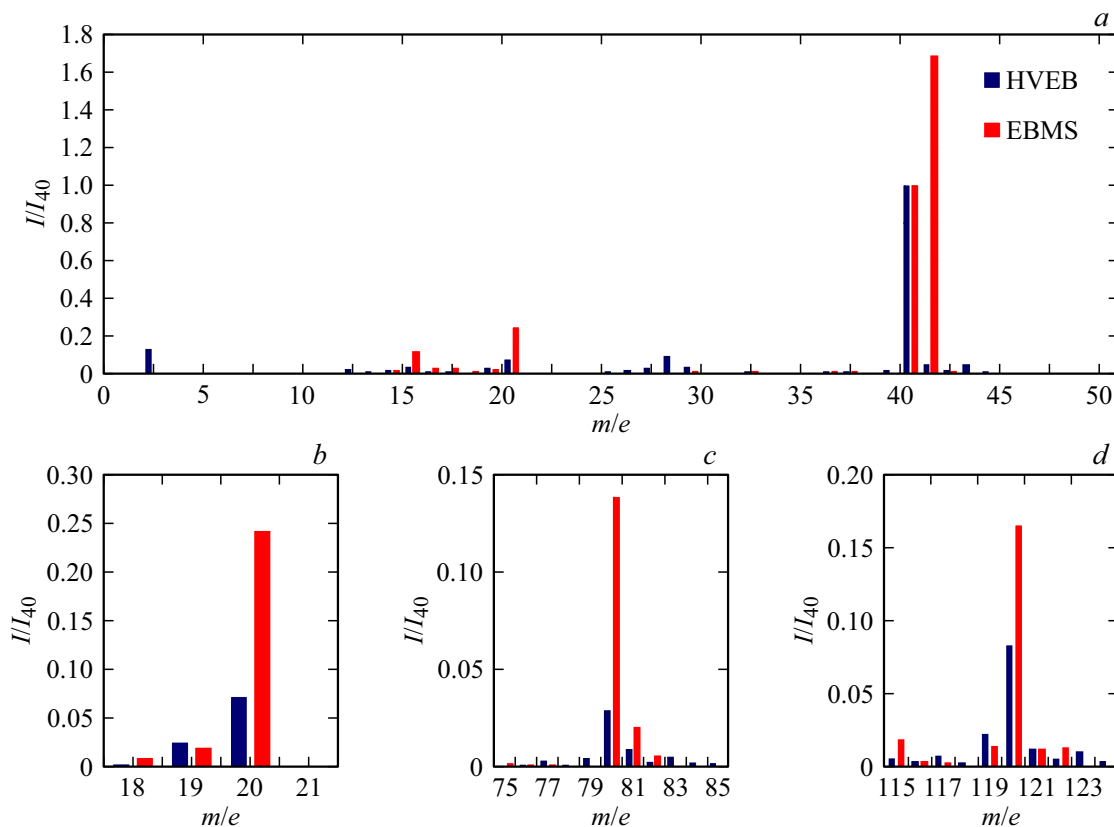
**Рис. 8.** Сравнение нормированных на суммарный сигнал масс-спектров кластеризованного потока азота, зарегистрированного методом ЭПМС (синий) и методом ВВЭП (красный). Давление в форкамере сопла 140 кПа. Средний размер кластеров по [46]  $\langle N \rangle = 40$ . Звуковое сопло № 4,  $d^* = 0.505$  mm.

кластерами, и, как следствие, уменьшает интенсивность распада кластеров в результате ионизации.

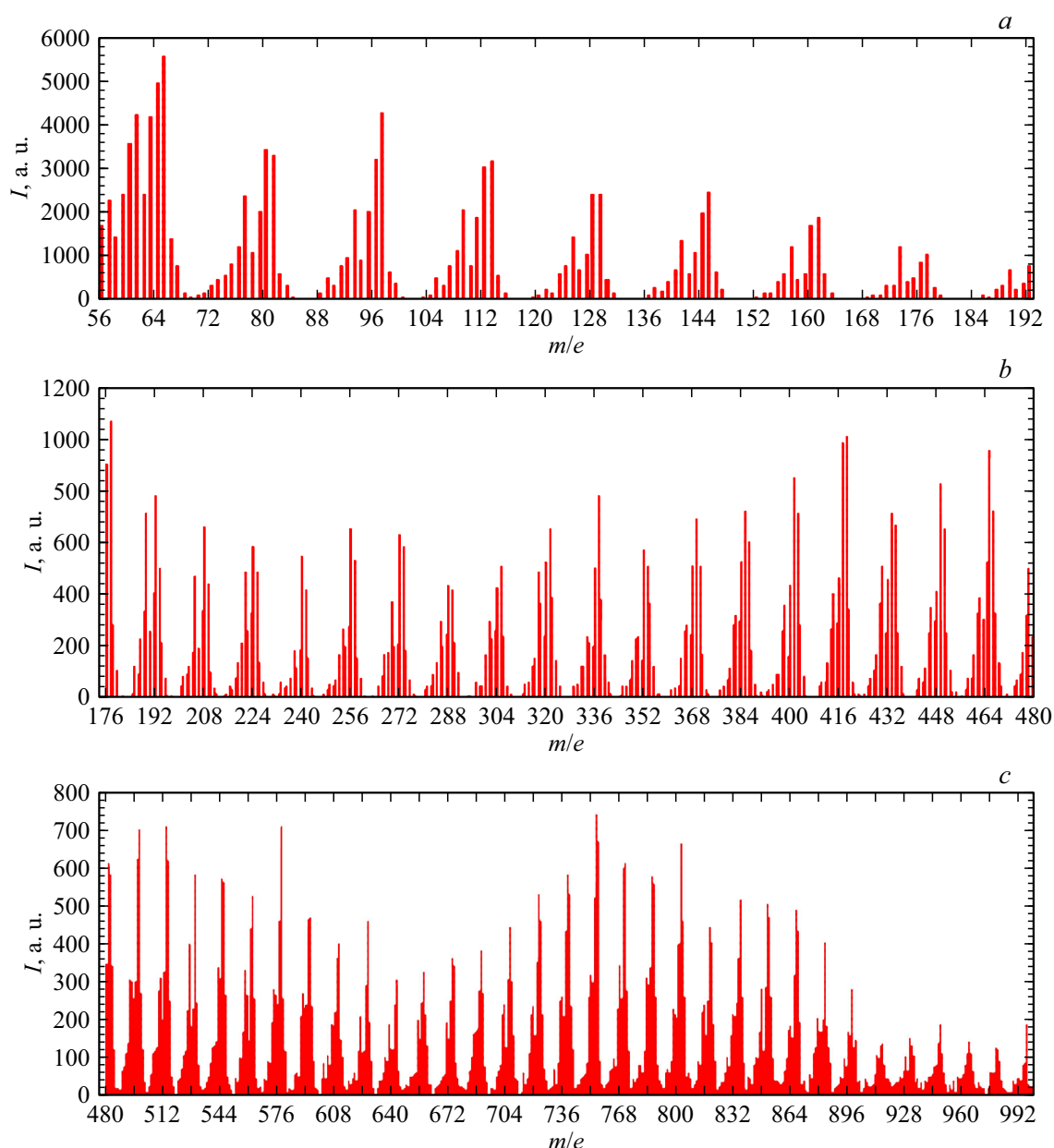
Для подтверждения сделанного выше предположения была выполнена регистрация масс-спектров сверхзвукового кластеризованного потока азота при одних и тех же газодинамических параметрах методами ЭПМС и ВВЭП. Данные масс-спектры, нормированные на суммарную интенсивность сигналов, представлены на рис. 8. Как можно заметить, на данном графике, также как и

на рис. 7, при регистрации методом ВВЭП наблюдается падение интенсивности мономерного пика азота в 2.3 раза при значительном, более чем на порядок, росте интенсивности пиков на кластерных массах азота. Таким образом, наблюдаемый результат на рис. 8 подтверждает вывод об информативности метода ВВЭП для изучения процессов в кластеризованных потоках.

Результаты экспериментов по регистрации масс-спектра сверхзвукового кластеризованного потока смеси аргон–водород (90%:10%) при ионизации струи методами ЭПМС и ВВЭП представлены на рис. 9, *a*. На рис. 9, *b–d* даны более подробно некоторые отдельные участки этого масс-спектра. Для сопоставления результаты во всем регистрируемом диапазоне масс ( $m/e$ ) в обоих режимах нормированы на интенсивность соответствующего пика аргона ( $m/e = 40$ ). В результате сравнения на рис. 9, *b* установлено, что при использовании метода ВВЭП относительная доля двукратно ионизованных мономеров почти в 3.5 раза превышает результат, полученный методом ЭПМС. Согласно рис. 9, *c, d*, относительная доля ионов димеров и тримеров аргона увеличивается в несколько раз, а интенсивность пика ионов протонированного аргона при регистрации методом ВВЭП в кластеризованном потоке вырастает более чем на порядок. Наблюдается рост относительной интенсивности пиков ионов протонированных димеров и тримеров аргона. Данный результат



**Рис. 9.** Сравнение масс-спектров сверхзвукового потока газовой смеси  $\text{Ar} + \text{H}_2$ , зарегистрированных методами ЭПМС (синий) и ВВЭП (красный) и построенных с нормировкой на пик аргона ( $m/e = 40$ ). Сверхзвуковое сопло № 1. Давление торможения 100 кПа. Расстояние сопло–скимпер составляет 30 mm.



**Рис. 10.** Масс-спектр в смеси 20%CH<sub>4</sub> + 80%He в диапазоне масс: *a* — 56 < *m/e* < 192; *b* — 176 < *m/e* < 480; *c* — 480 < *m/e* < 1000. Метод измерения — ВВЭП. Сверхзвуковое сопло № 1. Давление торможения 300 кПа. Расстояние сопло—скиммер 40 мм.

позволяет обнаружить и проанализировать процессы протонирования аргона в кластеризованном потоке, определить роль кластеров, а также возможную роль в этом процессе столкновений нейтральных и заряженных частиц вниз по потоку от области ионизации.

Еще одним примером исследований, проводимых нами с использованием методики ВВЭП, является инициация энергообмена и синтеза новых соединений в сверхзвуковом кластеризованном потоке смеси метана с буферным газом. Вследствие большого различия в амплитудах мономеров, димеров, тримеров и остальных кластеров метана для удобства анализа на рис. 10 представлен

масс-спектр смеси 20%CH<sub>4</sub> + 80%He в диапазоне масс 56 < *m/e* < 1000, тогда как пики малых масс приведены в табл. 4.

Примечательной особенностью приведенного масс-спектра является регулярное образование ионов вида (CH<sub>4</sub>)<sub>q-1</sub>CH<sub>5</sub><sup>+</sup> (*q* = 1, 2, ...), интенсивность которых с ростом *m/e* возрастает по сравнению с интенсивностью ионов (CH<sub>4</sub>)<sub>q</sub><sup>+</sup>. При дальнейшем росте *m/e*, при *q* > 10, обнаруживаются кластеры (CH<sub>4</sub>)<sub>q-2</sub>(CH<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> и даже (CH<sub>4</sub>)<sub>q-3</sub>(CH<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, сравнительная интенсивность пиков которых также нарастает. Также систематически образуются кластерные пики вида (CH<sub>4</sub>)<sub>q-1</sub>CH<sup>+</sup>. Стоит

Таблица 4. Интенсивность пиков масс-спектра в смеси 20%CH<sub>4</sub> + 80%He для некоторых масс  $m/e < 56$ 

$m/e$	12	13	14	15	16	32	48
$I, \text{a.u.}$	$2.2 \cdot 10^5$	$5.0 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^6$	$5.6 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^4$

отметить наличие ряда более интенсивных по сравнению с окружающими массовых пиков, соответствующих размерам кластеров 16, 21, 26, 29, 47 и ряда других, что подтверждает наличие более устойчивых соединений, характерных для масс-спектрометрии при электронной ионизации более высоких углеводородов [50,51]. Приведенные результаты значительно расширили диапазон регистрируемых кластерных пиков по сравнению с аналогичными данными, полученными методом ЭПМС [52]. Таким образом, приведенные примеры использования методики ВВЭП иллюстрируют более широкие возможности метода для анализа массового состава кластеризованных молекулярных пучков.

Помимо развития работ, проиллюстрированных на приведенных примерах, сформулируем некоторые новые задачи, которые возможно исследовать при использовании варианта ионизации непосредственно в сверхзвуковой струе, а также изучить при сравнении двух использованных методик. Во-первых, совершенно очевидно, что высоковольтный электронный пучок нагревает газ струи [22]. В традиционной электронно-пучковой диагностике этот нагрев, как правило, не учитывается, поскольку времена жизни возбужденных частиц малы по сравнению со временем между столкновениями в локальном диагностируемом объеме [24]. В случае ВВЭП процесс столкновений в диапазоне между электронным лучом и скиммером неизбежен даже при условии, когда (как было указано выше) максимально увеличивается расстояние сопло–скиммер. Это позволяет выполнить исследование такого процесса. Во-вторых, как показывают наши измерения [53,54], времена жизни возбужденных кластеров могут быть значительно больше, чем у мономеров. Данный вопрос, неоднократно обсуждавшийся в литературе [19,55], может быть также изучен при использовании ВВЭП, в частности, при поиске условий конверсии легких углеводородов [30]. В-третьих, согласно работам [56–58], введение электронного пучка в сверхзвуковой поток может инициировать электрон-стимулированную конденсацию, изучение которой также представляет несомненный интерес.

## Выводы

В рамках настоящей работы предложена и апробирована методика, использующая возможности традиционной высоковольтной электронно-пучковой техники в сочетании с молекулярно-пучковой масс-спектрометрией для диагностики процесса ионизации и деструкции кластеризованных сверхзвуковых потоков. До настоящего

времени попыток использования ВВЭП, пересекающего сверхзвуковую струю в области перед установленным на оси струи скиммером в качестве источника ионов для молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, не предпринималось. Созданный рабочий участок для экспериментального моделирования процессов ионизации кластеров ВВЭП с их последующим транспортом на масс-спектрометр с отключенным собственным блоком ионизации обеспечил расширение интервала регистрируемых массовых пиков кластерных частиц в пределах динамического диапазона использованного масс-спектрометра. Найдены условия, в которых удалось минимизировать влияние на результаты измерений скиммерного взаимодействия, проникновения в сверхзвуковую струю фонового газа из окружающего пространства, а также столкновительных процессов в промежутке между электронным пучком и скиммером. В результате полученного опыта приведены рекомендации по выбору оптимальных расстояний между соплом, электронным пучком и скиммером, представлены конкретные значения расстояний для использованных конструкций сопел и диапазона реализованных газодинамических параметров системы. Экспериментально определены параметры ионной оптики (подаваемые на скиммер и коллиматор потенциалы), обеспечивающие приемлемые условия транспорта ионизованных частиц на детектор масс-спектрометра в системе скиммер–коллиматор–детектор. Для скиммера это  $U_{sk} = -50 \text{ V}$ , для коллиматора —  $U_{col} = -300 \text{ V}$ . Установлено, что в большинстве реализованных режимов истечения струй и представленном наборе сопел столкновениями между кластерными ионами и нейтральными частицами в промежутке между электронным пучком и скиммером, а также при движении ионизованных частиц в молекулярном пучке, можно пренебречь.

При сопоставлении результатов, полученных двумя методиками — традиционной и предлагаемой новой, показано, что предлагаемый способ ионизации ВВЭП непосредственно в сверхзвуковой струе перед скиммером молекулярно-пучковой системы обеспечивает более высокую чувствительность при регистрации кластерных ионов во всем динамическом диапазоне использованного квадрупольного масс-спектрометра как при вариации параметров торможения для нескольких вариантов сопел, так и при исследовании неординарного процесса протонирования аргона в смеси аргон–водород. Приведены результаты регистрируемых ионов  $\text{ArH}^+$  и  $\text{Ar}_2\text{H}^+$ . Приведен пример использования отлаженной методики для анализа процесса кластеризации метан-углеводородной смеси. Примечательной особенностью зарегистрирован-

ных масс-спектров оказалось регулярное образование ионов вида  $(\text{CH}_4)_{q-1}\text{CH}_5^+$  ( $q = 1, 2, \dots$ ), интенсивность которых с ростом  $m/e$  возрастала по сравнению с интенсивностью ионов  $(\text{CH}_4)_q^+$ . При дальнейшем росте  $m/e$ , при  $q > 10$  обнаружены кластеры  $(\text{CH}_4)_{q-2}(\text{CH}_5)_2^+$  и даже  $(\text{CH}_4)_{q-3}(\text{CH}_5)_3^+$ , сравнительная интенсивность пиков которых также нарастала. Также систематически регистрировались кластерные пики вида  $(\text{CH}_4)_{q-1}\text{CH}^+$ . В заключение сформулированы новые задачи, которые могут быть перспективными направлениями исследований с использованием отлаженной методики.

### Финансирование работы

Исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования „Прикладная физика“ Новосибирского государственного университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-11-00080), в части получения и обработки экспериментальных результатов по истечению потоков аргона и азота, и Минобрнауки РФ (грант FSUS-2020-0039) в части разработки и отладки диагностической методики, а также получения и обработки экспериментальных результатов по истечению потоков смесей.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A. Kantromtz, I. Grey. *Rev. Sci. Instrum.*, **22**, 328 (1951). DOI: 10.1063/1.1745921
- [2] Н. Рамзей. *Молекулярные пучки* (ИЛ, М., 1960)
- [3] U. Bossel. *AIAA J.*, **9**, 2060 (1971).
- [4] А.Е. Зарвин, Р.Г. Шарафутдинов. *ПМТФ*, **6**, 107 (1979).
- [5] J. Braun, P.K. Day, J.P. Toennies, G. Witte, E. Neher. *Rev. Scientific Instrum.*, **68**, 3001 (1997). DOI: 10.1063/1.1148233
- [6] D.C. Jordan, R. Barling, R.B. Doak. *Rev. Scientific Instrum.*, **70** (3), 1640 (1999). DOI: 10.1063/1.1149645
- [7] Y. Segev, N. Bibelnik, N. Akerman, Y. Shagam, A. Luski, M. Karpov, J. Narevicius, E. Narevicius. *Sci. Adv.*, **3** (3), e1602258 (2017). DOI: 10.1126/sciadv.1602258
- [8] O.F. Hagena, W. Obert. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1793 (1972). DOI: 10.1063/1.1677455
- [9] И.П. Суздальев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (КомКнига, М., 2006)
- [10] N.N. Aruev. *Intern. J. Mass Spectrometry*, **305** (1), 1 (2013). DOI: 10.1016/j.ijms.2013.06.025
- [11] А.Т. Лебедев. *Масс-спектрометрия в органической химии* (БИНОМ, Лаборатория знаний, М., 2003)
- [12] E. de Hoffmann, V. Stroobant. *Mass Spectrometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd., Toronto, 2003)
- [13] А.Е. Зарвин, В.В. Каляда, В.Э. Художитков. *Теплофизика и аэромеханика*, **24** (5), 691 (2017).
- [14] J.C. Traeger. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Third Edition) (Oxford, Academic Press, 2017), p. 650.
- [15] A. Ramos, J.M. Fernández, G. Tejada, S. Montero. *Phys. Rev. A*, **72**, 053204 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevA.72.053204
- [16] A.V. Lazarev, T.A. Semenov, E.D. Belega, V.M. Gordienko. *J. Supercritical Fluids*, **187**, 105631 (2022). DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105631
- [17] M.D. Khodakov, A.E. Zarvin, N.G. Korobeishchikov, V.V. Kalyada. In: *21-th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 21)*, (Cairns, Australia, 2013), p. 141.
- [18] H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules. Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*, In: Springer Series in Chemical Physics ed. by Vitalii I. Goldanskii, Fritz P. Schafer, J. Peter Toennies (Springer Berlin (Verlag), Berlin–Heidelberg–NY.–London–Paris–Tokyo–Hong Kong–Barcelona–Budapest, 1994)
- [19] Б.М. Смирнов. *УФН*, **164** (7), 665 (1994).
- [20] M. Patel, J. Thomas, H.C. Joshi. *Vacuum*, **211**, 111909 (2023). DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.111909
- [21] E.P. Muntz. *Phys. Fluids*, **5**, 80 (1962). DOI: 10.1063/1.1706495
- [22] А.А. Бочкарев, В.А. Косинов, В.Г. Приходько, А.К. Ребров. *ПМТФ*, **5**, 158 (1970).
- [23] А.К. Ребров, С.Ф. Чекмарев, Р.Г. Шарафутдинов. *ПМТФ*, **1**, 136 (1971).
- [24] J.A. Smith, J.F. Driscoll. *J. Fluid Mech.*, **72** (4), 695 (1975).
- [25] L.A. Gochberg. *Pro. Aerospace Sci.*, **33**, 431 (1997).
- [26] M. Belan, S. De Ponte, D. Tordella. *Exp. Fluids*, **45**, 501 (2008). DOI: 10.1007/s00348-008-0493-5
- [27] А.Е. Зарвин, В.В. Каляда, А.С. Яскин, М.Д. Ходаков, Н.Г. Коробейщиков, В.Э. Художитков, В.Ж. Мадирбаев, Б.С. Ездин. *ПТЭ*, **6**, 50 (2016).
- [28] А.Е. Зарвин, В.В. Калыда, В.З. Мадирбаев, N.G. Korobeishchikov, M.D. Khodakov, A.S. Yaskin, V.E. Khudozhitkov, S.F. Gimelshein. *IEEE Trans. Pl. Sci.*, **45**, 819 (2017). DOI: 10.1109/TPS.2017.2682901
- [29] А.Е. Зарвин, Р.Г. Шарафутдинов. *ПМТФ*, **6**, 9 (1981).
- [30] А.Е. Зарвин, В.Е. Художитков, К.А. Дубровин, В.В. Калыда, А.С. Яскин. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1683**, 032008 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1683/3/032008
- [31] А.Е. Зарвин, В.З. Мадирбаев, К.А. Дубровин, В.В. Калыда. *Plasma Chem. Plasma Process*, **42**, 247 (2022). DOI: 10.1007/s11090-021-10214-2
- [32] К.А. Дубровин, А.Е. Зарвин, В.В. Калыда, А.С. Яскин, E.D. Dering. *Vacuum*, **218**, 112652 (2023). DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112652
- [33] Н.И. Кисляков, А.К. Ребров, Р.Г. Шарафутдинов. *ПМТФ*, **1**, 121 (1973).
- [34] А.Е. Зарвин, Р.Г. Шарафутдинов. *ПМТФ*, **4**, 11 (1976).
- [35] К.А. Дубровин, А.Е. Зарвин, А.К. Ребров. *ПМТФ*, **5**, 70 (2023). DOI: 10.15372/PMTF202315325
- [36] Ю.И. Бельченко, В.И. Давыденко, П.П. Дейчули, И.С. Емелев, А.А. Иванов, В.В. Колмогоров, С.Г. Константинов, А.А. Краснов, С.С. Попов, А.Л. Санин, А.В. Сорокин, Н.В. Ступишин, И.В. Шиховцев, А.В. Колмогоров, М.Г. Аллуханов, Г.Ф. Абдрашитов, А.Н. Драничников, В.А. Капитонов, А.А. Кондаков. *УФН*, **188** (6), 595 (2018).
- [37] В.В. Смалюк. *Диагностика пучков заряженных частиц в ускорителях* (Параллель, Новосибирск, 2009)
- [38] A. De Martino, M. Benslimane, M. Chatelet, C. Crozes, F. Pradere, H. Vach. *Z. Phys. D*, **27**, 185 (1993).
- [39] S. Schütte, U. Buck. *Intern. J. Mass Spectrometry*, **220**, 183 (2002).

- [40] Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин. *Физика низких температур*, **30** (1), 47 (2004).
- [41] D. Bonhommeau, N. Halberstadta, A. Viel. *J. Chem. Phys.*, **124**, 184314 (2006). DOI: 10.1063/1.2194552
- [42] М.А. Ходорковский, Т.О. Артамонова, С.В. Мурашов, D. Michael, Л.П. Ракчеева, А.А. Беляева, Н.А. Тимофеев, А.С. Мельников, А.Л. Шахмин, И.А. Дементьев. *ЖТФ*, **79** (1), 3 (2009). [М.А. Khodorkovskii, Т.О. Artamonova, S.V. Murashov, D. Michael, L.P. Rakcheeva, A.A. Belyaeva, N.A. Timofeev, A.S. Mel'nikov, A.L. Shakhmin, I.A. Dement'ev. *Tech. Phys.*, **54** (1), 1 (2009). DOI: 10.1134/S1063784209010010]
- [43] D. Papanastasiou, D. Kounadis, I. Orfanopoulos, A. Lekkas, A. Zacharos, E. Raptakis, M.I. Gini, K. Eleftheriadis, I.N. Nikolos. *Intern. J. Mass Spectrometry*, **405**, 116605 (2021). DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116605
- [44] Z. Chen, D. Liu, J. Han, L. Bai. *Scientific Reports*, **6**, 32391. DOI: 10.1038/srep32391
- [45] M. Patel, B.R. Geethika, J. Thomas, H. Joshi. *Scientific Reports*, **13**, 6338 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-32373-2
- [46] O.F. Hagen. *Rev. Sci. Instr.*, **63**, 2374 (1992). DOI: 10.1063/1.1142933
- [47] H.M. Parker, A.R. Kuhlthau, R.N. Zapata, J.E. Scott. In: *Rarefied Gas Dynamics* (Pergamon Press, Inc., NY., 1960)
- [48] A.E. Zarvin, R.G. Sharafutdinov. *Fluid Dynamics*, **20**, 744 (1980).
- [49] M. Patel, B.R. Geethika, J. Thomas, H. Joshi. *Scientific Reports*, **13**, 6338 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-32373-2
- [50] Y.H. Wu, Y.J. Chen. In: *Proceedings of the 9th International Particle Accelerator Conference* (JACoW Publishing, Vancouver, BC, Canada, 2018), p. 2271, DOI: 10.18429/JACoW-IPAC2018-WEPAL044
- [51] *NIST Chemistry WebBook 2018 NIST Standard Reference Database Number 69* (by the U.S. Secretary of Commerce)
- [52] A.E. Zarvin, V.V. Kalyada, A.S. Yaskin, K.A. Dubrovin, V.E. Khudozhitkov, S.T. Chinenov. *IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Series.*, **1128**, 012096 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1128/1/012096
- [53] A.E. Zarvin, V.Z. Madirbaev, K.A. Dubrovin, V.V. Kalyada. *Plasma Chem. Plasma Process*, **42**, 247 (2021). DOI: 10.1007/s11090-021-10214-2
- [54] К. Дубровин, А. Зарвин, Ю.Е. Горбачев, А. Яскин, В.В. Каляда. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, **23** (4), 1 (2022). DOI: 10.33257/PhChGD.23.4.1007
- [55] P.J.M. van der Burgt, J.W. McConkey. *J. Chem. Phys.*, **102**, 8414 (1995). DOI: 10.1063/1.468832
- [56] U. Landman, R.N. Barnett, C.L. Cleveland, D. Scharf, J. Jortner. *J. Phys. Chem.*, **91** (19), 4890 (1987).
- [57] Е.М. Аборнев, В.Л. Жуковская, О.А. Нерушев, С.А. Новопашин, А.Л. Перепелкин, В.В. Радченко. *Письма в ЖТФ*, **24** (1), 21 (1998).
- [58] H. Kubotera, S. Sakai, T. Sekitsuka, T. Tachibana, T. Hirayama. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1046 (2009).