

УДК 621.373.826

Галль Р.Н., Елохин В.А., Протопопов С.В. Применение сверхзвуковых молекулярных пучков в изучении лазерно-индуцированных процессов: (Обзор)// Научное приборостроение. Л.: Наука, 1987.

Приведен обзор новых методов исследований в лазерной спектроскопии, масс-спектрометрии и фотоэлектронной спектроскопии. В первой части обзора изложены физические принципы и описана экспериментальная техника сверхзвуковых молекулярных пучков (СЗМП), во второй рассмотрены основные области применения лазеров в исследованиях с СЗМП. Библиогр. 114 назв.

Р.Н.Галль, В.А.Елохин, С.В.Протопопов

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХЗВУКОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ В ИЗУЧЕНИИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ

(О б з о р)

Сверхзвуковые молекулярные пучки (СМП) [1, 2] обладают рядом уникальных свойств, которые обусловили их широкое использование при решении ряда научных и практических проблем. Основными свойствами этих пучков являются высокая интенсивность, монохроматичность по скоростям, бесстолкновительный характер движения молекул в потоке и глубокое охлаждение внутримолекулярных степеней свободы.

Значительные успехи в изучении газодинамики сверхзвуковых потоков и приготовленных с их помощью молекулярных объектов (кластеров, молекул, радикалов, ионов) связаны с применением лазеров. Совместное использование этих двух экспериментальных техник привело к созданию новых методов исследований в лазерной спектроскопии, масс-спектрометрии и фотоэлектронной спектроскопии.

В настоящее время наиболее широко распространены два вида молекулярных пучков: эффузионные и сверхзвуковые. Они образуются при истечении газа через отверстие малого диаметра D из области высокого давления P_0 в область более низкого давления P_1 . В случае, когда выполняются соотношения $P_0 > P_1$ и $\bar{\lambda} < D$ ($\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега молекул газа в источнике), формируется эффузионный поток. При этом максимально достижимая интенсивность ограничена скоростью эффузии, а температура в пучке близка к температуре газа в источнике.

Когда перепад давлений P_0 и P_1 составляет несколько порядков и $\bar{\lambda} \ll D$, происходит адиабатическое расширение газа со сверхзвуковыми скоростями. Образующийся при этом поток носит название свободной струи. Если он коллимируется при помощи апертур, стоящих за отверстием, то формируется сверхзвуковой пучок. В случае, когда коллимируемый поток истекает из резервуара через сопло определенной конфигурации, образуется сверхзвуковой сопловый пучок.

При определенных условиях (отсутствие вязких сил, теплопроводности, ударных волн и источников тепла, каковыми являются химические реакции) расширение будет изэнтропическим и параметры газа (давление p , температура T , плотность ρ , число Маха M) определяются законами термодинамики. В случае идеального газа эти соотношения имеют вид [3]

$$T/T_0 = (\rho/\rho_0)^{\gamma-1} = (\rho/\rho_0)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = [1 + (\gamma-1)/2M^2]^{-1}, \quad (1)$$

где индексом "0" отмечены параметры на входе отверстия; γ — показатель адиабаты; параметры без индекса относятся к изэнтропической части расширения.

Процесс сверхзвукового расширения газа в вакуум обычно описывается в рамках модели "внезапного охлаждения" [4]. На ранней стадии расширения молекулы, сталкиваясь друг с другом, ускоряются до некоторой скорости, определяемой начальными параметрами (P_0 , T_0 , D). Последующие соударения начинают охлаждать

внутримолекулярные степени свободы. Средняя трансляционная энергия увеличивается за счет вкладов от различных степеней свободы — происходит монохроматизация частиц струи по скоростям и ее охлаждение. Число Маха возрастает. Для одноатомного газа справедливо следующее выражение [5]:

$$M = 3.26 (X/D)^{\gamma-1}, \quad (2)$$

где X — расстояние от сопла до точки, в которой определяется число Маха, а γ — показатель адиабаты.

Расширяющийся поток имеет форму бочкообразного объема с резко очерченными краями, ограниченного по оси так называемым "диском Маха", расположенным от источника на расстоянии [6]

$$X_M = 0.66 D (p_0/p_1)^{0.5}, \quad (3)$$

В области перед диском Маха плотность потока падает настолько, что столкновениями между молекулами можно пренебречь. В этой области число Маха и температура считаются эффективно замороженными. Вводят термин "конечное число Маха" [6]

$$M_K = 153 (p_0 D)^{0.4}. \quad (4)$$

Режим течения струи здесь носит свободномолекулярный характер. Плотность частиц в потоке описывается выражением [6]:

$$\rho = 0.16 \rho_0 (X/D)^{-2}, \quad (5)$$

где ρ_0 — плотность частиц в источнике.

За скачком уплотнения, называемым "диском Маха" происходит быстрое разрушение струи.

Наличие молекул фонового газа, на которых происходит рассеяние "замороженных частиц", приводит к нагреванию молекул и ухудшению монохроматичности пучка.

Описанный выше процесс реализуется в установках по формированию сверхзвуковых потоков, типовыми компонентами которых являются источники газа, сопловая система, коллимирующие апертуры и система дифференциальной откачки.

Источник представляет собой камеру, в которой происходит смешивание инертного газа-носителя (He, Ar, Kr), поступающего при давлении от сотен до тысяч килопаскалей, с насыщенным паром образца. В ряде случаев применяются специальные устройства для генерации радикалов. Реализовано несколько способов генерации: пиролиз [7], УФ-фотолиз [8], лазерная плазма [9, 10], коронный разряд [11].

Из источника газ расширяется в вакуум через сопловую систему. В работах [5, 12] дан сравнительный анализ сопла конической конфигурации, капилляра и просто отверстия. Показано, что существенной разницы между ними на расстояниях, больших диаметра отверстия, не наблюдается. Практически в исследованиях с СЭМП применяют входные отверстия с диаметрами от десятков до сотен микрометров. В этих случаях используются капилляры или отверстия в тонкой пластинке с оптимальным отношением длины канала к диаметру порядка 2 [12-15]. Изготовление столь малых отверстий осуществляется механическими методами, химическим травлением или лазерным прожиганием.

При формировании пучков высокой интенсивности используются конические сопла с диаметрами выходного отверстия вплоть до единиц миллиметра [12].

В ряде экспериментов реализована более сложная конфигурация сопла. В работе по фотохимии ван-дер-ваальсовых комплексов [16] было применено двухходовое сопло, позволяющее проводить химические реакции в струе.

Большое распространение в последние годы получили так называемые плоские струи, образующиеся при расширении газа через плоскую щель шириной ℓ и длиной L ($L \gg \ell$) [17-20]. При использовании плоских струй существенно увеличивается как область оптического взаимодействия лазерного пучка со сверхзвуковым потоком, так и плотность последнего, которая линейно падает с увеличением расстояния от сопла X [18, 20]:

$$\rho = 0.4 \rho_0 (\ell/X). \quad (6)$$

Так, на расстоянии 5-7 мм (характерное расстояние от среза сопла до точки взаимодействия с лазерным пучком) плотность плоской струи в 100 раз выше, чем круглой [20]. К недостаткам щелевой конфигурации сопла следует отнести меньшую степень охлаждения, обусловленную двумерным характером движения молекул в плоской струе [19].

Для экотрактирования изэнтропического ядра и отсекаания ударных волн обычно применяется коллимирующая диафрагма, называемая оксиммером. В идеальном случае оксиммер располагается в той точке струи, в которой средняя длина свободного пробега молекул больше диаметра апертуры. Однако практически он ставится на оси потока с таким расчетом, чтобы, с одной стороны, не вызывать возмущений струи на малых расстояниях от сопла, а с другой стороны, обеспечивать достаточные плотности потока и низкое фоновое давление в тест-камере. Работа оксиммеров различных конфигураций достаточно подробно разобрана в работах [4, 20].

Поскольку степень охлаждения и плотность сверхзвуковой струи пропорциональны как диаметру сопла, так и давлению газа в источнике, удобно использовать большие значения обоих этих параметров, что накладывает жесткие требования на систему откачки. В этом отношении наиболее простое решение — использование мощных откачных систем с производительностью до нескольких десятков тысяч литров в секунду [13]. Однако такие системы достаточно дороги и громоздки. Разработаны два альтернативных подхода к решению проблемы откачки.

Один из подходов основан на формировании потока при относительно высоких фоновых давлениях по методу, предложенному Кампаргом [21, 22]. Суть его заключается в том, что при высоком фоновом давлении ударные волны образуют вокруг холодного изэнтропического ядра своеобразную оболочку, которая предохраняет это ядро от взаимодействия с теплым фоновым газом. Типовые рабочие условия, реализованные по принципу Кампарга, приведены в работе [23]. При работе с соплом диаметром 25 мм при давлении в источнике 10 МПа и фоновом давлении 13 Па скорость откачки составляла 200-400 л/с. Данные условия позволили получать непрерывные струи с плотностью молекул в газе-носителе (He) приблизительно 10^{13} мол/см³ и скоростями до $2 \cdot 10^5$ см/с при изэнтропическом ядре, простирающемся на 1.5 см от отверстия источника, и рассчитанном конечном числе Маха 76.

Другим решением проблемы является использование импульсных сверхзвуковых молекулярных пучков [24]. С этой целью в сопловую систему ставится импульсный клапан. В настоящее время применяются три типа импульсных клапанов — электромагнитные, пьезокерамические и механические.

Наиболее широко распространены магнитные прерыватели. Они представляют собой клапаны с запорным элементом, движущимся вдоль оси потока, и приводятся в

движение электромагнитом [24–28] . Как правило, это модернизированные серийные приборы [26–28] . Длительность импульсов, формируемых с помощью таких устройств, составляет от сотен микросекунд до единиц миллисекунд. Наиболее быстрое действие является клапан, работающий на принципе электромагнитного расталкивания токов, предложенный Джентри и Джайсом [29] . Он позволяет формировать импульсы длительностью около 10 мкс. Дальнейшее уменьшение длительности нецелесообразно в виду того, что минимальное время, необходимое для формирования импульса струи, имеет тот же порядок [30] .

Пьезокерамические клапаны, применяемые в работах [31, 32] , позволяют формировать импульсы длительностью от 100 мкс до 10 мс при максимальных частотах повторения до 750 Гц. Преимущества данных систем заключаются в возможности плавного изменения частоты срабатываний в широких пределах, более простых источниках питания, удобствах в работе и повышенной надежности.

Механические клапаны не имеют такого широкого распространения, как электромагнитные или пьезокерамические. Отметим предложенную Амиравом и сотрудниками [20] конструкцию, которая представляет собой два полых вложенных друг в друга металлических цилиндра со щелевым отверстием вдоль боковой стенки каждого. Внутренний цилиндр может вращаться и при совмещении отверстий формирует импульс плоской струи. Длительность импульса составляет 150 мкс при частоте повторения 12 Гц.

При работе с клапанами рабочий цикл и требования к скорости откачки снижаются на 2–3 порядка [23] . Наряду с этим использование импульсных струй связано и с применением в большинстве экспериментов импульсных лазеров. В этом случае сокращаются непроизводительные потери исследуемого вещества и газа-носителя, что особенно важно при решении аналитических задач [20, 23] .

Диагностика сверхзвуковых потоков. Сверхзвуковые потоки исследуются с помощью целого ряда различных методов лазерной спектроскопии. Наиболее широкое распространение в изучении газодинамических свойств СЗМП получили методы спектроскопии возбуждаемой лазером флуоресценции (ВЛФ) [34–37] , активной спектроскопии комбинационного рассеяния [38–40] , доплеровской спектроскопии [14, 41–43] , ИК-спектроскопии [42, 44, 45] . С их помощью получена информация о распределениях молекул в потоках по скоростям [14, 35, 40–42, 46] , по направлениям [37] и по внутренним степеням свободы (колебательным [34] и вращательным [38, 44, 45]) , определены распределения плотности в пучке [38] , изучены процессы столкновительной релаксации [36, 38, 42] и процесс образования кластеров [36, 37, 43] .

Например, спектр ВЛФ димеров Na_2 использовался для изучения распределения скоростей в потоке и для определения среднего времени жизни димеров [36, 37]. В работе [41] описана аппаратура, позволяющая проводить измерения скорости сверхзвукового потока на основании доплеровского сдвига частоты поглощения одновременно в 10 000 точках потока с точностью ± 5 м/с.

Применение эффективных методов лазерной диагностики СЗМП способствует и дальнейшему развитию теории этих сложных газодинамических объектов. Результаты недавних теоретических расчетов плоских СЗМП [17, 18] нашли экспериментальное подтверждение в работе [19] , в которой диагностика струи осуществлялась с помощью метода ВЛФ.

В целом методы лазерной спектроскопии, обладая большими диагностическими возможностями, позволяют получать детальную информацию о строении и динамике СЭМП.

Изучение лазерно-индуцированных процессов в атомах и молекулах, СЭМП имеют ряд достоинств, которые позволяют значительно повышать чувствительность и информативность методов лазерной спектроскопии.

Во-первых, в СЭМП происходит глубокое охлаждение молекул. Типичные значения поступательной, вращательной и колебательной температур составляют соответственно $T_{\text{TRANS}} = 0.1-20 \text{ K}$, $T_{\text{ROT}} = 0.5-50 \text{ K}$, $T_{\text{VIB}} = 10-100 \text{ K}$ [47]. При таких температурах, с одной стороны, существенно сужается доплеровский контур линий поглощения и излучения, а с другой стороны, радикально упрощается структура линейчатых спектров за счет уменьшения бoльцмановской заселенности колебательно-вращательных уровней основного электронного состояния [23]. Первое обстоятельство имеет большое значение для лазерной спектроскопии высокого разрешения атомов и простых молекул. Второе - важно при изучении колебательной и вращательной структур больших молекул, которые характеризуются высокой плотностью энергетических уровней [20, 23].

Во-вторых, с помощью техники СЭМП возможно изучение строения и свойств таких неустойчивых по отношению к столкновениям объектов, как кластеры, радикалы и ионы. Сильное охлаждение поступательных степеней свободы и бесстолкновительный характер движения в СЭМП позволяют получать концентрации этих продуктов достаточные для проведения количественных измерений.

И наконец, в-третьих, СЭМП, обладая высокой интенсивностью и малой угловой расходимостью, удобны в экспериментах со скрепленной геометрией [48], в частности при изучении стимулированных фотохимических реакций в скрепленных молекулярных пучках [49].

Все это послужило причиной широкого использования техники СЭМП как в фундаментальных спектроскопических исследованиях, так и в решении аналитических задач. Наиболее характерные исследования в этих областях основаны на методах лазерной флуоресценции, фотодиссоциации и ионизации.

Флуоресценция. Метод возбуждаемой лазером флуоресценции (ВЛФ) является одним из наиболее развитых методов лазерной спектроскопии [50]. С помощью техники СЭМП этим методом выполнены исследования больших и средних органических молекул [51-63], кластеров [43, 46, 67-71], радикалов [8, 72-74] и ионов [75-78].

При охлаждении в СЭМП молекул с атомной массой $m_a = 50-150$ удается разрешить вращательную структуру колебательных полос спектров ВЛФ [15, 46, 52, 53, 67]. Для более тяжелых молекул ($m_a = 200-600$) достигнуто разрешение только колебательных полос [54-59]. Молекула магнийтетрафенилпорфирина ($m_a = 636$) является наиболее тяжелой молекулой из изученных методом ВЛФ в СЭМП [57].

Наряду с изучением энергетической структуры выполнены исследования динамики возбужденных состояний ряда сложных молекул - измерены времена жизни возбужденных состояний [63, 62, 70], изучены процессы релаксации электронной и колебательной энергии [60, 61, 62, 70].

Как указывалось выше, в сверхзвуковых пучках с высокой эффективностью могут образовываться кластерные соединения. С помощью метода ВЛФ изучены прост-

рамотвенная [67, 71] и энергетическая структуры [13, 67-69, 71], динамика [70, 56] и фотохимия [16] различных кластеров.

Техника СЭМП применялась и при исследовании радикалов. Выше были указаны способы генерации радикалов в камере ионизатора. Другой подход основан на лазерном фотолизе молекул непосредственно в сверхзвуковой струе. Такой способ использовался при изучении методом ВЛФ радикалов CH_2 [72], SH и CN [73], OSn_3 [74] и HNO [81].

Рядом авторов метод ВЛФ был использован при изучении ионов, охлажденных в СЭМП. В работах [75, 76] ионы генерировались с помощью электронного удара, а в [77, 78] - путем лазерной многофотонной ионизации молекул в СЭМП.

Более подробное обсуждение результатов исследований молекул и кластеров методом ВЛФ в СЭМП содержится в обзорах [23, 47, 51, 60, 63].

Фотодиссоциация. СЭМП применяются как в экспериментах по фотодиссоциации в видимой и УФ областях спектра, так и по ИК многофотонной диссоциации. В работах [79, 80] импульсные СЭМП использованы в спектрометре фотофрагментов вместо применявшихся ранее эффузионных пучков. Это позволило значительно повысить чувствительность и разрешающую способность метода фотофрагментной спектроскопии, основанного на измерении кинетических энергий продуктов, образующихся при фотодиссоциации молекул в окращенных молекулярных и лазерных пучках на основании анализа фрагментов по временам пролета. В методе фотофрагментной спектроскопии наряду с импульсными применялись и непрерывные СЭМП [81, 82]. В указанных выше работах изучены механизмы и динамика ИК фотодиссоциации димеров [80, 82] и многоатомных молекул [81], исследована УФ диссоциация молекул [79].

Эксперименты по ИК многофотонной диссоциации органических молекул в СЭМП выполнены с использованием и других методов анализа фотофрагментов - масс-спектрометрического [82-84], хемилуминоцентного [85], абсорбционного [86] и пирозлектрического [87, 88].

Ионизация. Техника СЭМП нашла применение в таких методах, основанных на ионизации свободных молекул лазерным излучением, как резонансная ионизационная спектроскопия - РИС [89], масс-спектрометрия с многофотонной ионизацией - МС-МФИ [90] и фотоэлектронная спектроскопия - ФЭС-МФИ [91, 92]. В основу этих методов положена ионизация в интенсивном лазерном поле в результате поглощения молекулой или атомом нескольких фотонов.

С помощью метода РИС, в котором измеряется интегральный ток, изучается, как правило, строение и динамика возбужденных уровней атомов и молекул. Использование техники СЭМП в этом случае приводит к значительному увеличению спектрального разрешения [93]. Это продемонстрировано на примерах молекул бензола [94, 95] и двуокиси азота [96], для которых получены спектры с хорошо разрешенной вращательной структурой полос.

В методе МС-МФИ используется масс-спектроскопическая регистрация продуктов лазерной многофотонной ионизации. Этот метод применяется как при изучении механизмов многофотонной ионизации молекул и атомов, так и при исследовании строения и динамики возбужденных состояний. Техника СЭМП используется несколькими группами, ведущими исследования с помощью метода МС-МФИ [97-101]. Применение СЭМП приводит к увеличению чувствительности [102], разрешающей способности

[94, 95] и селективности метода [97]. Это обеспечивает возможность изучения вращательной структуры [9, 10, 114] и изотопных эффектов в спектрах многофотонной ионизации [97], повышает точность определения потенциалов ионизации многоатомных молекул [103]. Наряду с молекулами применение СЗМП в методе МС-МФИ позволило исследовать и кластеры [9, 10, 104-106, 114]. Уместно отметить, что изучение последних методом ВЛФ сталкивается с трудностями, связанными с невысокими концентрациями кластеров, различной степенью полимеризации и частичным тушением флуоресценции при кластерообразовании [107]. Преимущества фотонионизационной техники с времяпролетным массо-спектрометрическим детектированием продуктов продемонстрированы в работах [9, 10, 114] по исследованию димеров меди, хрома и молибдена.

Последнее время техника СЗМП используется и в методе фотоэлектронной спектроскопии [91, 92, 108]. В этом случае снимаются такие факторы, ограничивающие разрешающую способность метода ФЭС при использовании статического газа или эффузионных пучков, как доплеровское и вращательное уширения линий. В работе [108] сообщают о достижении разрешения 6.5 мэВ за счет использования СЗМП.

Решение аналитических задач. Значительные успехи в решении аналитических задач на основе применения техники СЗМП связаны с методами люминесцентного и ионизационного детектирования. В работах [20, 64] продемонстрированы высокие потенциальные возможности метода ВЛФ в СЗМП для идентификации больших органических молекул, при измерении микропримесей, определении изотопных соотношений. Авторы отмечают, что преимуществами данного метода являются его высокая чувствительность при определении примесей (1 ppm), малые количества вещества, необходимые для получения спектра ($\sim 1 \text{ мкг}$), низкие давления газа-носителя и низкие температуры нагрева образца [20]. Многообещающим является использование метода ВЛФ детектирования в сверхзвуковых струях в сочетании с газохроматографическим разделением смеси при определении микропримесей [20]. Предел детектирования этим методом для изомеров метилнафталина составляет $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ г}$, однако авторы предполагают довести его до 10^{-12} г при использовании плоской импульсной струи.

Применение метода МС-МФИ в аналитической области связано с его высокой чувствительностью и селективностью [65, 90]. Большая чувствительность достигается за счет высокой эффективности процесса многофотонной ионизации (до 100 % в сверхзвуковом пучке [102]). Это позволяет детектировать малые количества молекул. По оценкам [65, 90] предел детектирования молекулярных примесей в воздухе может составить $10^{-9} - 10^{-12} \text{ г}$. Другое достоинство метода МС-МФИ — селективность — связано с возможностью избирательной ионизации определенной компоненты сложной смеси путем настройки длины волны лазерного излучения в резонанс с линиями оптического поглощения [90]. Охлаждение молекул в СЗМП существенно повышает селективность такого анализа [65].

В работе [66] использован метод МС-МФИ с предварительным газохроматографическим разделением молекулярной смеси. По оценкам авторов применение интерфейса между газовым хроматографом и массо-спектрометром на основе сверхзвукового молекулярного пучка позволяет достичь предела детектирования молекулярных примесей на уровне нескольких фемтограммов [66]. В этих интерфейсах находят широкое применение сепараторы, основанные на эффекте отделения газа-носителя с помощью молекулярной струи [109, 110]. При эффективности 30-60 % они обеспечивают степень обогащения смеси до величин 50-100 [110]. Конструкции современ-

ных интерфейсов, использующие техники СЭМП, обеспечивают возможность прямого соединения газового хроматографа высокого давления (до 10 МПа) с масс-спектрометром [111, 112] .

Сверхзвуковые молекулярные пучки являются эффективным исследовательским инструментом как для изучения механизмов лазерноиндуцированных процессов в молекулах, кластерах, радикалах и ионах, так и для исследования строения этих объектов. Наряду с этим их применение позволяет значительно повысить аналитические возможности люминесцентных и ионизационных методов анализа. Все это послужило причиной широкого внедрения техники СЭМП в научные исследования. Есть основания предполагать дальнейшее расширение областей применения техники СЭМП. С одной стороны, это относится к фундаментальным исследованиям и в первую очередь к лазерной спектроскопии высокого разрешения [113] , с другой стороны, к разработке новых аналитических методов, основанных на сочетании таких современных способов анализа, как хроматографический, люминесцентный и масс-спектрометрический [33, 66] .

ЛИТЕРАТУРА

1. Kantrowitz A., Grey J. // *Rev. Sci. Instrum.* 1951. Vol. 22. P.228.
2. Kistiakowsky G.B., Slitchter W.P. // *Rev. Sci. Instrum.* 1951. Vol. 22. P.233.
3. Lipman G., Roshko A. *Elements of Gas Dynamics*. New York, 1957.
4. Anderson J.B., Andrews R.P., Fenn J.B. // *Adv. Chem. Phys.* 1966. Vol.10. P.275.
5. Ashkenas H., Sherman F.S. // *Rarefied Gas Dynamics*, 14th Symp./Ed. by J.H. de Leeuw. 1966. Vol. 2. P.84.
6. Anderson J.B., Fenn J.B. // *Phys. Fluid.* 1965. Vol. 8. P.780.
7. Silver J.A., Freedman A., Kolb C.E., Rahbee A., Dolan C.P. // *Rev. Sci. Instrum.* 1982. Vol. 53. P. 1714.
8. Ohi K., Matsumi Y., Takeda Y., Mayama Sh. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 95. P.250.
9. Powers D.E., Hansen S.G., Geusic M.E., Pulu A.C., Hopkins J.B., Dietz T.G., Duncan M.A., Langridge-Smith P.R., Smalley R.E. // *J.Chem. Phys.* 1982. Vol.86. P.2556.
10. Michalopoulos D.L., Geusic M.E., Hansen S.G., Powers D.E., Smalley R.E. // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 86. P. 3914.
11. Droege A.T., Engelking A. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 96. P. 316.
12. Campargue R. // *Rarefied Gas Dynamics*. 4th Symp./ Ed. by J.H.deLeeuw. 1966. Vol. 2. P. 279.
13. Smalley R.E., Levy D.H., Wharton L. // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64. P. 3266.
14. Bergmann K., Hefter U., Hering P. // *J. Chem. Phys.*, 1978. Vol.32. P. 329.
15. Liverman M.G., Beck S.M., Monts D.L., Smalley E.R. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70. P. 192.
16. Jowert C., Soep B. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 96. P. 426.
17. Beylich A.E. // *Rarefied Gas Dynamics*. 12th Symp. / Ed. by S.Fisher. 1980. Vol. 2. P. 710.
18. Dupeyrat G. // *Rarefied Gas Dynamics*. 12th Symp./ Ed. by S.Fisher. 1980. Vol. 2. P. 812.
19. Sulkes M., Jouvet C., Rice S.A. // *Chem. Phys. Lett.* 1982. Vol.87. P.515.
20. Amirav A., Even U., Jortner J. // *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54. P. 1666.
21. Campargue R. // *Rev. Sci. Instr.* 1964. Vol. 35. P. 111.

22. Campargue R. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 1795.
23. Levy D.H. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. Vol. 31. P. 197.
24. Bier K., Hagena O. // Rarefied Gas Dynamics. 4th Symp. / Ed. by de J.H. de Leeuw. 1966. Vol. 2. P. 260.
25. Adams T.E., Rockney B.H., Morrison R.J.S., Grant E.R. // Rev. Sci. Instr. 1981. Vol. 52. P. 1469.
26. Izawa M., Kita S., Inouye H. // J. Appl. Phys. B. 1982. Vol. 53. P. 4688.
27. Shinohara H., Okada N., Mizutani N., Kato K., Nishi N. // J. Vac. Soc. Jap. 1981. Vol. 24. P. 196.
28. Zakheim D., Johnson P. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 3644.
29. Gentry W.R., Giese C.F. // Rev. Sci. Instr. 1978. Vol. 49. P. 595.
30. Saenger K.L. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. P. 2467.
31. Auerbach A., McDiarmid R. // Rev. Sci. Instr. 1980. Vol. 51. P. 1273.
32. Cross J.B., Valentini J.J. // Rev. Sci. Instr. 1982. Vol. 53. P. 38.
33. Hayes J.M., Small G.J. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 1202.
34. Sinha M.P., Schultz A., Zare R.N. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. P. 549.
35. Gaily T.D., Rosner S.D., Holt R.L. // Rev. Sci. Instr. 1976. Vol. 47. P. 143.
36. Aerts F., Hulsman H., Willems P. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 68. P. 233.
37. Willems P., Hulsman H., Aerts F. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 71. P. 27.
38. Huber-Wälichli P., Guthals D.M., Nibler J.W. // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 67. P. 233.
39. Гладков С.М., Задков В.Н., Каримов М.Г., Лосев С.А., Морозов В.Б. // Тез. докл. XIX Всесоюз. съезда по спектроскопии. Томск, 1983. Ч. 2. С. 219.
40. Gustafson E.K., McDaniel J.C., Byer R.L. // IEEE J. Quant. Electron. 1981. Vol. 17. P. 2258.
41. McDaniel J.C., Hiller B., Hanson R.K. // Opt. Lett. 1983. Vol. 8. P. 51.
42. Miller R.E. // Rev. Sci. Instr. 1982. Vol. 53. P. 1719.
43. Bergmann K., Demtröder W., Hering P. // Appl. Phys. 1975. Vol. 8. P. 65.
44. Bassi D., Boschetti A., Marchetti S., Scoles G., Zen M. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 2221.
45. Baldachini G., Marchetti S., Montelatici V. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 91. P. 423.
46. Duncan M.D., Byer R.L. // IEEE J. Quant. Electron. 1979. Vol. 15. P. 69.
47. Levy D.H., Wharton L., Smalley R.E. // Chemical and Biochemical Application of Lasers / Ed. by Moore B.C. 1977. Vol. 2. P. 4.
48. Lee Y.T., Shen F. // Physics Today. 1980. Vol. 33. P. 52.
49. Zare R.N., Bernstein R.B. // Physics Today. 1980. Vol. 33. P. 43.
50. Demtröder W. Laser Spectroscopy. Berlin, 1981.
51. Smalley R.E., Levy D.H., Wharton L. // Acc. Chem. Res. 1977. Vol. 10. P. 139.
52. Smalley R.E., Wharton L., Levy D.H., Chandler D. // J. Mol. Spectr. 1977. Vol. 66. P. 375.
53. Noble M., Apel E.C., Lee E.K.C. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. P. 2219.
54. Amirav A., Even U., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 3745.
55. Amirav A., Even U., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. P. 2319.
56. Amirav A., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 67. P. 4.
57. Even U., Magen Y., Jortner J., Levanon H. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. P. 584.
58. Smulevich G., Amirav A., Even U., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 73. P. 4.
59. Even U., Jortner J. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 28.
60. Smalley R.E. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 3504.

61. Abe H., Mikami N., Ito M., Udagawa Y. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 93. P. 217.
62. Even U., Magen J., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 88. P. 131.
63. Fitch P.S.H., Hayman C.A., Levy D.H. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. P. 1064.
64. Warren J.A., Hayes J.M., Small G.J. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 138.
65. Lubman D.M., Kronik M.N. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 660.
66. Rhodes G., Opstal R.D., Meek J.T., Reilly J.P. // Anal. Chem. 1983. Vol. 55. P. 280.
67. Beck S.M., Liverman M.G., Monts D.L., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. P. 232.
68. Gole J.L., Green G.J., Pace S.A., Preuss D.R. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. P. 2247.
69. Smalley R.E., Auerbach D.A., Fitch P.S.H., Levy D.H., Wharton L. // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. P. 3778.
70. Amirav A., Even U., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 67. P. 9.
71. Smalley R.E., Wharton L., Levy D.H., Chandler D.W. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 2487.
72. Monts D.L., Dietz T.G., Duncan M.A., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 45. P. 133.
73. Heaven M., Miller T.A., Bondybey V.E. // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 84. P. 1.
74. Powers D.E., Hopkins J.B., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 85. P. 2711.
75. Johnson M.A., Rostas J., Zare R.N. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 92. P. 225.
76. Klapstein D., Maier J.P., Misev L., Zambach W. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 72. P. 101.
77. Miller T.A., Bondybey V.E. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 1982. Vol. 307. P. 617.
78. Heaven M., Miller T.A., Bondybey V.E. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. P. 3831.
79. Shinohara H., Nishi N. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 234.
80. Hoffbauer M.A., Liu K., Giese C.F., Gentry W.R. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. P. 5567.
81. Krajinovich D., Huisken F., Zhang Z., Shen Y.R., Lee Y.T. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 5977.
82. Vernon M.F., Krajinovich D., Kwok H.S., Lisy J.M., Shen Y.R., Lee Y.T. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 47.
83. Borsella E., Fantoni R., Giardoni-Guidoni A. // Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 1983. Vol. 47. P. 81.
84. Cox D.M., Horsley J.A., Kaldor A., Dietz T.G., Duncan M., Smalley R.E. // Appl. Phys. 1982. Vol. B28. P. 187.
85. Алешин С.С., Баронов Г.С., Караваев С.М., Марциняк В.А., Мерзляков А.В., Никифоров С.М., Сартаков Б.Г., Хохлов Э.М., Шарков А.Л. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. С. 376.
86. Casassa M.P., Bomse D.S., Janda K.C. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 5044.
87. Apatin V.M., Makarov G.N. // Appl. Phys. 1982. Vol. B28. P. 367.
88. Апатин В.М., Макаров Г.Н. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. С. 1308.
89. Johnson P.M., Otis C.E. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1981. Vol. 32. P. 139.
90. Antonov V.S., Letokhov V.S. // Appl. Phys. 1981. Vol. 24. P. 89.
91. Pollard J.E., Trevor D.J., Lee Y.T., Shirley D.A. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 10.

92. Anderson S.L., Rider D.M., Zare R.N. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 93. P. 11.
93. Johnson P.M. // Appl. Opt. 1980. Vol. 23. P. 3920.
94. Sur A., Knee L.J., Johnson P.M. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. P. 654.
95. Aron K., Otis C., Demaray R.E., Johnson P.M. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. P. 4167.
96. Morrison R.J.S., Rockney B.H., Grant E.R. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. P. 2643.
97. Leutwyler S., Even U. // Chem. Phys. Lett. 1981. Vol. 81. P. 578.
98. Lubman D.M., Kronick M.N. // Anal. Chem. 1982. Vol. 54. P. 660.
99. Glowina D.M., Romero R.J., Sander R.K. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 88. P. 292.
100. Dietz T.G., Duncan M.A., Liverman M.G., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. P. 4816.
101. Shinohara S., Nishi N. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 87. P. 561.
102. Dietz T.G., Duncan M.A., Liverman M.G., Smalley R.E. // Chem. Phys. Lett. 1980. Vol. 70. P. 246.
103. Fung K., Henke W.E., Hays T.R., Selze H.L., Schlag E.W. // J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85. P. 3560.
104. Kappes M.M., Kunz R.W., Schumacher E. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 91. P. 413.
105. Leutwyler S., Even U., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1982. Vol. 86. P. 439.
106. Delacretaz G., Ganiere J.D., Monot R., Wöste L. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. B29. P. 55.
107. Langridge-Smith P.R.P., Brumbaugh D.V., Hayman C.A., Levy D.H. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. P. 3742.
108. Pollard J.E., Trevor D.L., Lee Y.T., Shirley D.A. // Rev. Sci. Instrum. 1981. Vol. 52. P. 1837.
109. Greenway A.M., Simpson C.F. // J. Phys. E. 1980. Vol. 13. P. 131.
110. Паликова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М., 1983.
111. Randall L.G., Warhrhaftig A.L. // Anal. Chem. 1978. Vol. 50. P. 1703.
112. Randall L.G., Warhrhaftig A.L. // Rev. Sci. Instrum. 1981. Vol. 52. P. 1289.
113. Gough T.E., Orr B.J., Scoles G. // J. Mol. Spectroscop. 1983. Vol. 99. P. 143.
114. Hopkins J. B., Langridge-Smith P.R.R., Morse M.D., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. P. 1627.

Д.И.Хасин

СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ЭМИТТАНСОВ ПУЧКОВ ИОНОВ ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ЭМИТТАНСОМЕТРА

Описание пучков ионов в терминах шестимерного фазового пространства, используемое в теории транспортировки пучков, позволяет наиболее точно и полно охарактеризовать пучок, выходящий из источника, и количественно рассчитать характеристики масс-спектрометра или другой установки для научных исследований, в которой этот источник будет использован. Для экспериментального измерения плотности тока ионного пучка, формируемого масс-спектрометрическим источником ионов, в двумерных сечениях эмиттанта[§] (x, y) был разработан автоматизированный эмиттансо-

[§] Эмиттанс — область фазового пространства, занятая ионным пучком