

# Formation of Neutral and Weakly Ionized Clustered Molecular Beams from Supersonic Jets: Methodological Problems and Solutions

V. E. Khudozhitkov<sup>1,2</sup>, A. E. Zarvin<sup>1,2</sup>, V. V. Kalyada<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Novosibirsk State University,  
Novosibirsk, 630090, Russia

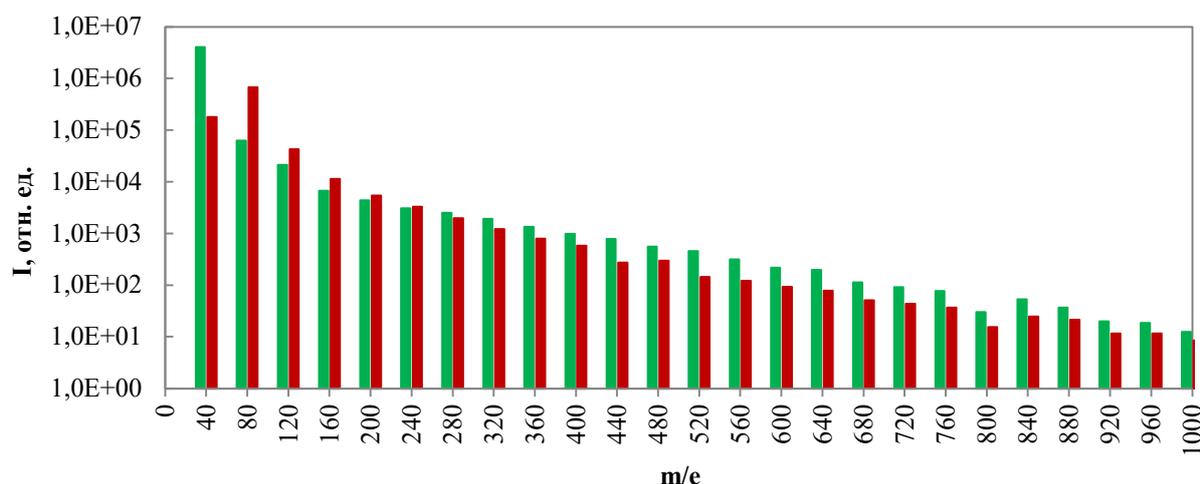
<sup>2</sup> Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS,  
Novosibirsk, 630090, Russia

v.khudozhitkov@g.nsu.ru

## Abstract

This paper describes the techniques and methodological problems involved in the formation of molecular beams with clusters, as well as ways to solve them. Principles for selecting the optimal nozzle-to-skimmer distance under clustered flow conditions are presented. Scattering and mass selection processes in neutral and partially ionized clustered beams are illustrated and explained. The dependences of monomer density in a clustered beam on the stagnation pressure and nozzle-to-skimmer distance are recorded and explained. It is shown that, depending on the geometry of the molecular beam recording system, the results in clustered flows can differ significantly. The attractiveness of using gas flow ionization methods with a high-voltage electric beam in the jet and an electric discharge in the nozzle diffuser for producing cluster ions is substantiated. Using the example of a charged particle transport system implemented at the LEM-PUS-2 facility, the possibilities of producing cluster ions of acceptable intensity are demonstrated.

Keywords: molecular beam, cluster, electron beam, discharge, mass spectrometry



Comparison of the argon mass spectra with a change in the average cluster size (green – sonic nozzle  $D_* = 0.5$  mm,  $P_0 = 100$  kPa,  $\langle N \rangle = 25$ ; red – supersonic nozzle  $D_* = 0.17$  mm,  $D_a = 2.4$  mm,  $L = 8.2$  mm,  $P_0 = 400$  kPa,  $\langle N \rangle = 1680$ )

УДК 538.9, 533.5, 53.08

# Формирование нейтральных и слабоионизированных кластеризованных молекулярных пучков из сверхзвуковых струй: методологические проблемы и пути их решения

В. Э. Художитков<sup>1,2</sup>, А. Е. Зарвин<sup>1,2</sup>, В. В. Каляда<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный университет,  
Россия, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

<sup>2</sup> Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
Россия, Новосибирск, 630090, ул. Институтская, 4/1

v.khudozhitkov@g.nsu.ru

## Аннотация

В настоящей работе представлено описание методик и методологических проблем формирования молекулярных пучков из сверхзвуковых потоков с кластерами, а также путей решения этих проблем. Приведены принципы выбора оптимального расстояния сопло – скиммер в условиях кластеризованного потока. Проиллюстрированы процессы рассеяния и селекции по массам в нейтральных и частично ионизированных кластеризованных пучках, приведены соответствующие объяснения. Зарегистрированы и объяснены особенности зависимостей плотности мономеров в кластеризованном пучке от давления торможения и расстояния сопло – скиммер. Показано, что в зависимости от геометрии регистрирующей системы молекулярного пучка результаты в кластеризованных потоках могут иметь значительные различия. Обоснована привлекательность использования методов ионизации газового потока высоковольтным электрическим пучком в струе и электрическим разрядом в диффузоре сопла для получения кластерных ионов. На примере системы транспорта заряженных частиц, реализованной на установке ЛЭМПУС-2, продемонстрированы возможности получения кластерных ионов приемлемой интенсивности.

Ключевые слова: молекулярный пучок, кластер, электронный пучок, разряд, масс-спектрометрия

## 1. Введение

Как известно, кластер представляет собой комплекс, состоящий из конечного числа атомов или молекул, связанных силами межмолекулярного взаимодействия. Литература по методам получения и использования кластеров огромна. На сегодняшний день кластерные пучки имеют широкое практическое применение: формирование тонких пленок [1–3]; чистка, полировка и модификация поверхностей [4–6]; формирование новых частиц и материалов [7–9]. Авторы настоящей работы не претендуют на проведение ещё одного литературного обзора, поэтому ограничились минимальным количеством литературных ссылок, естественно, далеко не полным, и приносят извинения авторам, чьи работы не упомянуты.

В зависимости от поставленной задачи формирование потоков кластеров может обеспечиваться различными методами: бомбардировкой мишени быстрыми ионами; распылением жидкости с образованием мелких капель или аэрозолей; генерацией кластеров из газа сверхзвуковой струи [10–12]. Первые два метода основаны на прямом образовании кластеров в результате разрушения материала. Третий основан на синтезе кластеров из мономерного потока

и позволяет управлять средним размером генерируемых кластеров, а также формировать пучки большой интенсивности. Поэтому последний метод представляется предпочтительным при использовании в различных технологических процессах и рассмотрен в данной статье.

Как правило, генерация кластеров из мономерного потока осуществляется в результате истечения в разреженное пространство сверхзвуковой струи высокой плотности. Способ основан на значительном падении температуры газа вниз по потоку в результате расширения в разреженном пространстве, что создает условия для конденсации газа. В зависимости от выбранного газа, геометрических характеристик сопла и газодинамических параметров истечения имеется возможность формирования распределения кластеров с заданным средним размером. Для различных практических применений требуется отбор кластеров, по возможности – селективный. Такой отбор, как правило, осуществляется в молекулярно-пучковую систему.

Наиболее распространённым инструментом практического применения кластеров является молекулярный пучок ввиду преимуществ его генерирования и транспортировки в область приложения. Впервые формирование молекулярных пучков с кластерами или, иначе говоря, кластерных пучков было осуществлено в Германии [13–14] в результате расширения образующегося в источнике пара через малое сопло в вакуум. Дальнейшее развитие техники кластерных пучков представляло собой модификацию газовых источников, методов формирования, методов детектирования и др. Большое внимание уделялось развитию методов формирования и применения кластерных ионов, определивших новое направление научных исследований и практических применений [1, 15–16]. Такие ионизированные кластерные пучки удобны тем, что имеется возможность ускорять их внешним электрическим полем, обеспечивая вариацию энергии кластеров в пучке для решения различных задач.

Однако проблемы масс-спектрометрической диагностики кластерных пучков освещены в литературе слабо. Причинами, на наш взгляд, является сложность интерпретации масс-спектров при использовании наиболее традиционной (соответственно, наиболее экономичной) системы электронной ионизации молекулярных пучков при «стандартной» энергии электронов ( $40 \div 70$  эВ), приводящей неизбежно к распаду кластеров, а также трудности распознавания «истинных» кластеров и/или их осколков.

В настоящем исследовании обсуждается круг газодинамических и плазмохимических ограничений, обусловленных сложностью формирования и детектирования нейтральных и слабоионизированных кластированных потоков. Интерес к формированию и корректной масс-спектрометрической диагностике таких газовых потоков обусловлен, в том числе, поиском эффективного подхода к инициации и исследованию процессов внутрикластерного энергообмена в слабоионизированной низкотемпературной плазме. Ввиду этого является актуальной задача рассмотрения путей решения методологических проблем, возникающих при генерации и практическом применении рассматриваемых кластированных-молекулярных пучков.

Проблемы, возникающие при формировании традиционных атомарных и молекулярных пучков, рассмотрены многими исследователями [10–12, 17–19]. Однако при экстракции пучков кластеров методом скиммирования газовой струи возникает ряд дополнительных принципиальных проблем:

- обеспечение газового потока высокой плотности, необходимого для формирования кластеров, в условиях ограничений имеющейся системы откачки экспериментальной установки;
- скиммерное взаимодействие, возникающее при выделении кластеризованного молекулярного пучка из газовой струи с помощью полой конусообразной диафрагмы – скиммера и приводящее к рассеянию части набегающего сверхзвукового потока на газовом облаке отраженных от скиммера частиц;
- селекция частиц пучка по массам, обусловленная различием в углах расходимости между частицами разных масс, вследствие чего частицы большей массы концентрируются преимущественно вблизи оси пучка;
- детектирование кластеризованного потока методом ионизационной масс-спектрометрии.

При формировании молекулярных пучков с ионизированными кластерами возникают еще несколько проблем:

- рассеяние заряженных частиц молекулярного пучка в результате взаимного отталкивания частиц с одинаковым зарядом;
- деструкция кластеров в результате ионизации газового потока в диффузоре сопла либо непосредственно в сверхзвуковом потоке;
- изменение газодинамики и кинетики сверхзвукового потока, в том числе процесса конденсации, при дополнительном внесении энергии ионизатора в поток.

Таким образом, целями данной работы являются: рассмотрение на основании имеющегося опыта возникающих проблем при формировании и детектировании кластированных нейтральных и ионизованных молекулярных пучков, предложение некоторых вариантов их решения.

## 2. Экспериментальная установка

Исследование выполнено на экспериментальном стенде ЛЭМПУС-2 отдела прикладной физики Новосибирского государственного университета [20]. Данная установка предназначена для проведения фундаментальных и прикладных исследований по направлениям молекулярной газовой динамики, физической кинетики, неравновесной плазмохимии и в смежных областях. Оборудование стенда позволяет генерировать сверхзвуковые потоки с нейтральными и ионизированными кластерами.

Принципиальная схема установки для формирования и диагностики молекулярного пучка приведена на рис. 1. Форкамера (1) с соплом (2) установлена в камере расширения (3) на устройстве механического перемещения в вакууме с четырьмя степенями свободы (перемещение по осям X, Y, Z и поворот в плоскости XY). Данное устройство обеспечивает возможность выведения форкамеры с соплом на ось молекулярно-пучковой системы и варьирование расстояния между соплом и скиммером (4). Через сопло в разреженное пространство камеры расширения истекает газовая струя (5). С помощью скиммера из газовой струи выделяется молекулярный пучок (6), который через послескиммерную секцию (7), коллимирующую диафрагму (8) и детекторную секцию (9) достигает входной диафрагмы квадрупольного масс-спектрометра Hiden EPIC1000 (10).

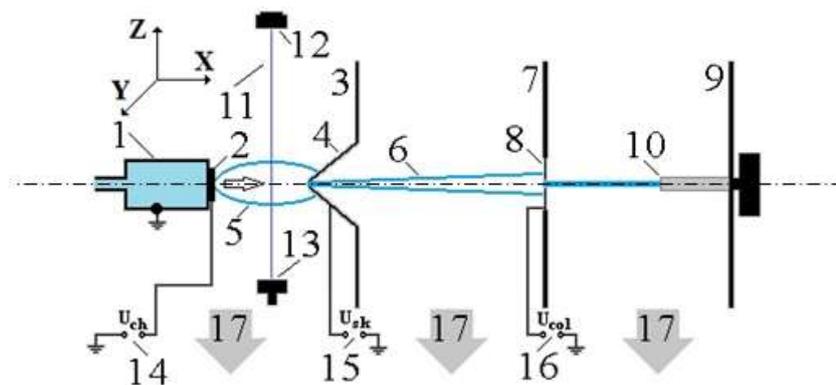


Рис. 1. Принципиальная схема установки для формирования и диагностики кластерных пучков ЛЭМПУС-2: 1 – форкамера; 2 – сопло (в том числе с установленным на нём ионизатором); 3 – камера расширения; 4 – скиммер ( $D_{sk} = 0.49$  мм, угол  $50^\circ \times 55^\circ$ ); 5 – сверхзвуковая струя; 6 – молекулярный пучок; 7 – послескиммерная секция; 8 – коллимирующая диафрагма ( $D_{col} = 1.75$  мм); 9 – детекторная секция; 10 – квадрупольный масс-спектрометр; 11 – электронный пучок; 12 – источник электронов; 13 – коллектор электронов; 14–16 – источники напряжения; 17 – система вакуумных насосов

Откачка установки осуществляется с помощью дифференцированной системы безмасляных высоковакуумных и форвакуумных насосов. Два вакуумных бустерных турбомолекулярных насоса большой производительности в камере расширения при суммарной откачной способности в 4300 л/с обеспечивают разрежение в диапазоне от 10 до  $10^{-3}$  Па. В послескиммерной секции три высоковакуумных турбомолекулярных насоса с суммарной откачной способностью 3000 л/с, позволяют снизить давление фонового газа до  $10^{-3} \div 10^{-5}$  Па. В свою очередь блок сверхвысоковакуумных насосов (турбомолекулярного и гетероионного), имеющий суммарную откачную способность в 420 л/с, обеспечивает вакуум в детекторной секции в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  Па.

В работе использованы звуковое и четыре сверхзвуковых сопла, параметры которых приведены в Табл. 1.

Таблица 1

**Параметры использованных в работе звукового и сверхзвуковых сопел.  $D^*$  и  $D_a$  – диаметры звукового (критического) и выходного сечений сопла, соответственно,  $L$  – длина диффузора сопла,  $M_a$  – геометрическое число Маха на выходном срезе сопла по аргону**

Название	Вид сопла	$D^*$ , мм	$D_a$ , мм	$L$ , мм	$M_a$
Сопло №1	сверхзвуковое	0.18	2.55	8.0	14.7
Сопло №2	сверхзвуковое	0.17	2.4	8.2	14.6
Сопло №3	сверхзвуковое	0.17	4.45	14.0	22.1
Сопло №4	сверхзвуковое	0.24	3.0	3.0	13.5
Сопло №5	звуковое	0.5	–	–	–

На установке реализовано три метода ионизации газового потока: метод ЭПМС – ионизация молекулярного пучка электронами с помощью собственного ионизатора масс-спектрометра (в данной работе энергия электронов составляла 70 эВ); метод ВВЭП – ионизация газовой струи высоковольтным электронным пучком с энергией электронов 10 кэВ [21–22]; метод ИРС – ионизация газового потока с помощью электрического разряда, генерируемого в диффузоре сопла (ток разряда достигал  $I_{ch} = 20 \div 30$  мА, напряжение  $U_{ch} = -250$  В) [23]. Методы ВВЭП и ИРС применяются при отключенном собственном ионизаторе масс-спектрометра.

В методе ВВЭП, как видно из рис. 1, истекающая из сопла газовая струя пересекается с электронным пучком (11), генерируемым источником электронов с полым катодом (12). Электронный пучок собирается коллектором электронов (13). Следует также учитывать тот факт, что при использовании метода ВВЭП по техническим причинам невозможно приблизить скиммер вплотную к высоковольтному электронному пучку [21]. В свою очередь, в методе ИРС используется специально изготовленное сопло с ионизатором, на которое осуществляется подача напряжения от источника (14). При подаче напряжения в сопле генерируется разряд, ионизирующий газовый поток. Транспорт ионов через молекулярно-пучковую систему осуществляется с помощью электростатических линз, в качестве которых использованы скиммер и коллиматор, электроизолированные от остальной установки и подключенные к отдельным источникам напряжения (15) и (16), соответственно. Принципиальная схема конструкции сверхзвукового сопла с ионизатором приведена на рис. 2.

### 3. Анализ результатов

#### 3.1. Минимизация эффектов скиммерного взаимодействия

Для диагностики сформированного кластированного газового потока методом масс-спектрометрии требуется выделить из струи молекулярный пучок для транспортировки ча-

стиц на детектор масс-спектрометра. Молекулярный пучок формируется из сверхзвуковой струи с помощью полой конусообразной диафрагмы – скиммера. Однако при этом может возникать искажение параметров потока, отбираемого из струи, вследствие образования газовой пробки снаружи и внутри носика скиммера – так называемое скиммерное взаимодействие, минимизация влияния которого требует обеспечить значение локального числа Кнудсена на входном срезе скиммера,  $Kn_s \gg 1$  [17, 24–25].

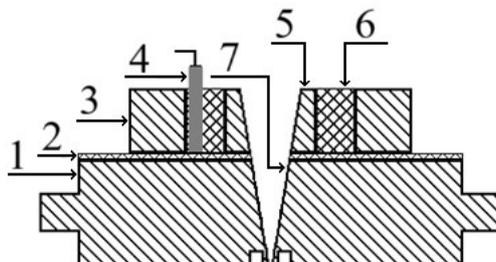


Рис. 2. Схема сверхзвукового сопла с ионизатором (сопла № 3, Табл. 1): 1 – металлическая основа; 2 – изолятор; 3 – кольцевой магнит; 4 – термодатчик; 5 – ионизатор; 6 – диэлектрик, 7 – конус диффузора

Условие  $Kn_s \gg 1$  ( $Kn_s > 1$  для наружного скиммерного взаимодействия и  $Kn_s \geq 10$  для внутреннего, причём эти ограничения найдены для скиммеров с углами раствора порядка  $40^\circ \div 50^\circ$  [26]) определяет минимальное расстояние, ближе которого производить отбор из сверхзвукового потока (скиммирование) в молекулярно-пучковую систему не рационально. Различия в условиях по ограничению  $Kn_s$  обусловлены отличием процессов рассеяния перед скиммером и внутри него. Столкновения частиц набегающего потока с отраженными от скиммера фоновыми частицами приводят к рассеянию части потока и соответствующему снижению плотности частиц в пучке. Только значительное накопление теплых частиц перед носиком скиммера внесет искажение не только в количественный, но и качественный состав проникающих в послескиммерную секцию частиц [25]. Определяющими при этом являются диаметр входного отверстия скиммера и наружный угол его конуса. В то же время столкновения частиц за срезом скиммера сразу меняют этот состав. По этой причине первичные рекомендации ряда авторов об использовании в качестве оптимальной геометрии скиммера наружного и внутреннего углов, соответственно,  $32^\circ$  и  $25^\circ$  были корректными только при очень высоких значениях числа Маха в набегающем потоке. В данной работе нами использовались скиммеры с углами  $40^\circ \div 50^\circ$  градусов, рассчитанными на использование в более широком диапазоне чисел Маха. Таким образом, скиммерное взаимодействие существенно ограничивает диапазон расстояний от среза сопла, при которых целесообразно размещать скиммер. Поскольку процесс конденсации в струе происходит преимущественно при высоких плотностях потока, т.е. на близких расстояниях от сопла, провести измерения неискаженных параметров сверхзвуковой струи в области кластерообразования чрезвычайно проблематично. Для этого необходим диаметр входного сечения скиммера микро- или даже нано- размера, соответственно, с ещё более высокими требованиями по радиусу затупления его передней кромки.

Оценка максимального размера первичной бочки струи [27] фиксирует предел по расстоянию, дальше которого от сопла помещать скиммер также не имеет смысла, поскольку в до- или околосзвуковом потоке скиммер должен иметь форму отверстия в тонкой стенке [28], а наличие большого числа фоновых частиц вносит существенные искажения в результат.

Это основные критерии для выбора оптимального расстояния между соплом и скиммером для работы с молекулярными пучками. К сожалению, в большинстве реальных условий истечения эти ограничения сверху и снизу задают узкий диапазон возможностей для выбора

точки отбора молекулярного пучка из сверхзвуковой струи. Также следует обратить внимание, что в рамках этих принципов, при необходимости формирования из сверхзвуковой струи пучка кластеров, составляющих порядка 20 % от общего числа частиц потока, целесообразно использовать скиммеры с большими углами наружного и внутреннего раствора конуса вследствие менее эффективного рассеяния кластеров на мономерной газовой подушке перед скиммером. В этом случае, не сказываясь существенно на рассеянии кластерных частиц перед скиммером на газовом облаке отраженных от скиммера частиц (наружное скиммерное взаимодействие) можно значительно снизить влияние внутреннего скиммерного взаимодействия [26]. Поэтому условие  $Kn_s > 1$  в кластеризованном потоке может быть избыточно строгим.

Поскольку корректная оценка числа Кнудсена в потоках за сверхзвуковыми соплами в условиях конденсации затруднена, конкретизацию условий рекомендуется производить эмпирически. Требуется экспериментальное определение оптимального положения скиммера в струе газа. Для этого необходима регистрация продольных профилей плотности молекулярного пучка, формируемого из струи.

В качестве примера экспериментального решения данной задачи для сверхзвукового истечения аргона на рис. 3 приведены результаты регистрации таких профилей при варьировании  $X_{n-s}$  – расстояния между выходным сечением сопла и входным сечением скиммера в пределах от 20 мм до 120 мм. Профили мономеров и димеров аргона приведены на рис. 3, а и 3, б, соответственно. Продольные профили зарегистрированы при использовании традиционной схемы ионизации ЭПМС для давлений торможения 50, 150 и 300 кПа и средних размеров кластеров  $\langle N \rangle \approx 15, 100$  и 650, соответственно. Средний размер кластеров рассчитан согласно [29] при значении параметра конденсации аргона  $k_{Ar} = 1650$  [30].

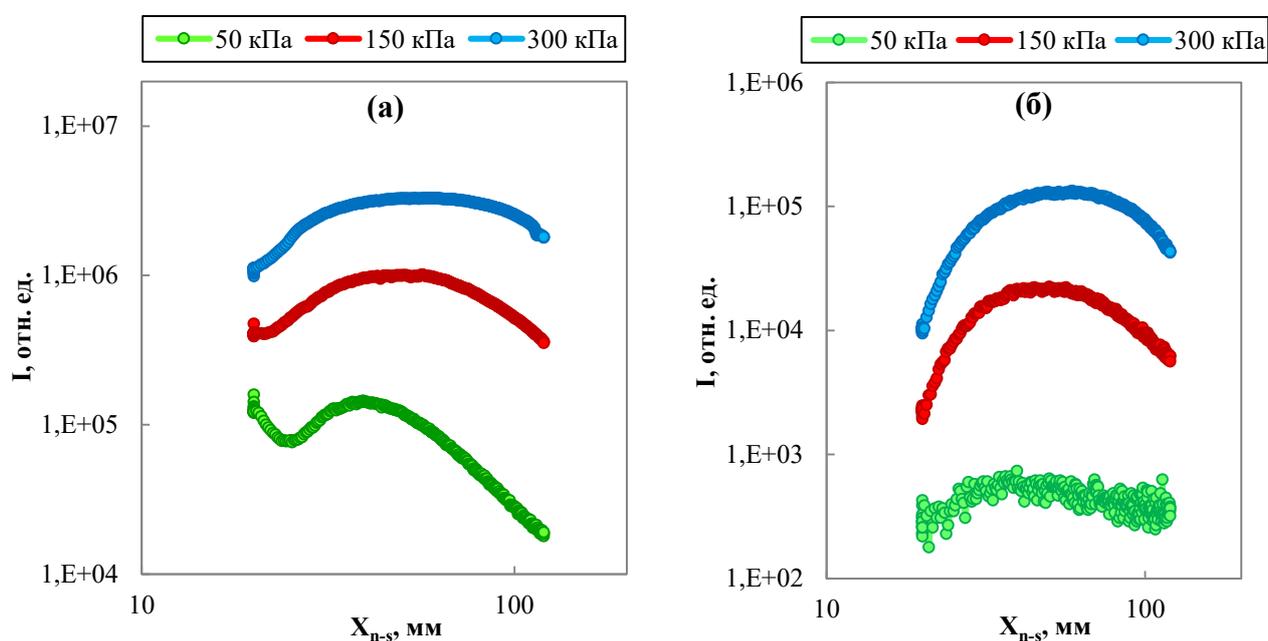


Рис. 3. Сравнение зависимостей плотности: (а) мономеров ( $m/e = 40$ ); (б) димеров ( $m/e = 80$ ) аргона на оси молекулярного пучка в зависимости от расстояния между соплом и скиммером для трёх давлений торможения. Сопло № 1 (табл. 1). Скиммер с углами раствора  $40^\circ \div 50^\circ$  и диаметром отверстия  $D_{sk} = 0.49$  мм

Как известно [31], плотность на оси молекулярного пучка,  $n_b$ , зависит от плотности в сверхзвуковом потоке на входном срезе скиммера,  $n_s$ , и от квадрата скоростного отношения,  $S$  [31], а также от геометрических параметров измерительной системы (коэффициент А). Поэтому регистрируемая в молекулярном пучке интенсивность, пропорциональная произведению плотности на скорость, может быть записана как

$$I_b = n_b \cdot V_s = A \cdot V_s \cdot n_s \cdot S^2, \quad (1)$$

$$S = \frac{W}{\sqrt{2 \cdot k \cdot T / m}}, \quad (2)$$

где  $V_s$  – скорость потока на входном срезе скиммера;  $W$  – направленная (иначе – гидродинамическая) скорость потока;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $m$  – масса частиц. Скорость потока на выбранных расстояниях  $X_{n-s}$  близка к предельной,  $V \approx W$ , и может считаться постоянной. Геометрические параметры также неизменны. Поэтому изменение регистрируемой интенсивности зависит от плотности, температуры и массы частиц на входе в скиммер, если внешние воздействия на формирование молекулярного пучка отсутствуют. Плотность  $n_s$  падает вниз по потоку, скоростное отношение  $S$  растет вследствие падения температуры и роста направленной скорости на начальном участке струи. Поэтому итоговый сигнал на оси молекулярного пучка является суперпозицией газодинамических процессов в струе и скиммерного взаимодействия.

Как видно на рис. 3, по мере удаления скиммера от сопла амплитуда сигналов на оси молекулярного пучка растет вследствие постепенного ослабления скиммерного взаимодействия и роста скоростного отношения  $S$ , несмотря на падение плотности в сверхзвуковом потоке. Скиммерное взаимодействие не ослабляет сигналы в молекулярном пучке до нуля, поскольку на близких к соплу расстояниях концентрация рассеянных от скиммера частиц вырастает настолько, что происходит заметное истечение фоновых частиц в послескиммерную секцию, тем большее, чем ближе скиммер к соплу. Этот эффект хорошо виден на режиме с  $P_0 = 50$  кПа. Максимальной амплитуды сигналы в молекулярном пучке достигали при  $X_{n-s} \approx 40$  мм при минимальном, и  $X_{n-s} \approx 60$  мм – при максимальном  $P_0$ . Несмотря на сравнительно большое различие в отношении амплитуд мономеров и димеров в зависимости от  $P_0$  ( $I_{40}/I_{80} \approx 220$  при  $P_0 = 50$  кПа и  $I_{40}/I_{80} \approx 25$  при  $P_0 = 300$  кПа), максимумы амплитуды мономеров и димеров находятся на примерно одинаковых расстояниях.

После ослабления взаимодействия струи со скиммером и замедления роста скоростного отношения преобладающим оказывается падение плотности в струе. Этот результат с некоторыми особенностями, обусловленными различным средним размером формируемых в струе кластеров при разных давлениях торможения, характерен для мономеров и малых кластеров и является традиционным [27–28, 31]. Влияние скиммерного взаимодействия на сигналы димеров и других малых кластеров практически идентично. Отличие только в амплитудах.

Физические размеры струй меняются в зависимости от параметров торможения и геометрии сверхзвуковых сопел. Поэтому очевидна необходимость поиска оптимальных режимов формирования молекулярного пучка в зависимости от условий экспериментов. Согласно приведенным на рис. 3 данным, оптимальное расстояние сопло-скиммер для данных измерений составляет  $X_{n-s} = 50 \pm 10$  мм.

### 3.2. Эффекты рассеяния и селекции по массам в нейтральном молекулярном пучке

При формировании молекулярного пучка, помимо влияния скиммерного взаимодействия, могут присутствовать эффекты послескиммерного рассеяния молекул пучка [32] и селекции частиц пучка по размерам. Послескиммерное рассеяние частиц возникает в случае выбора слишком большого диаметра входного сечения скиммера, при котором откачная система послескиммерной секции молекулярно-пучковой системы справляется с поступающим потоком только при давлениях фонового газа, при которых длина свободного пробега частиц в этой секции оказывается меньше её размера. Зависимости фонового давления в секциях молекулярно-пучковой системы приведены ниже.

Селекция частиц пучка обусловлена различием в углах расходимости в молекулярном пучке между мономерами и кластерами. Поскольку траектории движения частиц в молеку-

лярном пучке определяются на входе в скиммер, то кластеры (частицы большой массы) концентрируются преимущественно вблизи оси пучка. Этот эффект нетрудно объяснить. Даже если на входном срезе скиммера мономеры и кластеры в набегающем потоке находятся в равновесии и, соответственно, равны их направленные скорости ( $W_{\text{мон}} = W_{\text{кл}} = W$ ) и температуры ( $T_{\text{мон}} = T_{\text{кл}} = T$ ), то в молекулярном пучке при бесстолкновительном разлете частиц за скиммером скоростные отношения кластеров и мономеров относятся как

$$S_{\text{кл}}/S_{\text{мон}} = (M_{\text{кл}}/m_{\text{мон}})^{0.5} \quad (3)$$

Таким образом, уже при среднем размере кластеров  $\langle N \rangle = 100$  их разлёт в поперечном направлении на порядок меньше, чем у мономеров. Следовательно, при достаточно большом расстоянии между скиммером и плоскостью детектирования молекулярного пучка, несмотря на сравнительно небольшую долю кластеров в струе (как правило, не более 15 ÷ 25 %), вблизи оси молекулярного пучка накапливаются преимущественно тяжелые кластеры. Результат регистрации молекулярного пучка зависит от входной апертуры детектора и телесного угла, внутри которого частицы от скиммера по прямым траекториям смогут попасть в детектор масс-спектрометра. Также влияние оказывает различие в индикатриссах рассеяния мономеров и кластеров при столкновениях с фоновыми частицами [32]. Следствием такой селекции является различие в масс-спектрах, получаемых разными авторами и на разных экспериментальных установках при, казалось бы, одинаковых условиях. Проявление подобной селекции обнаруживается на рис. 4, где приведены результаты измерения поперечных профилей плотности мономерной компоненты молекулярного пучка аргона для различных давлений торможения и, соответственно, для различных средних размеров кластеров в потоке.

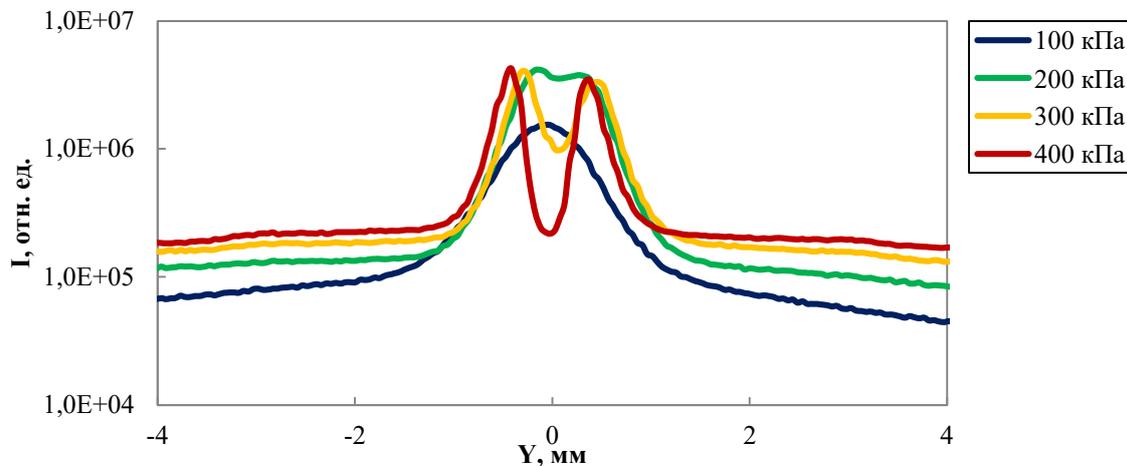


Рис. 4. Поперечные профили плотности мономеров в молекулярном пучке, выделенном из струи аргона при нескольких значениях  $P_0 = 100, 200, 300$  и  $400$  кПа и среднем размере кластеров  $\langle N \rangle = 45, 200, 510$  и  $1005$ , соответственно. Сверхзвуковое сопло № 3 (Табл. 1). Расстояние сопло-скиммер  $X_{\text{n-s}} = 50$  мм

При минимальном давлении торможения ( $P_0 = 100$  кПа, средний размер кластеров  $\langle N \rangle = 45$ ) поперечный профиль мономеров имеет традиционную форму с максимальной интенсивностью на оси пучка [33]. Однако с ростом давления (и, соответственно, размера кластеров), в приосевой области пучка обнаруживается внезапное падение амплитуды сигнала, тем большее, чем больше средний размер кластеров. Для выяснения причин обнаруженного эффекта на рис. 5 приведены поперечные профили плотности мономерной и димерной компонент молекулярного пучка аргона на нескольких расстояниях сопло-скиммер  $X_{\text{n-s}}$  [34] при давлении торможения  $P_0 = 400$  кПа и среднем размере кластеров в струе,  $\langle N \rangle = 1230$ , зарегистрированные при истечении газа через сопло № 2. Разными цветами обозначены данные на разных расстояниях  $X_{\text{n-s}}$  между соплом и скиммером.

В приведенном режиме (истечение из сверхзвукового сопла) струя имеет веретенообразную форму с замыканием сходящихся боковых висячих скачков (так называемая X-образная конфигурация) на расстоянии  $X_{n-s} \sim 125$  мм. Начиная с  $X_{n-s} = 25$  мм (начальная область струи) в мономерной компоненте обнаруживается три моды. Первая мода – это широкий поперечный профиль, состоящий из мономеров. Вторая – интенсивный центральный пик, определяющий долю мономеров аргона, образовавшихся в результате деструкции кластеров при ионизации в детекторе масс-спектрометра. Большая интенсивность данной моды свидетельствует о концентрации вблизи оси пучка кластеров, которые распадаются преимущественно на мономеры и димеры, что подтверждается присутствием интенсивного пика димеров, наблюдаемого на рисунке. Третья мода – это резкий провал поперечного профиля плотности мономеров (примерно на 2 порядка) в очень узкой области вблизи оси, что может быть объяснено присутствием на оси пучка преимущественно кластеров большого размера, распадающихся в результате ионизации на крупные осколки и небольшое число димеров, тримеров и других малых кластеров [34–36]. В итоге на оси пучка интенсивность димеров по амплитуде оказалась выше, чем у мономеров.

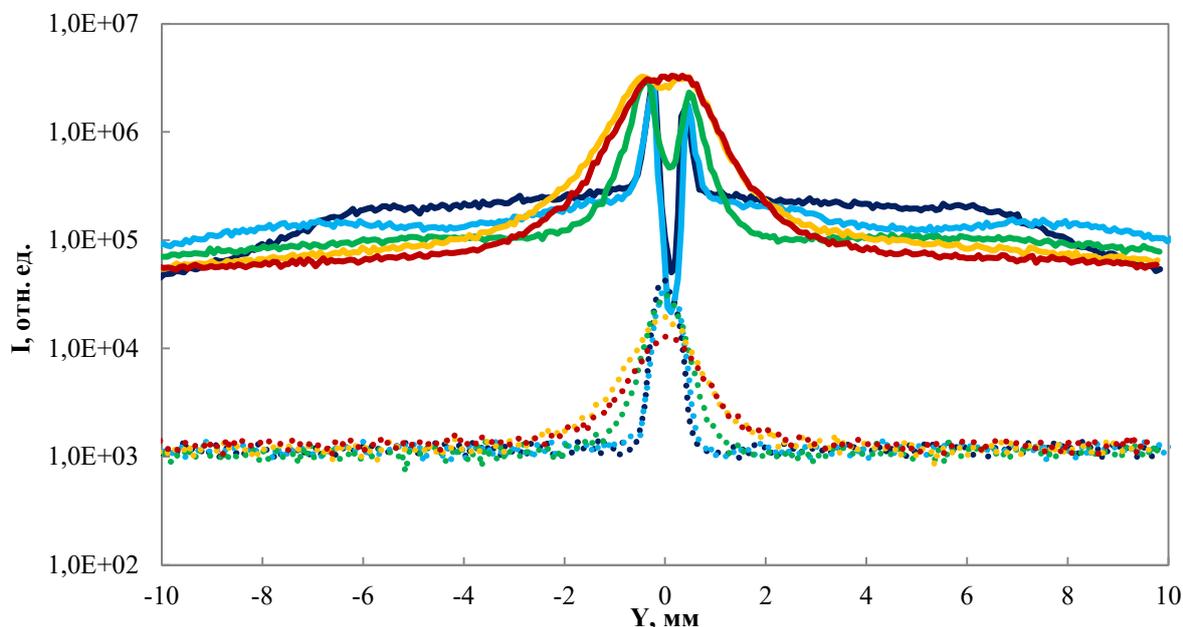


Рис. 5. Поперечный профиль плотности мономеров и димеров в молекулярном пучке, выделенном из струи аргона при  $P_0 = 400$  кПа. Сверхзвуковое сопло №2 (Табл. 1),  $\langle N \rangle = 1230$ . Сплошная линия –  $m/e = 40$ , пунктирная линия –  $m/e = 80$ ; синяя линия –  $X_{n-s} = 25$  мм, голубая линия –  $X_{n-s} = 50$  мм, зеленая линия –  $X_{n-s} = 75$  мм, жёлтая линия –  $X_{n-s} = 100$  мм, красная линия –  $X_{n-s} = 125$  мм

На расстоянии  $X_{n-s} = 50$  мм величина провала увеличилась, по-видимому, вследствие дальнейшего роста размеров кластеров (коагуляция, коалесценция). По мере дальнейшего удаления скиммера от сопла провал в интенсивности сигнала мономеров вблизи оси пучка уменьшается, что свидетельствует о снижении суммарной плотности частиц вниз по потоку, а также уменьшении среднего размера кластеров при возможных столкновениях с проникающими в струю частицами окружающего фонового пространства. После выхода в область смыкания боковых висячих скачков провал исчез полностью. Данное изменение вызвано, по-видимому, деструкцией кластеров при прохождении через X-образную конфигурацию и область смещения [28]. Отсутствие третьей моды свидетельствует об отсутствии крупных кластеров на данном расстоянии сопло-скиммер вблизи оси молекулярного пучка. К сожалению, масс-спектрометрия не обеспечивает корректные измерения распределения размеров кластеров в этих условиях [35–36].

Следует подчеркнуть особо, что провал плотности мономеров на оси молекулярного пучка может быть зарегистрирован только при суперпозиции таких условий эксперимента, как:

- присутствие кластеров большого размера в струе и, соответственно, молекулярном пучке;
- большое расстояние между скиммером и детектором молекулярно-пучковой системы;
- малое входное сечение коллимирующей диафрагмы детектора (что соответствует малому углу расхождения линий тока в молекулярном пучке).

В условиях измерений представленной работы изменение мономерной компоненты в зависимости от расстояния между соплом и скиммером на оси молекулярного пучка также приобрело совсем иной вид, что проиллюстрировано на рис. 6, а при сравнении данных в азоте и аргоне в одних и тех же условиях. В сверхзвуковой струе азота получен «традиционный» [17, 25–26] результат зависимости плотности молекулярного пучка (на массе мономеров). После области постепенного ослабления скиммерного взаимодействия по мере удаления от сопла сигнал проходит через максимум и далее падает вплоть до расстояний вблизи диска Маха (или X-образной конфигурации), на которых обнаруживается влияние проникновения фонового газа из окружающего пространства. В аргоне провал в плотности мономеров при удалении от сопла, в отличие от подъёма в азоте, и последующий рост при приближении скиммера к замыкающему скачку уплотнения свидетельствуют о наличии на оси струи аргона значительного числа кластеров больших размеров и пренебрежимо малого – мономеров. Как показано на рис. 6, б, с ростом давления торможения и, соответственно, среднего размера кластеров, этот эффект усиливается, а положение X-образного скачка удаляется от сопла [34].

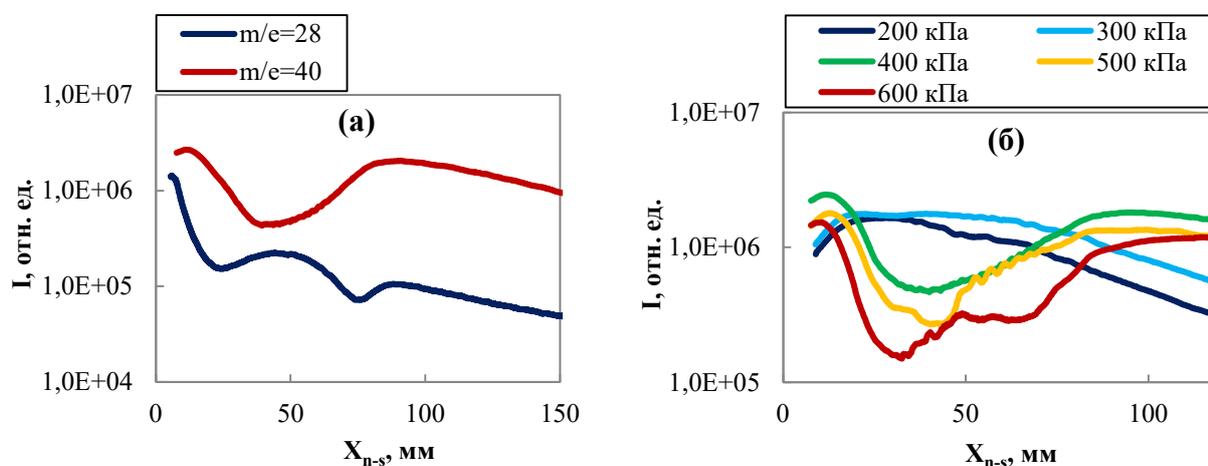


Рис. 6. Продольные профили молекулярного пучка. Сверхзвуковое сопло №2 (Табл. 1). (а) – сравнение изменения амплитуды мономеров аргона и азота при фиксированном давлении торможения:  $P_0 = 400$  кПа (аргон –  $\langle N \rangle = 1230$ , азот –  $\langle N \rangle = 60$ ); (б) – аргон, зависимость от давления торможения ( $P_0 = 200$  кПа –  $\langle N \rangle = 240$ ,  $P_0 = 300$  кПа –  $\langle N \rangle = 625$ ,  $P_0 = 400$  кПа –  $\langle N \rangle = 1230$ ,  $P_0 = 500$  кПа –  $\langle N \rangle = 2080$ ,  $P_0 = 600$  кПа –  $\langle N \rangle = 3190$ )

На рис. 6 видно, что на участке провала мономерной компоненты регулярно фиксируются флуктуации интенсивности регистрируемых мономеров, вызванные незначительными колебаниями блока сопла при перемещении (люфт координатного устройства). В условиях малости телесного угла регистрирующей системы и узкой направленности кластерных частиц большого размера влияние наблюдаемых флуктуаций отражается на показаниях детектора и определяет экспериментальный разброс данных. Подобные эффекты также необходимо учитывать при работе с кластеризованными молекулярными пучками.

При увеличении телесного угла детектирующей системы (меньшее расстояния между скиммером и детектором, большее входное отверстие детектора) параметры вблизи оси усредняются и провал амплитуды минимизируется, что показывают результаты некоторых исследователей [37–38]. Также не обнаруживается данный эффект в отсутствие кластеров в потоке.

### 3.3. Обеспечение условий конденсации в сверхзвуковой струе

Одной из основных методологических проблем формирования молекулярных пучков в конденсирующемся потоке является обеспечение условий для протекания процесса кластерообразования. Теория процесса формирования кластеров в сверхзвуковых потоках, условия димеризации, процессов коагуляции и коалесценции хорошо известны [10–12, 29, 39]. Конденсация в струях определяется множеством факторов, таких как свойства расширяющегося газа, его начальные параметры  $T_0$  и  $P_0$  и геометрия сопла. Поэтому важным фактором является откачная способность экспериментального стенда. Этим определяется верхняя граница по расходу истекающего в камеру расширения газа. Основными варьируемыми параметрами расхода являются давление торможения и диаметр критического сечения сопла,  $P_0 D_*^2$ . Для определения верхней границы по расходу газа на установке ЛЭМПУС-2 была проведена серия экспериментов по регистрации давления в камере расширения,  $P_h$ , послескиммерной,  $P_{ps}$ , и детекторной,  $P_d$ , секциях в зависимости от расхода газа (рис. 7).

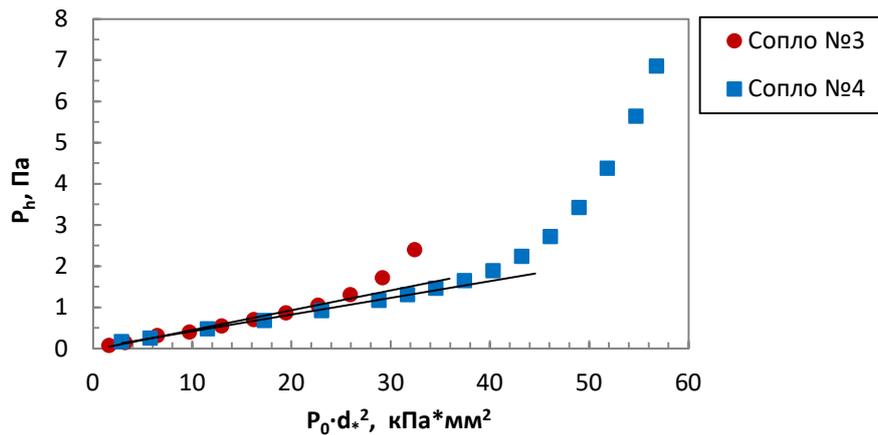


Рис. 7. Зависимость фонового давления в камере расширения  $P_h$  от параметра расхода газа  $P_0 D_*^2$ . Рабочий газ – аргон

Поскольку расход газа пропорционален произведению  $P_0 D_*^2$ , а конденсация – произведению  $P_0 D_*^\alpha$ , где  $\alpha \leq 1$ , то возможно варьировать максимально достижимое  $P_0$  выбором сопла с соответствующим значением  $D_*$ , что позволяет регулировать эффективность конденсации. Для расчета среднего размера кластеров,  $\langle N \rangle$ , часто используется эмпирическая формула, предложенная в [29]

$$\Gamma^* = \frac{k \cdot d_{\text{eq}}^{0.85} [\mu\text{m}] \cdot P_0 [\text{mBar}]}{T_0^{2.29} [^\circ\text{K}]}, \quad (4)$$

$$\text{для } 300 < \Gamma^* < 1800, \quad \langle N \rangle = 38.4 \cdot \left( \frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1.64}, \quad (5)$$

$$\text{для } \Gamma^* > 1800, \quad \langle N \rangle = 33 \cdot \left( \frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2.35}, \quad (6)$$

где  $k$  – параметр конденсации [30];  $d_{eq}$  – эквивалентный диаметр сопла, который рассчитывается в зависимости от формы сопла

$$d_{eq} = \frac{0.74 \cdot D_*}{\text{tg}(\theta)}, \quad (7)$$

где  $\theta$  – полуугол раскрытия сопла.

Поэтому вариация среднего размера кластеров  $\langle N \rangle$  может обеспечиваться изменением давления и температуры торможения в форкамере сопла, так и использованием сопел с различными геометрическими параметрами. Вариация температуры торможения (охлаждение или нагрев истекающего газа) приводит к существенному расширению диапазона вариаций размеров кластеров. Однако из-за неточности достоверного определения температуры газа при нагреве или охлаждении форкамеры сопла измерения при вариации температуры газа в рамках настоящей работы не производились.

Исходя из рис. 7 верхний предел стабильной работы откачной системы по параметру расхода газа для сопла № 3 составляет  $P_0 D_*^2 < 25$ , а для сопла № 4 –  $P_0 D_*^2 < 40$ . На основе предельно допустимых значений давления фона в послескиммерной и детекторной секциях ( $5 \times 10^{-3}$  и  $5 \times 10^{-4}$  Па) были определены максимальные значения давления торможения для всех сопел, представленных в Табл. 1. Определенные максимальные значения давлений торможения  $P_0$  представлены в Табл. 2.

Таблица 2

**Максимальные значения давлений торможения  $P_0$  для сопел, представленных в Табл. 1, и средние размеры кластеров в потоке, соответствующие этим давлениям, рассчитанные согласно [40]**

Название	$P_0^{\max}$ , кПа	$\langle N \rangle$ , част./класт.
Сопло №1	770	5900
Сопло №2	860	7400
Сопло №3	770	4700
Сопло №4	700	820
Сопло №5	160	45

Таким образом, в зависимости от геометрии регистрирующей системы молекулярного пучка результаты в кластированных потоках могут иметь значительные различия. Ещё большие проблемы возникают при формировании молекулярного пучка из ионизированной сверхзвуковой струи в условиях конденсации.

### 3.4. Эффекты рассеяния в ионизированном молекулярном пучке

На установке ЛЭМПУС-2 помимо нейтральных также используются ионизированные кластированные молекулярные пучки, формируемые методами ВВЭП и ИРС. Как известно, одинаково заряженные частицы взаимно отталкиваются, что усиливает рассеяние частиц молекулярного пучка и приводит к уменьшению интенсивности регистрируемого масс-спектрометром сигнала. Для увеличения числа ионов, попадающих на детектор масс-спектрометра, была реализована система вытягивания ионов путем подачи потенциалов на скиммер и коллиматор. Использование такой системы фокусировки и эмпирический подбор параметров системы обусловлены тем, что доступные программы оптимизации движения заряженных частиц (например, [41–45]) не применимы в условиях кластерного потока, где масса частиц может варьироваться в пределах нескольких порядков. Известные программ-

ные пакеты не в состоянии рассчитать эмиттанс формируемого ионного пучка в условиях системы с большим разбросом масс частиц, наблюдаемым в кластированных потоках. Эта проблема отражена, в частности, в работе [46], где авторы привели расчеты эмиттанса для отдельных масс частиц. Однако выбрать в расчете оптимальные потенциалы на диафрагмах для системы в целом не представляется возможным, о чем указано в [47]. Отдельные аспекты этой проблемы были описаны нами в [21].

Экспериментальное определение оптимальных потенциалов на скиммере и коллиматоре осуществлялось путем подбора значений потенциала для получения максимальной величины тока ионов в молекулярном пучке, регистрируемого с помощью цилиндра Фарадея (подробное изложение методики приведено в [21]). Подбор оптимальных потенциалов был выполнен для разных сопел. Однако существенных отличий в результатах не установлено: регистрируемый сигнал возрастал при увеличении напряжения на скиммере, однако возникновение микропробоев вынужденно ограничило максимальный потенциал на скиммере значением  $-50$  В. Отметим, что давление в камере расширения, как правило, варьировалось в пределах от 1 до 0.1 Па, что близко к оптимальным условиям для инициации пробоя (кривая Пашена).

Иная причина ограничения напряжения на коллиматоре: использованный тип масс-спектрометра (Hiden Analytical EPIC1000) имеет ограничения напряжения на входной диафрагме датчика. Поэтому приближение значения напряжения, подаваемого на коллиматор, к соответствующему значению напряжения на входе в масс-спектрометр приводило к торможению потока заряженных частиц в детекторной секции. Поэтому значение потенциала на коллимирующей диафрагме ограничивалось величиной  $-300$  В. Учитывая вышесказанное, с учетом различия масс регистрируемых частиц в кластированном потоке, авторы отказались от попыток создания более сложной дифференцированной системы из набора электростатических линз.

Таким образом, для увеличения интенсивности сигналов от ионов, образованных в сопле или струе, необходимо подавать на скиммер и коллиматор отрицательные потенциалы допустимо высокого отрицательного напряжения.

### 3.5. Деструкция кластеров в результате ионизации

Как известно, наиболее популярные методы ионизации сверхзвуковых потоков разреженного газа основаны на взаимодействии нейтральных частиц с электронами. Используемые для этого энергии электронов варьируются в широком диапазоне. Например, если ионизация осуществляется после формирования кластеров в потоке в области между соплом и скиммером (метод ВВЭП), то, поскольку кластеры связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса с энергией связи, составляющей доли эВ, процесс ионизации сопровождается деструкцией [34, 48]. Деструкция кластеров при электронной ионизации является одной из наиболее трудноразрешимых проблем масс-спектрометрии кластированных потоков при использовании популярных типов масс-спектрометров [49–51]. Лазерная ионизация значительно менее чувствительна, новые методы масс-спектрометрии (MALDI-, ПАЛДИ-, электроспрей) специфичны, их использование для анализа состава сверхзвуковых кластированных газовых потоков неэффективно.

Пример масс-спектра, зарегистрированного в кластированном потоке аргона при истечении из звукового сопла № 5 (Табл. 1) при давлении торможения  $P_0 = 100$  кПа и среднем размере кластеров  $\langle N \rangle = 25$  приведен на рис. 8. Регистрация выполнялась методом ЭПМС – традиционной молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (масс-спектрометр Hiden EPIC1000, электронная ионизация,  $E_e = 70$  эВ). Формирование молекулярного пучка происходило на определенном в разделе 3.2 оптимальном расстоянии между соплом и скиммером, с целью анализа потока в области, где влияние как скиммерного взаимодействия, так и проникающего фонового газа минимально.

Как видно на рис. 8, наблюдается типичный масс-спектр кластеризованного потока аргона [52], в котором интенсивность кластерных пиков (по ординате,  $I_{\text{arb.un.}}$ ) в зависимости от массы (по абсциссе,  $m/e$ ) на несколько порядков слабее, чем мономеров. Для наглядности масс-спектр разбит на отдельные участки с целью иллюстрации реального соотношении амплитуд сигналов разных массовых пиков.

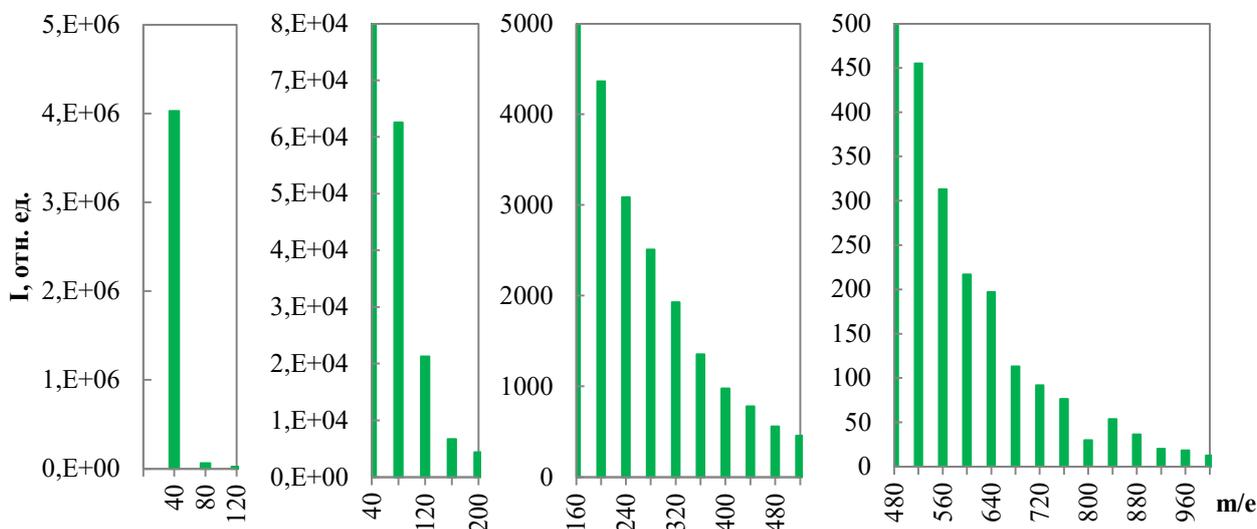


Рис. 8. Масс-спектр кластеров аргона при истечении из звукового сопла (сопло № 5,  $P_0 = 100$  кПа,  $\langle N \rangle = 25$ )

Начиная с тетрамеров ( $m/e = 160$ , т.е.  $N = 4$ ) падение амплитуд пиков с ростом размера кластерных частиц происходит по экспоненциальному закону. При этом, к сожалению, практически невозможно отличить истинные кластерные ионы ( $\text{Ar}_n^+$ , где  $n = 2, 3, \dots$ ) от осколков кластеров большего размера ( $\text{Ar}_{m-k}^+$ , где  $m > k$ ,  $k = 1, 2, \dots$ ), образованных вследствие деструкции кластеров при электронной ионизации. Обращает на себя внимание также минимальная амплитуда пика  $\text{Ar}_{25}^+$  при оцененном по [40] среднем размере  $\langle N \rangle = 25$ .

Масс-спектр струи аргона при более высоком давлении торможения, соответственно, с большим средним размером кластеров, в сравнении с рассмотренным, приведен на рис. 9. Несмотря на увеличение среднего размера кластеров почти на два порядка, с 25 до 1230, распределение амплитуд, зарегистрированное в динамическом диапазоне квадрупольного масс-спектрометра, в основном подобно, с незначительным превышением кластерных пиков малых размеров и столь же незначительным снижением при среднем размере кластеров  $N > 6$ .

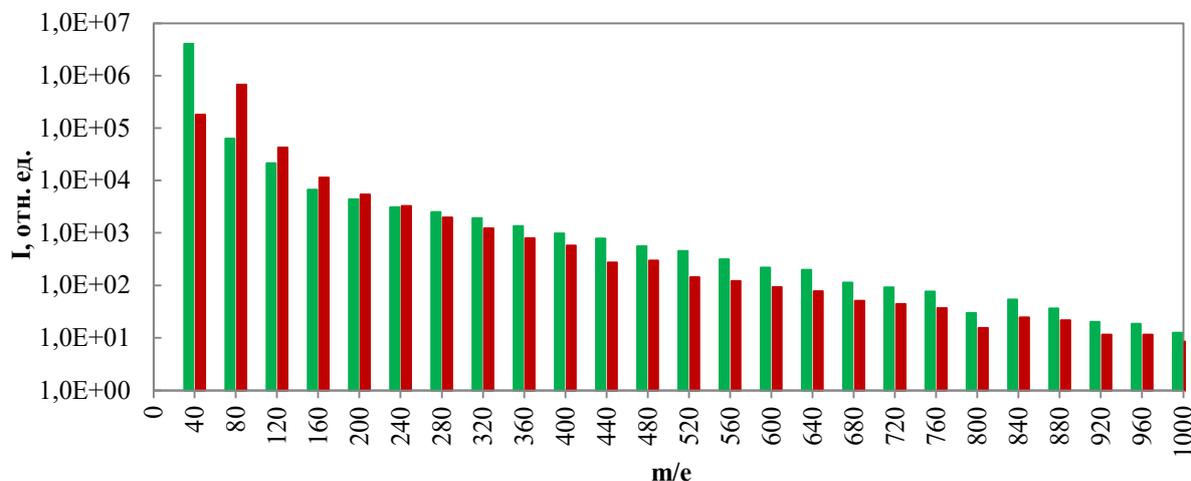


Рис. 9. Сравнение масс-спектров аргона при изменении среднего размера кластеров (зеленый – сопло № 5,  $P_0 = 100$  кПа,  $\langle N \rangle = 25$ ; красный – сопло № 2,  $P_0 = 400$  кПа,  $\langle N \rangle = 1230$ )

Объяснить указанную особенность без возможности регистрации полного масс-спектра затруднительно. Однако, с учетом в реальности логнормального распределения кластеров по размерам, можно предположить существенное влияние на отмеченную тенденцию процесса деструкции кластеров при электронной ионизации. При этом существенное падение амплитуды мономерного сигнала по сравнению с димерным, по-видимому, обусловлено эффектом, возникающим в процессе формирования молекулярного пучка, описанным в разделе 3.2.

Ещё более сложная картина наблюдается при масс-спектрометрии кластированных потоков углеводородов. Известны попытки получить большие кластеры метана в струях чистого метана (см., например, работы [53–54]). Однако в отличие от моносилана [55], при сверхзвуковом расширении чистого метана зарегистрировать кластеры большого размера удастся только при высоких давлениях торможения (десятки атмосфер) и/или низких температурах [56]. В то же время в смеси с газом – носителем (аргон, гелий) регистрируются кластеры метана, а также смешанные комплексы  $X_kC_nH_m$ , в том числе при умеренных параметрах торможения [21, 57]. Среди причин такой особенности кластерообразования в струях метана с газом – носителем, прежде всего, мы полагаем унос газом – носителем избытка энергии при формировании олигомерного кластера молекулярного газа (тройные столкновения).

Пример масс-спектра смеси 80 % Ar + 20 % CH<sub>4</sub>, полученного при истечении из сверхзвукового сопла № 2 (Табл. 1), приведен на рис. 10.

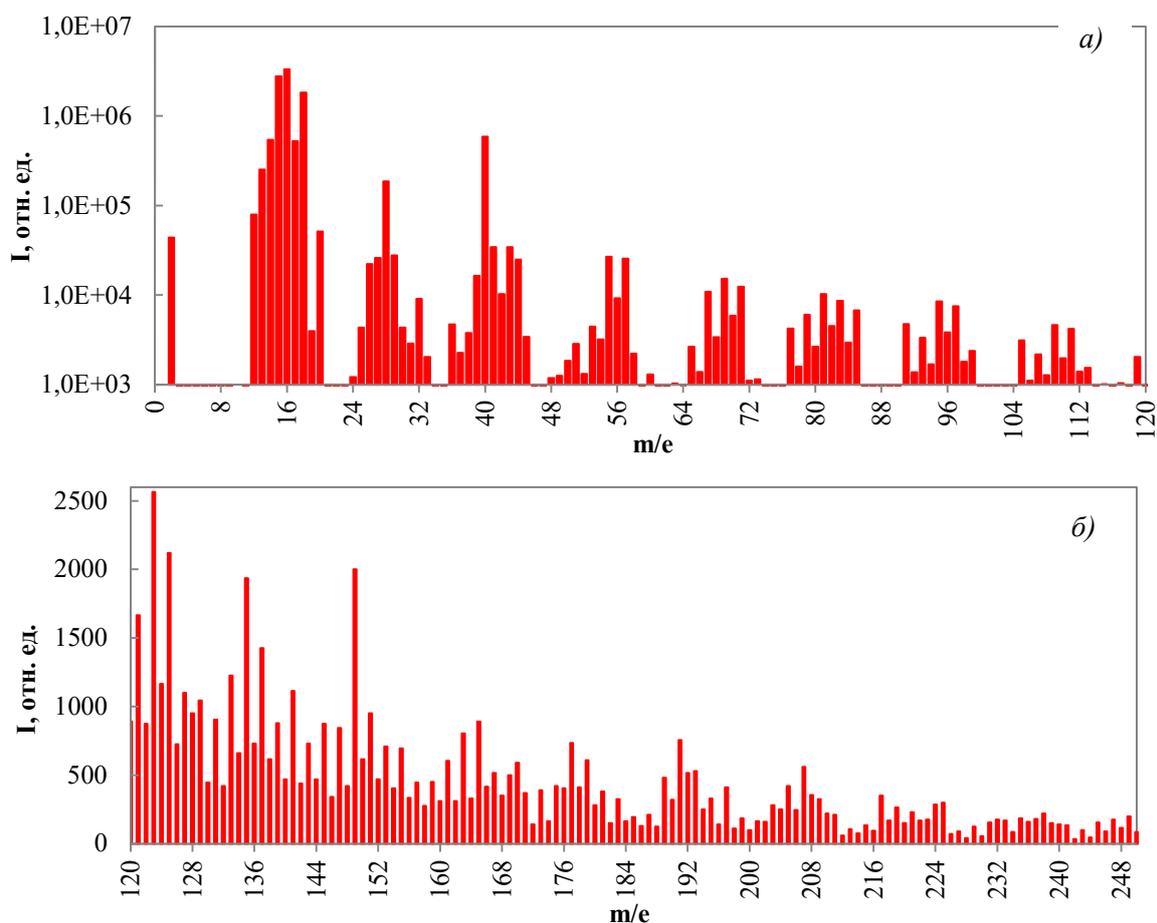


Рис. 10. Масс-спектр смеси 80 % Ar + 20 % CH<sub>4</sub>, полученный при истечении из сверхзвукового сопла № 2 (Табл. 1). Давление торможения  $P_0 = 300$  кПа, температура торможения  $T_0 = 298$  К. а) диапазон  $m/e$  от 1 до 120; б) от 120 до 250. Средний размер кластеров в потоке аргона составляет  $\langle N \rangle = 625$

Параметры торможения в форкамере сопла поддерживались при значениях: давление  $P_0 = 300$  кПа, температура  $T_0 = 298$  К. Как и в чистом аргоне, в смеси аргона с метаном не

представляется возможным отделить «истинные» кластеры от осколков кластеров, в том числе кластерных ионов с присоединенным метилом, метиленом или метилидином. Авторы не могут определить, как, например, правильно расшифровать пик  $m/e = 149$ . Возможны варианты  $C_{10}H_{29}$ ,  $ArC_8H_{13}$ ,  $Ar_2C_5H_9$ ,  $Ar_3C_2H_5$ , а также и другие.

Рассмотрим результаты регистрации масс-спектров смеси аргон – метан при двух иных предлагаемых методов ионизации: ВВЭП и ИРС. На рис. 11 представлены масс-спектры смеси 80 % Ar + 20 % CH<sub>4</sub>, зарегистрированные методом ВВЭП при истечении смеси через сопло № 2 для давлений торможения 50, 100 и 200 кПа. На графике наблюдается падение интенсивности мономеров аргона, что вероятно связано с увеличением доли конденсата в газовом потоке. Наблюдаемое падение, а затем увеличение интенсивности пиков ионов  $H^+$  и  $C_nH_m^+$  вызвано изменением среднего размера кластеров в потоке и, как следствие, изменением состава продуктов электрон-стимулированной деструкции кластеров. Как известно [35–36, 58–60], в результате воздействия электронного пучка на кластеризованный поток кластеры малого размера разваливаются на олигомеры, а кластеры большого размера на крупные кластеры и мономеры с некоторой долей олигомеров. Поэтому на приведенном графике наблюдается сначала падение интенсивности мономеров метана, а затем увеличение.

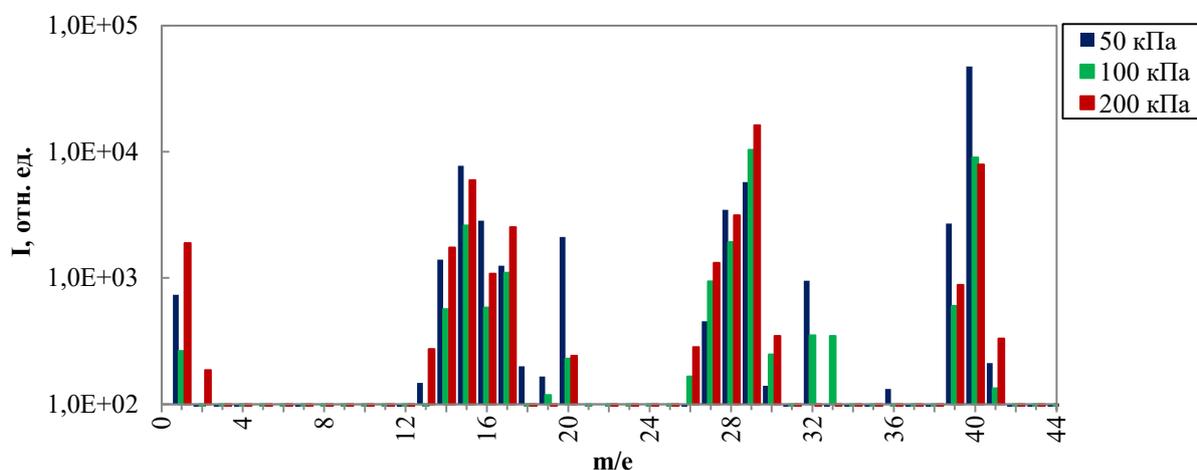


Рис. 11. Масс-спектр смеси 80 % Ar + 20 % CH<sub>4</sub>, полученный при истечении из сверхзвукового сопла № 2 (Табл. 1). Давление торможения  $P_0 = 50, 100$  и  $200$  кПа (синий, зеленый и красный, соответственно). Температура торможения  $T_0 = 298$  К. Средний размер кластеров в потоке аргона составляет  $\langle N \rangle = 15, 50$  и  $240$ , соответственно

В свою очередь при использовании метода ИРС ионизация газового потока производится в диффузоре сопла в области, где начинается формирование кластеров. Пример масс-спектра смеси аргон-метан при давлениях торможения 50, 100 и 200 кПа, зарегистрированные методом ИРС, представлен на рис. 12. Как видно на представленных масс-спектрах, наблюдается падение интенсивности пиков с ростом давления торможения, что свидетельствует о росте среднего размера кластеров, формируемых в газовом потоке. Отметим, что в случае метода ИРС, в отличие от ВВЭП, происходит частичное разрушение зародышей кластеров, но при этом образующиеся ионы выступают центрами конденсации и в дальнейшем могут формироваться химически связанные кластеры [16, 45]. Такой процесс вызывает некоторую задержку кластерообразования и некоторое уменьшение среднего размера формируемых кластеров. Однако сравнительно небольшая поправка газодинамических параметров истечения компенсирует эту потерю.

Интенсивность пиков масс-спектра, зарегистрированного методом ИРС, выше, чем методом ВВЭП, во всем наблюдаемом диапазоне масс. К сожалению, в зарегистрированных методом ИРС масс-спектрах, ввиду большего числа регистрируемых ионов, наблюдается значительная дискриминация по массам, существенно искажающая результаты. Отметим,

что в использованном в работе масс-спектрометре при диагностике молекулярного пучка в условиях отсутствия кластеризации и при ионизации электронами с энергией 70 эВ дискриминация по массам низка, не превышает 10 %. Исходя из масс-спектров, полученных в моногазах, аргоне и азоте, наличие кластеров в потоке не дает существенного вклада в увеличение дискриминации. Дискриминация по массам существенно возрастает при формировании ионизованного молекулярного пучка с транспортом ионов на вход датчика масс-спектрометра. Поэтому приведенные методики требуют дальнейшего совершенствования.

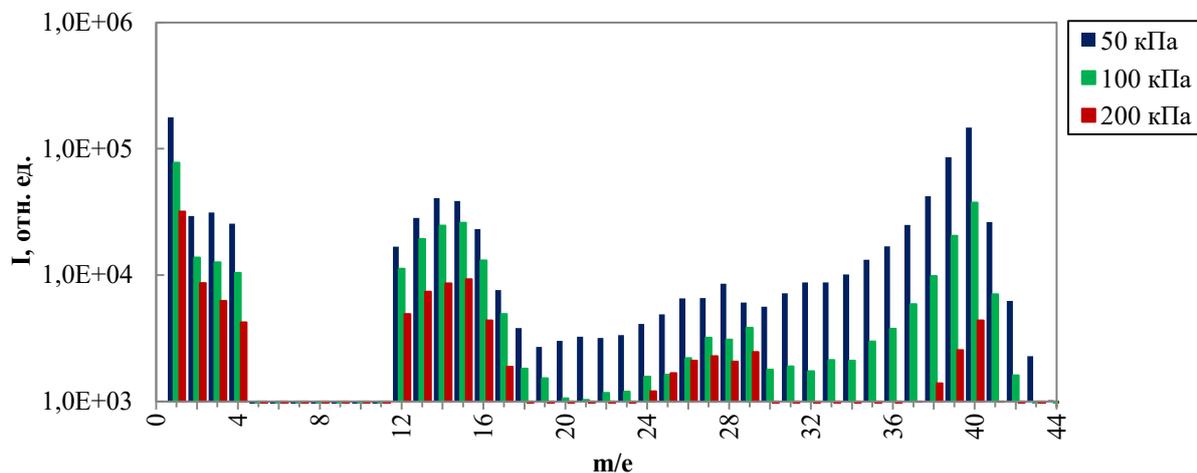


Рис. 12. Масс-спектр смеси 80 % Ar + 20 % CH<sub>4</sub>, полученный при истечении из сверхзвукового сопла №2 (Табл. 1). Давление торможения  $P_0 = 50, 100$  и  $200$  кПа (синий, зеленый и красный, соответственно). Температура торможения  $T_0 = 298$  К. Средний размер кластеров в потоке аргона составляет  $\langle N \rangle = 15, 50$  и  $240$ , соответственно

Отметим, что при использовании метода ИРС образующийся водород быстро диффундирует по всей камере, так что вероятность формирования Ван-дер-Ваальсовых кластеров  $(CH_4)_n$  из сформированных радикалов и ионов мала. В результате взаимодействия радикалов образуются различные химически связанные соединения вида  $C_xH_y$ , пики которых наблюдаются в масс-спектре. При использовании метода ВВЭП углеводороды диссоциируют на фрагменты, известные из справочных данных, тогда как Ван-дер-Ваальсовы кластеры распадаются на большое количество осколков, что в смеси аргона с углеводородом приводит к образованию смешанных соединений вида  $Ar_kC_nH_m$ , которые наблюдаются в приведенном на рис. 11 масс-спектре. Однако и при использовании метода ИРС смешанные соединения вида  $Ar_kC_nH_m$  могут также образоваться в результате взаимодействия ионов аргона и различных ионов и радикалов углеводородов.

#### 4. Заключение

В данной работе представлено описание методик и методологических проблем формирования кластеризованных молекулярных пучков, нейтральных и частично ионизованных, а также путей решения этих проблем. Приведены принципы выбора оптимального расстояния сопло – скиммер в условиях кластеризованного потока. Проиллюстрированы процессы рассеяния и селекции по массам в нейтральном и частично ионизованном кластеризованных пучках, приведены соответствующие объяснения. Обоснованы причины особенностей при регистрации зависимостей плотности мономеров в кластеризованном пучке от давления торможения и расстояния сопло – скиммер. Показано, что в зависимости от геометрии регистрирующей системы молекулярного пучка результаты в кластеризованных потоках могут иметь значительные различия. Обоснована привлекательность использования методов ВВЭП и ИРС для получения кластерных ионов. На примере системы транспорта заряженных частиц, реализованной на установке ЛЭМПУС-2, продемонстрированы возможности получения кластерных

ионов приемлемой интенсивности. При этом ожидается, что методом ВВЭП можно будет формировать поток преимущественно Ван-дер-Ваальсовых, а методом ИРС – химически связанных кластеров. Анализ полученных масс-спектров смесей с участием в составе углеводородов требует дальнейшего детального исследования как с точки зрения методики масс-спектрометрии, так и для определения плазмохимических реакций в конденсирующихся сверхзвуковых потоках. При этом продемонстрировано, что использование метода ИРС для исследования реакций энергообмена в кластеризованных газовых струях, например, в потоках метана и его смесей с буферными газами, является перспективным ввиду большей стабильности формируемых продуктов реакций [44]. Дальнейшее использование методики ИРС, как минимально инвазивной диагностики газовых потоков, на установке, аналогичной ЛЭМ-ПУС-2, представляет перспективное направление исследований.

## Благодарности и ссылка на гранты

Исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования "Прикладная физика" Новосибирского государственного университета при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант 25-79-30031, <https://rscf.ru/project/25-79-30031/>).

## Литература

1. Yamada I. Materials processing by cluster ion beams: History, Technology, and Applications. Boca Raton: CRC, 2016. 260 pp.
2. Popok V.N. Energetic cluster ion beams: Modification of surfaces and shallow layers // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2011. Vol. 72, issues 7–8. Pp. 137–157.
3. Fukuma Y., Arifuku M., Asada H., Koyanagi T. Growth of ferromagnetic semiconductor  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  films on  $\text{BaF}_2$  (111) by ionized cluster beam deposition // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97, issue 7: 073910.
4. Yamada I., Matsuo J., Toyoda N., Kirkpatrick A. Materials processing by gas cluster ion beams // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2001. Vol. 34, issue 6. Pp. 231–295.
5. Zeng X., Pelenovich V., Xing B., Rakhimov R., Zuo W., Tolstogouzov A., Liu C., Fu D., Xiao X. Formation of nanoripples on ZnO flat substrates and nanorods by gas cluster ion bombardment // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. Vol. 11. Pp. 383–390.
6. Иешкин А.Е., Толстогузов А.Б., Коробейщиков Н.Г., Пеленович В.О., Черныш В.С. Газодинамические источники кластерных ионов для решения фундаментальных и прикладных задач // Успехи физических наук. 2022. Т. 192. С. 722–753.
7. Rietmeijer F.J.M. Natural fullerenes and related structures of elemental carbon. Dordrecht: Springer, 2006. 297 pp.
8. Wang X., Zhang X., Liu L., Song T., Liu Z., Cui X. First-Principles Study of  $\text{B}_{16}\text{N}_{16}$  Cluster-Assembled Porous Nanomaterials // Nanomaterials. 2023. Vol. 13, issue 13:1927.
9. Guo Y., Cui L., Zhao D., Song T., Cui X., Liu Z. T- $\text{C}_{56}$ : a low-density transparent superhard carbon allotrope assembled from  $\text{C}_{16}$  cage-like cluster // J. Phys. Condens. Matter. 2020. Vol. 32, iss. 16:165701.
10. Smirnov B.M. Generation of cluster beams // Phys. Usp. 2003. Vol. 46, issue 6. Pp. 589–628.
11. Карпенко А.Ю., Батулин В.А. Источники кластерного пучка. Часть 1. Методы получения кластерных пучков // J. of Nano- and Elec. Phys. 2012. Vol. 4, issue 3: 03015.
12. Карпенко А.Ю., Батулин В.А. Источники кластерного пучка. Часть 2. Формирование кластерных пучков в сопловых источниках // J. of Nano- and Elec. Phys. 2012. Vol. 4, issue 4: 04015.
13. Becker E.W., Bier K., Henkes W. Strahlen aus kondensierten atomen und molekeln im hochvakuum // Z. Phys. 1956. Vol. 146, issue 3. Pp. 333–338.
14. Henkes W. Massenspektrometrische untersuchung von strahlen aus kondensiertem wasserstoff // Z. Naturforsch. A. 1962. Vol. 17, issue 9. Pp. 786–789.

15. Takagi T. Ion–surface interactions during thin film deposition // *J. Vac. Sci. and Technol. A*. 1984. Vol. 2, issue 2. Pp. 382–388.
16. Takagi T. Ionized cluster beam deposition and epitaxy. N. J.: Noyes Publications, 1988. 231 pp.
17. Bossel U. Scimming of molecular beams from diverging nonequilibrium gas jets // *Arch. Mech. Stosow. Mechanics*. 1974. Vol. 26, issue 3. Pp. 355–367.
18. Kantromtz A., Grey I. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical // *Rev. Sci. Instrum.* 1951. Vol. 22, issue 5. Pp. 328–332.
19. Рамзей Н. Молекулярные пучки. М.: Иностранная литература, 1960. 410 с.
20. Zarvin A.E., Kalyada V.V., Madirbaev V.Z., Korobeishchikov N.G., Khodakov M.D., Yaskin A.S., Khudozhnikov V.E., Gimelshein S.F. Condensable supersonic jet facility for analyses of transient low-temperature gas kinetics and plasma chemistry of hydrocarbons // *IEEE Transact. Plasma Sci.* 2017. Vol. 45, issue 5. Pp. 819–827.
21. Khudozhnikov V.E., Kalyada V.V., Zarvin A.E. Development of a method for molecular beam mass spectrometry of supersonic jets ionized by a high-voltage electron beam // *Technical Physics*. 2024. Vol. 69, issue 6. Pp. 905–916.
22. Художитков В.Э., Зарвин А.Е., Каляда В.В. Генерация комплексов  $(Ar_nH_m)^+$  в кластированном потоке аргоноводородной смеси, активированной электронным пучком // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2024. Т. 25, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2024-25-1/articles/1089/>
23. Художитков В.Э., Зарвин А.Е., Каляда В.В. Масс-спектрометрия кластированных потоков при ионизации газа низкотемпературной плазмой в диффузорной части сопла // *Масс-спектрометрия*. 2024. Т. 21, №2. С. 71–80.
24. Bossel U. On the optimization of skimmer geometries // *Entropie*. 1971. Vol. 42. Pp. 12–17.
25. Zarvin A.E., Sharafutdinov R.G. Influence of a stream perturbation before the skimmer on molecular-beam parameters // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1978. Vol. 19, issue 3. Pp. 321–324.
26. Zarvin A.E., Sharafutdinov R.G. Formation of supersonic molecular beams by means of a skimmer // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1979. Vol. 20, issue 6. Pp. 744–749.
27. Ashkenas H., Sherman F.S. 4th International Symposium on Rarefield Gas Dynamics. New York: Academic Press, 1966.
28. Patel M., Geethika B.R., Thomas J., Joshi H. Spatial mapping of low pressure cluster jets using Rayleigh scattering // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13: 6338.
29. Hagen O.F. Cluster ion sources // *Rev. Sci. Instrum.* 1992. Vol. 63, issue 4. Pp. 2374–2380.
30. Smith R.A., Ditmire T., Tisch J.W.G. Characterization of a cryogenically cooled high-pressure gas jet for laser/cluster interaction experiments // *Rev. Sci. Instrum.* 1998. Vol. 69, issue 11. Pp. 3798–3804.
31. Zarvin A.E., Sharafutdinov R.G. Applicability of a model of the formation of a molecular beam under conditions of translational disequilibrium // *Fluid Dynamics*. 1980. Vol. 15, issue 3. Pp. 468–471.
32. Dering E.D., Dubrovin K.A., Zarvin A.E., Kalyada V.V., Khudozhnikov V.E. Using the method of molecular beam mass spectrometry for studying the particle-scattering process in a clustered jet // *Instrum. Exp. Tech.* 2024. Vol. 67, issue 5. Pp. 1042–1050.
33. Коробейщиков Н.Г., Роечко М.А., Николаев И.В. Диагностика потоков газовых кластеров с помощью поперечных профилей интенсивности молекулярного пучка // *Сибирский физический журнал*. 2018. Т. 13, № 1. С. 80 – 94.
34. Zarvin A.E., Kalyada V.V., Khudozhnikov V.E. Features of molecular-beam mass spectrometry registration of clusters in underexpanded supersonic jets // *Thermophysics and Aeromechanics*. 2017. Vol. 24, issue 5. Pp. 671–681.
35. Buck U., Meyer H. Scattering analysis of cluster beams: Formation and fragmentation of small  $Ar_n$  clusters // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 52, issue 2. Pp. 109–112.

36. Schütte S., Buck U. Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact // *Internat. J. of Mass Spectrometry*. 2002. Vol. 220, issue 2. Pp. 183–192.
37. Yang S., Daineka D.V., Chatelet M. Experimental investigations of size distribution through large van der Waals cluster beam cross-section // *Chem. Phys. Let.* 2003. Vol. 377, issues 5-6. Pp. 595-600.
38. Korobeishchikov N.G., Penkov O.I. Simple method to gas cluster size determination based on molecular beam cross-section // *Vacuum*. 2016. Vol. 125. Pp. 205–208.
39. Смирнов Б.М. Процессы в расширяющемся и конденсирующемся газе // *УФН*. 1994. Т. 164, № 7. С. 665–703.
40. Buck U., Krohne R. Cluster size determination from diffractive He atom scattering // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105, issue 13. Pp. 5408–5415.
41. Mathew J.V., Chowdhury A., Bhattacharjee S. Sub cutoff microwave driven plasma ion sources for multielemental focused ion beam systems // *Rev. Sci. Instrum.* 2008. Vol. 79, issue 6: 063504.
42. Maurya S.K., Barman S., Pan N., Bhattacharjee S. Effect of plasma and beam parameters on focal dimensions in micrometer charged particle optics: Enhanced nonlinear demagnification below the Debye length // *Physics of Plasmas*. 2019. Vol. 26, issue 6: 63103.
43. Listopad A., Coenen J., Davydenko V., Ivanov A., Mishagin V., Savkin V., Schweer B., Shulzhenko G., Uhlemann R. Use of the focusing multi-slit ion optical system at RUSSIAN Diagnostic Injector (RUDI) // *Rev. Sci. Instrum.* 2012. Vol. 83, issue 2: 02B707.
44. Shikhovtsev I., Ivanov A., Davydenko V. et al. Overview of neutral beam injectors for plasma heating and diagnostics developed at Budker INP // *Journal of Plasma Physics*. 2024. Vol. 90, issue 1: 155900301.
45. Gorbachev Y., Leshchev D. Sensitivity analysis of gas-phase chemistry leading to diamond deposition // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. Vol. 28, issue 4. Pp. 277–280.
46. Krasnov N.V., Kuzmin A.F., Arsenyev A.N. Mass discrimination in a quadrupole mass analyzer with pre-filters at different resolution levels // *Scientific Instrumentation*. 2011. Vol. 21, issue 4. Pp. 65–69.
47. Алмазов В., Андреева А., Галль Л., Помозов Т. Дискриминации по массе в квадрупольном масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом // *Научное приборостроение*. 2012. Т. 22, № 1. С. 107–112.
48. Haberland H. A model for the processes happening in a rare-gas cluster after ionization // *Surf. Sci.* 1985. Vol. 156. Pp. 305–312.
49. Aruev N.N., Boltenev B.S., Novokhatsky A.N. Mass-spectrometric measurements of helium isotopes in structural materials of the Globus-M tokamak // *Intern. J. Mass Spectrometry*. 2013. Vol. 305, issue 1. Pp. 76–80.
50. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
51. de Hoffmann E., Stroobant V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Toronto: John Wiley & Sons Ltd., 2003. 512 pp.
52. Зарвин А.Е., Ходаков М.Д., Коробейщиков Н.Г., Каляда В.В. Масс-спектрометрия ионизированных аргоновых, метановых и аргон-метановых сверхзвуковых потоков // *Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии*. 2013. Вып. 1, № 12. С. 194–199.
53. Yang S., Philippe L., Chatelet M. Formation of  $(\text{CH}_4)_N$  van der Waals clusters by seeded supersonic expansion // *Int. J. Mass Spectr.* 2007. Vol. 263, issues 2-3. Pp. 190–194.
54. Zarvin A. E., Korobeishchikov N.G., Khodakov M. D., Kalyada V. V. Jet plasma-chemical reactor for the conversion of methane: the use of clustering // *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2012. Vol. 2, issue 4B. Pp. 146–149.
55. Korobeishchikov N.G., Zarvin A.E., Madirbaev V.Zh., Sharafutdinov R.G. Condensation of argon, monosilane and their mixtures in a pulse free jet // *Plas. Chem. Plas. Proc.* 2005. Vol. 25, issue 4. Pp. 319–349.

56. Abu-samha M., Ryding M. J., Uggerud E., Sæthre L. J., Børve K. J. Changing role of carrier gas in formation of ethanol clusters by adiabatic expansion // *J. Chem. Phys.* 2017. Vol. 147, iss. 1: 014301.
57. Зарвин А.Е., Мадирбаев В.Ж., Дубровин К.А., Яскин А.С. 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/>
58. Bonhommeau D., Viel A., Halberstadt N. Dissociative ionization of neon clusters  $Ne_n$ ,  $n=3$  to 14: A realistic multisurface dynamical study // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123, issue 5: 054316.
59. Bonhommeau D., Bouissou T., Halberstadt N., Viel A. Modelization of the fragmentation dynamics of krypton clusters ( $Kr_n$ ,  $n=2-11$ ) following electron impact ionization // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, issue 16: 164308.
60. Bonhommeau D., Halberstadt N., Viel A. Fragmentation dynamics of argon clusters ( $Ar_n$ ,  $n=2$  to 11) following electron-impact ionization: Modeling and comparison with experiment // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 124, issue 18: 184314.

## References

1. Yamada I., *Materials processing by cluster ion beams: History, Technology, and Applications*, Boca Raton: CRC, 2016. 260 pp. DOI: 10.1201/b18745
2. Popok V.N., Energetic cluster ion beams: Modification of surfaces and shallow layers, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2011, vol. 72, issues 7–8, pp. 137–157. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2011.03.001>
3. Fukuma Y., Arifuku M., Asada H., Koyanagi T., Growth of ferromagnetic semiconductor  $Ge_{1-x}Mn_xTe$  films on  $BaF_2$  (111) by ionized cluster beam deposition, *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, issue 7: 073910. <https://doi.org/10.1063/1.1865341>
4. Yamada I., Matsuo J., Toyoda N., Kirkpatrick A., Materials processing by gas cluster ion beams, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2001, vol. 34, issue 6, pp. 231–295. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00034-1](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00034-1)
5. Zeng X., Pelenovich V., Xing B., Rakhimov R., Zuo W., Tolstogousov A., Liu C., Fu D., Xiao X., Formation of nanoripples on ZnO flat substrates and nanorods by gas cluster ion bombardment, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020, vol. 11, pp. 383–390. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.29>
6. Ieshkin A.E., Tolstogousov A.B., Korobeishchikov N.G., Pelenovich V.O., Chernysh V.S., Gas-dynamic sources of cluster ions for basic and applied research, *Phys. Usp.*, 2022, vol. 65, issue 7, pp. 677–705. DOI: 10.3367/UFNe.2021.06.038994
7. Rietmeijer F.J.M., *Natural fullerenes and related structures of elemental carbon*. Dordrecht: Springer, 2006. 297 pp.
8. Wang X., Zhang X., Liu L., Song T., Liu Z., Cui X., First-Principles Study of  $B_{16}N_{16}$  Cluster-Assembled Porous Nanomaterials, *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, issue 13:1927. doi:10.3390/nano13131927
9. Guo Y., Cui L., Zhao D., Song T., Cui X., Liu Z., T- $C_{56}$ : a low-density transparent superhard carbon allotrope assembled from  $C_{16}$  cage-like cluster, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2020, vol. 32, issue 16:165701. DOI: 10.1088/1361-648X/ab6710
10. Smirnov B. M., Generation of cluster beams, *Phys. Usp.*, 2003, vol. 46, issue 6, pp. 589–628. DOI: 10.3367/UFNr.0173.200306b.0609
11. Karpenko A. Ju., Baturin V. A., Cluster beam sources. Part 1. Methods of cluster beams generation, *J. of Nano- and Elec. Phys.*, 2012, vol. 4, issue 3: 03015.
12. Karpenko A. Ju., Baturin V. A., Cluster Beams Sources. Part 2. The Formation of Cluster Beams in Nozzle Sources, *J. of Nano- and Elec. Phys.*, 2012, vol. 4, issue 4: 04015.

13. Becker E. W., Bier K., Henkes W., Strahlen aus kondensierten atomen und molekeln im hochvakuum, *Z. Phys.*, 1956, vol. 146, issue 3, pp. 333–338. DOI: 10.1007/BF01330428
14. Henkes W., Massenspektrometrische untersuchung von strahlen aus kondensiertem wasserstoff, *Z. Naturforsch. A*, 1962, vol. 17, issue 9, pp. 786–789. DOI: 10.1515/zna-1962-0907
15. Takagi T., Ion–surface interactions during thin film deposition, *J. Vac. Sci. and Technol. A*, 1984, vol. 2, issue 2, pp. 382–388. DOI: 10.1116/1.572748
16. Takagi T., *Ionized cluster beam deposition and epitaxy*, N. J.: Noyes Publications, 1988. 231 pp. DOI: 10.1016/B978-0-12-533013-8.50006-5
17. Bossel U., Scimming of molecular beams from diverging nonequilibrium gas jets, *Arch. Mech. Stosow. Mechanics*, 1974, vol. 26, issue 3, pp. 355–367.
18. Kantromtz A., Grey I., A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical, *Rev. Sci. Instrum.*, 1951, vol. 22, issue 5, pp. 328–332. DOI: 10.1063/1.1745921
19. Ramsey N., *Molecular Beams*, N.Y.: Oxford University Press, 1990. 488 p.
20. Zarvin A. E., Kalyada V. V., Madirbaev V. Z., Korobeishchikov N. G., Khodakov M. D., Yaskin A. S., Khudozhitkov V. E., Gimelshein S. F., Condensable supersonic jet facility for analyses of transient low-temperature gas kinetics and plasma chemistry of hydrocarbons, *IEEE Transact. Plasma Sci.*, 2017, vol. 45, issue 5, pp. 819–827. DOI: 10.1109/TPS.2017.2682901
21. Khudozhitkov V. E., Kalyada V. V., Zarvin A. E., Development of a method for molecular beam mass spectrometry of supersonic jets ionized by a high-voltage electron beam, *Technical Physics*, 2024, vol. 69, issue 6, pp. 905–916. DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58138.295-23
22. Khudozhitkov V. E., Zarvin A. E., Kalyada V. V., Generation of  $(Ar_nH_m)^+$  complexes in a clustered flow of an argon-hydrogen mixture activated by an electron beam, *Phys.-Chem. Kinet. in Gas Dynam.*, 2024, vol. 25, issue 1 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2024-25-1/articles/1089/>
23. Khudozhitkov V. E., Zarvin A. E., Kalyada V. V., Mass spectrometry of clustered flows during gas ionization by low-temperature plasma in the diffuser part of the nozzle, *Physics of Plasma*, 2025, vol. 32, issue 3: 033508. DOI: 10.1063/5.0250894
24. Bossel U., On the optimization of skimmer geometries, *Entropie*, 1971, vol. 42, pp. 12–17.
25. Zarvin A. E., Sharafutdinov R. G., Influence of a stream perturbation before the skimmer on molecular-beam parameters, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 1978, vol. 19, issue 3, pp. 321–324. DOI: 10.1007/BF00850814
26. Zarvin A. E., Sharafutdinov R. G., Formation of supersonic molecular beams by means of a skimmer, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 1979, vol. 20, issue 6, pp. 744–749. DOI: 10.1007/BF00908668
27. Ashkenas H., Sherman F. S., *4th International Symposium on Rarefield Gas Dynamics*, New York: Academic Press, 1966.
28. Patel M., Geethika B. R., Thomas J., Joshi H., Spatial mapping of low pressure cluster jets using Rayleigh scattering, *Scientific Reports*, 2023, vol. 13: 6338. DOI: 10.1038/s41598-023-32373-2
29. Hagena O. F., Cluster ion sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, vol. 63, issue 4, pp. 2374–2380. DOI: 10.1063/1.1142933
30. Smith R.A., Ditmire T., Tisch J.W.G. Characterization of a cryogenically cooled high-pressure gas jet for laser/cluster interaction experiments, *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, vol. 69, issue 11, pp. 3798–3804. DOI: 10.1063/1.1149181
31. Zarvin A. E., Sharafutdinov R. G., Applicability of a model of the formation of a molecular beam under conditions of translational disequilibrium, *Fluid Dynamics*, 1980, vol. 15, issue 3, pp. 468–471. DOI: 10.1007/BF01089990
32. Dering E. D., Dubrovin K. A., Zarvin A. E., Kalyada V. V., Khudozhitkov V. E., Using the method of molecular beam mass spectrometry for studying the particle-scattering process in a clustered jet, *Istrum. Exp. Tech.*, 2024, vol. 67, issue 5, pp. 1042–1050. DOI: 10.1134/S0020441224701537

33. Korobeishchikov N. G., Royenko M. A., Nikolaev I. V., Diagnostics of gas cluster fluxes using transverse molecular beam intensity profiles, *Siberian Physical Journal*, 2018, vol. 13, no. 1, pp. 80–94 [in Russian]. DOI: 10.25205/2541-9447-2018-13-1-80-94
34. Zarvin A. E., Kalyada V. V., Khudozhnikov V. E., Features of molecular-beam mass spectrometry registration of clusters in underexpanded supersonic jets, *Thermophysics and Aeromechanics*, 2017, vol. 24, issue 5, pp. 671–681. DOI: 10.1134/S0869864317050031
35. Buck U., Meyer H., Scattering analysis of cluster beams: Formation and fragmentation of small Ar<sub>n</sub> clusters, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol. 52, issue 2, pp. 109–112. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.109
36. Schütte S., Buck U., Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact, *Internat. J. of Mass Spectrometry*, 2002, vol. 220, issue 2, pp. 183–192. DOI: 10.1016/S1387-3806(02)00670-X
37. Yang S., Daineka D. V., Chatelet M., Experimental investigations of size distribution through large van der Waals cluster beam cross-section, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, vol. 377, issues 5–6, pp. 595–600. DOI: 10.1016/S0009-2614(03)01192-8
38. Korobeishchikov N. G., Penkov O. I., Simple method to gas cluster size determination based on molecular beam cross-section, *Vacuum*, 2016, vol. 125, pp. 205–208. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.01.003
39. Smirnov B. M., Processes in expanding and condensing gases, *Phys. Usp.*, 1994, vol. 37, issue 7, pp. 621–657. DOI: 10.3367/UFNr.0164.199407a.0665
40. Buck U., Krohne R., Cluster size determination from diffractive He atom scattering, *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 105, issue 13, pp. 5408–5415. DOI: 10.1063/1.472406
41. Mathew J. V., Chowdhury A., Bhattacharjee S., Sub cutoff microwave driven plasma ion sources for multielemental focused ion beam systems, *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, vol. 79, issue 6: 063504. DOI: 10.1063/1.2943341
42. Maurya S. K., Barman S., Pan N., Bhattacharjee S., Effect of plasma and beam parameters on focal dimensions in micrometer charged particle optics: Enhanced nonlinear demagnification below the Debye length, *Physics of Plasmas*, 2019, vol. 26, issue 6: 63103. DOI: 10.1063/1.5094511
43. Listopad A., Coenen J., Davydenko V., Ivanov A., Mishagin V., Savkin V., Schweer B., Shulzhenko G., Uhlemann R., Use of the focusing multi-slit ion optical system at RUSSIAN Diagnostic Injector (RUDI), *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, vol. 83, issue 2: 02B707. DOI: 10.1063/1.3669794
44. Shikhovtsev I., Ivanov A., Davydenko V., et al., Overview of neutral beam injectors for plasma heating and diagnostics developed at Budker INP, *Journal of Plasma Physics*, 2024, vol. 90, issue 1: 155900301. DOI: 10.1017/S0022377824000278
45. Gorbachev Y., Leshchev D., Sensitivity analysis of gas-phase chemistry leading to diamond deposition, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, vol. 28, issue 4, pp. 277–280. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1697687
46. Krasnov N. V., Kuzmin A. F., Arsenyev A. N., Mass discrimination in a quadrupole mass analyzer with pre-filters at different resolution levels, *Scientific Instrumentation*, 2011, vol. 21, issue 4, pp. 65–69.
47. Almazov V., Andreeva A., Gall L., Pomozov T., Mass discrimination in a quadrupole mass spectrometer with electron impact ionization, *Scientific instrumentation*, 2012, vol. 22, no. 1, pp. 107–112 [in Russian].
48. Haberland H., A model for the processes happening in a rare-gas cluster after ionization, *Surf. Sci.*, 1985, vol. 156, pp. 305–312.
49. Aruev N. N., Boltenkov B. S., Novokhatsky A. N., Mass-spectrometric measurements of helium isotopes in structural materials of the Globus-M tokamak, *Intern. J. Mass Spectrometry*, 2013, vol. 305, issue 1, pp. 76–80. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.06.025
50. Lebedev A. T., *Mass spectrometry in organic chemistry*, M.: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2003. 493 p. [in Russian].

51. de Hoffmann E., Stroobant V., *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, Toronto: John Wiley & Sons Ltd., 2003. 512 pp.
52. Zarvin A. E., Khodakov M. D., Korobeishchikov N. G., Kalyada V. V., Mass spectrometry of ionized argon, methane and argon-methane supersonic flows, *Modern science: research, ideas, results, technologies*, 2013, issue 1, no. 12, pp. 194–199 [in Russian].
53. Yang S., Philippe L., Chatelet M. Formation of  $(\text{CH}_4)_N$  van der Waals clusters by seeded supersonic expansion, *Int. J. Mass Spectr.*, 2007, vol. 263, issues 2–3, pp. 190–194.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.01.020>
54. Zarvin A. E., Korobeishchikov N. G., Khodakov M. D., Kalyada V. V., Jet plasma-chemical reactor for the conversion of methane: the use of clustering, *Adv. Mater. Phys. Chem.*, 2012, vol. 2, issue 4B, pp. 146–149. DOI: 10.4236/ampc.2012.24B038
55. Korobeishchikov N. G., Zarvin A. E., Madirbaev V. Zh., Sharafutdinov R. G., Condensation of argon, monosilane and their mixtures in a pulse free jet, *Plas. Chem. Plas. Proc.*, 2005, vol. 25, issue 4, pp. 319–349. <https://doi.org/10.1007/s11090-004-3132-9>
56. Abu-samha M., Ryding M. J., Uggerud E., Sæthre L. J., Børve K. J., Changing role of carrier gas in formation of ethanol clusters by adiabatic expansion, *J. Chem. Phys.*, 2017, vol. 147, issue 1: 014301. <https://doi.org/10.1063/1.4989475>
57. Zarvin A. E., Madirbaev V. Zh., Dubrovin K. A., Yaskin A. S., Analysis of the Causes of the Inverse Population of Atomic Argon Levels in Condensing Supersonic Flows of Mixtures, *Phys.-Chem. Kinet. in Gas Dynam.*, 2022, vol. 23, issue 3 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2022-23-3/articles/994/>
58. Bonhommeau D., Viel A., Halberstadt N., Dissociative ionization of neon clusters  $\text{Ne}_n$ ,  $n = 3$  to 14: A realistic multisurface dynamical study, *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 123, issue 5: 054316. <https://doi.org/10.1063/1.1953530>
59. Bonhommeau D., Bouissou T., Halberstadt N., Viel A., Modelization of the fragmentation dynamics of krypton clusters ( $\text{Kr}_n$ ,  $n = 2$ –11) following electron impact ionization, *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 124, issue 16: 164308. DOI: 10.1063/1.2186645
60. Bonhommeau D., Halberstadt N., Viel A., Fragmentation dynamics of argon clusters ( $\text{Ar}_n$ ,  $n = 2$  to 11) following electron-impact ionization: Modeling and comparison with experiment, *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 124, issue 18: 184314. <https://doi.org/10.1063/1.2194552>

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2025 г.