

УДК 537.534.7: 621.319.7

© А. Д. Андреева, А. А. Елистратов, Л. Н. Галль

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ИНТЕРФЕЙСНОЙ ОБЛАСТИ ИСТОЧНИКА ИОНОВ ЭРИ АД (ЭЛЕКТРОСПРЕЙ)

При совмещении высоковакуумной части масс-спектрометра с источниками ионов атмосферного давления используются интерфейсы. Интерфейс характеризуется сложными электрогазодинамическими условиями формирования ионного пучка. В работе представлена простая аналитическая модель для расчета характеристик ионного пучка на выходе интерфейса традиционного аксиального типа. Модель строит сглаженные ионные траектории, а также вольтамперные характеристики зависимости ионного тока через отверстие скиммера от напряжения сопло—скиммер в параксиальном приближении.

### ВВЕДЕНИЕ

Для совмещения высоковакуумного устройства — масс-анализатора с источниками ионов, работающими при повышенном давлении, обычно используется система с дополнительной ступенью дифференциальной откачки, или интерфейс. Данная область характеризуется специфическими газодинамическими и электрическими условиями формирования и транспортировки ионного пучка, причем этими условиями можно управлять. При движении ионов через интерфейсную область происходит их взаимодействие с молекулами нейтрального газа, в результате чего меняется объем ионного пучка в фазовом пространстве, а также, если имеют место химические реакции, меняется и его состав.

Начиная с первых работ по использованию газодинамической системы типа Канторовица—Грея в масс-спектрометре [1, 2] и до сих пор идет интенсивное исследование процессов, протекающих в интерфейсе [3]. Этот интерес объясняется важностью изучаемых сложных и многофакторных явлений для последующей интерпретации масс-спектрометрических результатов. Так, на характеристики ионного пучка и величину ионного тока на выходе интерфейса влияют давление, конфигурация электродов, формирующих газовый поток, конфигурация и величина электрического поля, а также физико-химические свойства ионов и растворителя.

В данной работе представлена аналитическая модель для расчета транспортирующих свойств интерфейса для источника ионов типа ЭРИ АД (экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении). Выбор типа интерфейса продиктован его широкой распространенностью, а также возобновлением работ по ионизации и фрагментации растворов методом ЭРИ АД для целей изотопного анализа.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Традиционно камера интерфейса строилась по принципу генератора молекулярного пучка [2]. Такой тип интерфейса называется также интерфейсом с аксиальным вводом. Типичное давление в этой области составляет 1–100 Па, а для систем типа ЭРИ АД — 100–4000 Па.

Ионы и мелкие заряженные капли из источника ионов попадают в интерфейсную область через небольшое отверстие в стенке масс-спектрометра, представляющее собой сопло, на выходе из которого образуется сверхзвуковая струя. Вниз по течению на одной оси с соплом находится конический отборник (скиммер), служащий для вырезания части газодинамического потока, а также для фокусировки и ускорения ионов в промежутке "сопло—скиммер".

Для описания процессов в интерфейсе мы будем использовать приближение сплошной среды, т. к. обычно число Кнудсена в интерфейсной области удовлетворяет неравенству

$$\text{Kn} = \frac{l}{L} \ll 1. \quad (1)$$

Здесь  $l$  — длина свободного пробега молекул газа,  $L$  — характерный масштаб интерфейсной области. Используем для тока ионов стандартное выражение

$$\mathbf{j} = \mathbf{v}_d n + D \nabla n, \quad (2)$$

где  $n$  — концентрация заряженных частиц в газе,  $\text{м}^{-3}$ ;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Дрейфовая (направленная) скорость ионов в газе  $\mathbf{v}_d$  складывается из скорости движения ионов вместе с нейтральным газом  $\mathbf{u}$  и скорости движения ионов относительно газа под действием

электрического поля  $KE$

$$\mathbf{v}_d = \mathbf{u} + K\mathbf{E}, \quad (3)$$

где  $K$  — подвижность иона в газе, В·с/м<sup>2</sup>;  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля, В/м.

Мы пренебрегаем влиянием объемного заряда и считаем, что поле  $\mathbf{E}$  создается только внешними источниками, т. е. электродами (стенкой и скиммером). Это предположение соответствует реальности для токов, характерных для метода ЭРИ АД.

В отсутствие химических реакций ток ионов подчиняется уравнению непрерывности, имеющему в стационарном случае вид

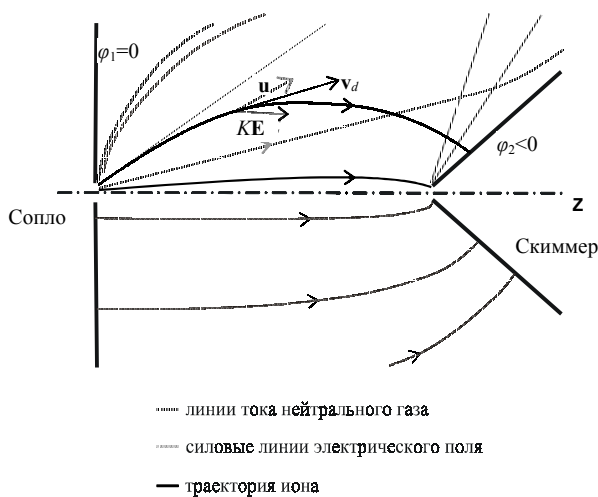
$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (4)$$

Пренебрежем также тепловой диффузией ионов, т. к. для большинства ионов, исследуемых методом ЭРИ АД, в интерфейсной области число Пекле удовлетворяет неравенству

$$Pe = \frac{v_d L}{D} \gg 1. \quad (5)$$

В результате из уравнения (4) с учетом (2) получим уравнение для траектории иона

$$\frac{dr}{dz} = \frac{u_r(r, z) + KE_r(r, z)}{u_z(r, z) + KE_z(r, z)}. \quad (6)$$



**Рис. 1.** Геометрия интерфейса, линии тока газа, силовые линии электрического поля и траектории ионов.

$\mathbf{u}$  — скорость газового потока;  $KE$  — скорость, приобретаемая под воздействием электрического поля;  $\mathbf{v}_d$  — суммарная дрейфовая скорость;  $\varphi_1, \varphi_2$  — потенциалы стенки (сопла) и скиммера

Таким образом, перейдя от анализа плотности ионов к анализу отдельных траекторий, мы можем использовать уравнение (6) для описания свойств ионного пучка. Вид траектории при этом будет зависеть от конфигурации электрического поля, разности потенциалов между соплом и скиммером, параметров газодинамической струи, а также от характера взаимодействия ионов и спутного газа в электрическом поле, определяющего подвижность ионов  $K$  (см. рис. 1).

Определим факторы, входящие в уравнение (6).

### Газодинамический поток

Для интерфейса в масс-спектрометре характерен большой перепад давлений (порядка 100–1000), в результате которого на выходе сопла образуется типичная для сильно недорасширенных струй газодинамическая структура. В окрестности среза сопла скорость газа переходит в звуковую, и далее по течению образуется расширяющаяся струя с плотной сжатой оболочкой (бочка Маха), сверхзвуковым изоэнтропическим ядром и прямым скачком уплотнения (диском Маха), за которым скорость течения скачком переходит в дозвуковую.

Будем считать, что скиммер расположен до диска Маха и отбор ионов из спутного газа осуществляется без возмущения структуры струи.

Поле газового течения в ядре сверхзвуковой струи можно описывать как течение с сохранением энтропии вдоль линий тока [4, 5]. При этом необходимо решать систему уравнений, включающую в себя уравнение неразрывности, уравнение адиабаты и уравнения сохранения компонент импульса (уравнений Эйлера).

Введем полярную систему координат  $r, \theta$  с началом в центре выходного среза сопла и углом  $\theta$ , отсчитываемым от оси симметрии струи. Будем считать, что струя истекает практически в вакуум (степень нерасчетности очень велика) и занимает некоторый сектор  $\theta \in [0, \theta_{\max}]$ , так что к границам струи ее плотность спадает практически до нуля:  $\rho(\theta_{\max}) = 0$ . Известно, что при больших  $r$  скорость газа в струе достигает своего максимального значения, а линии тока становятся прямыми.

Введем безразмерные параметры

$$\frac{\rho}{\rho_*} \rightarrow \rho, \quad \frac{u}{c_*} \rightarrow u, \quad \frac{r}{r_0} \rightarrow r.$$

Здесь  $u$  — скорость газового потока,  $\rho$  — плотность,  $\gamma$  — показатель адиабаты. Индексом "\*" обозначены критические параметры (параметры на линии перехода дозвукового течения в сверхзвуковое);  $c_*$  — критическое значение скорости звука;  $r_0$  — радиус выходного отверстия сопла.

Как показывает анализ, наиболее простые выражения для компонент скорости газа удастся получить, положив приближенно показатель адиабаты  $\gamma = 3/2$ ,  $\theta_{\max} = \pi/2$  и приняв для плотности в качестве исходного выражения

$$\rho(r, \theta) = \frac{a^2}{r^2} \cos^2 \theta, \quad (7)$$

где  $a \approx 1$  — некоторая константа, значение которой можно отыскать, сшивая полученное решение с решением, справедливым в окрестности линии перехода скорости течения из дозвуковой в сверхзвуковую.

Приведем результат:

$$u_r^2 = u_{\max}^2 - \frac{4a}{r} \cos \theta, \quad (8)$$

$$u_\theta = \frac{2a}{u_{\max} r} \ln \frac{r + \sqrt{r^2 - \frac{4a}{u_{\max}^2} \cos \theta}}{2} \sin \theta, \quad (9)$$

где  $u_{\max}$  — максимальная скорость стационарного вытекания.

Решение (7)–(9) качественно правильно описывает характер течения на любом расстоянии  $r > 1$  от сопла.

Преобразование компонент скорости из полярной системы координат в цилиндрическую дается следующими формулами:

$$\begin{aligned} u_r^{\text{цилиндрич}} &= u_r \sin \theta + u_\theta \cos \theta, \\ u_z^{\text{цилиндрич}} &= u_r \cos \theta - u_\theta \sin \theta. \end{aligned} \quad (10)$$

### Электростатическое поле

Для задания электростатического потенциала скиммера воспользуемся результатами работы [6] для конуса с отверстием. Направим ось  $Z$  по оси скиммера в сторону большего сечения, а начало координат перенесем в центр скиммера по высоте. Пусть  $2a$  — длина скиммера,  $r_s$  — радиус отверстия,  $\theta_s$  — угол полураствора.

Потенциал конуса описывается следующим выражением:

$$\varphi(r, z) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{K(k(r, z, \psi))}{\sqrt{M(r, z, \psi) + L(r, \psi)}} d\psi, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} M(r, z, \psi) &= (r_s + a \operatorname{tg} \theta_s)^2 + r^2 + z^2 + \\ &+ 2a [\operatorname{tg} \theta_s (r_s + a \operatorname{tg} \theta_s) - z] \sin \psi + a^2 (1 + \operatorname{tg}^2 \theta_s) \sin^2 \psi, \end{aligned}$$

$$L(r, \psi) = -2r [r_s + a \operatorname{tg} \theta_s + a \operatorname{tg} \theta_s \sin \psi],$$

$$(k(r, z, \psi))^2 = \frac{2L(r, \psi)}{M(r, z, \psi) + L(r, \psi)},$$

$K$  — полный эллиптический интеграл первого рода.

Для нахождения суммарного потенциала в области между проводящей стенкой и скиммером необходимо воспользоваться методом изображений. Нужно расположить скиммер и его изображение симметрично относительно стенки и вычесть один потенциал из другого в каждой точке пространства.

Компоненты электрического поля связаны с потенциалом известным соотношением

$$\mathbf{E}(r, z) = -\operatorname{grad} \varphi_\Sigma(r, z), \quad (12)$$

здесь  $\varphi_\Sigma(r, z)$  — потенциал системы "стенка—скиммер".

### Подвижность ионов и ионные траектории

В отсутствие электрического поля средняя скорость ионов в сверхзвуковой струе равна направленной скорости газового потока. Этот факт определен экспериментально, даже для ионов довольно больших масс при не слишком большой разреженности газа в струе [7]. Тогда подвижность иона в газовом потоке можно считать равной подвижности в равновесном газе.

При малой величине электрического поля, когда взаимодействие иона и молекулы воздуха можно рассматривать как поляризационное взаимодействие точечной заряженной частицы с неполярной нейтральной частицей, подвижность иона  $K$  не зависит от  $E$  и обратно пропорциональна плотности газа [8]:

$$K_{\text{pol}}(r, z) = \frac{\chi}{\rho(r, z)}, \quad (13)$$

где

$$\chi = \frac{\tilde{m} \sqrt{\varepsilon_0}}{0.596 c_s \rho_* N_A \sqrt{\mu \pi \alpha}}.$$

Здесь  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная ( $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $\alpha$  — поляризуемость молекул газа,  $\text{м}^3$  ( $1.76 \cdot 10^{-30}$   $\text{м}^3$  для молекулы  $\text{N}_2$ );  $\tilde{m}$  — молярная масса газа (0.028 кг/моль для воздуха);  $N_A$  — число Авогадро ( $6.023 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ );  $\mu$  — приведенная масса молекулы и иона, кг. По порядку величины параметр  $\chi$  составляет  $10^{-6}$  м/В.

При увеличении напряженности электрического поля силы отталкивания между ионом и моле-

кулой нарастают. Введем в рассмотрение сечение  $\sigma$  взаимодействия иона и молекулы как сечение столкновения твердых сфер, не зависящее от относительной скорости сталкивающихся частиц.

В случае, когда скорость дрейфа в электрическом поле  $w$  значительно превышает тепловую,  $w \equiv KE \gg \frac{kT}{m}$ , можно считать [8]

$$w = \zeta \sqrt{\frac{eE}{\mu N \sigma}}, \quad (14)$$

где  $\zeta$  — параметр, близкий к единице. В этом случае выражение для подвижности будет выглядеть следующим образом:

$$K_{HS}(r, z) = \eta [\rho(r, z) E(r, z)]^{-1/2}, \quad (15)$$

где

$$\eta = \frac{1}{c_*} \sqrt{\frac{e\tilde{m}}{\mu N_A \rho_* \sigma}}.$$

Параметр  $\eta$  по порядку величины составляет  $10^{-12}/\sqrt{\sigma}$  м/В. Для сечения  $\sigma = 10^{-18}$  м<sup>2</sup> этот параметр будет иметь порядок  $10^{-3}$  м/В.

### ВАХ в параксиальном приближении

В силу симметрии задачи уравнение траектории иона (6) вблизи оси  $Z$  можно представить в виде

$$\frac{dr}{dz} = F(z)r, \quad (16)$$

где  $F(z)$  — первый член разложения в ряд по  $r$  правой части уравнения (6) в окрестности значения  $r = 0$ .

Интегрируя уравнение (16), получим, что ион, вышедший из точки  $(r_0, \theta)$ , при пересечении плоскости входного отверстия скиммера  $z = L$  будет иметь координату  $r$ , равную (см. рис. 2)

$$r = r_0 \sin \theta \exp \left( \int_{r_0 \cos \theta}^L F(z) dz \right). \quad (17)$$

Пусть  $I_0$  — ток ионов через входное отверстие скиммера в отсутствие электрического поля, а  $I$  — ионный ток в случае, когда между соплом и скиммером приложена разность потенциалов  $\Delta U$ . В пределе малых углов  $\theta$  и  $\theta_0$  отношение токов можно выразить как

$$\frac{I}{I_0} = \left( \frac{\theta}{\theta_0} \right)^2. \quad (18)$$

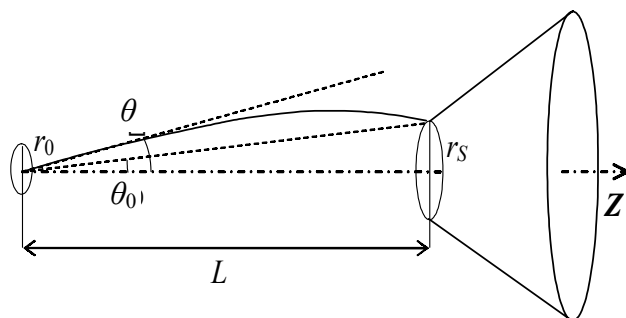


Рис. 2. Геометрия и обозначения к построению ВАХ (уравнение (17)).

$r_s$  — радиус отверстия скиммера;  $L$  — расстояние от сопла до скиммера;  $(r_0, \theta)$  — координаты начального положения иона

Написав  $\theta_0 = r/L$  и выразив  $\theta$  из формулы (17), приходим к окончательному выражению для вольтамперной характеристики ионного тока через отверстие скиммера в параксиальном приближении

$$\frac{I}{I_0}(U) = \left( \frac{L}{r_0} \right)^2 \exp \left( -2 \int_{r_0}^L F(z, \Delta U) dz \right). \quad (19)$$

Легко убедиться, что при  $\Delta U = 0$  формула (19) дает  $I/I_0 = 1$ , как и должно быть.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе дано краткое описание аналитической модели для расчета параметров интерфейсной области источника ионов типа ЭРИ АД. Показано, как на основе предложенной модели рассчитать сглаженные траектории ионов и с их использованием построить ВАХ (зависимости ионного тока через входное отверстие скиммера от разности потенциалов между соплом и скиммером). Выделены управляющие параметры модели, по которым можно определить, как тип иона влияет на ВАХ. Предложены аналитические формулы для расчета ВАХ в параксиальном приближении, т. е. в пределе слабого электрического поля.

В подробной публикации будут проведены анализ изменения фазовых характеристик ионного пучка в интерфейсе ЭРИ АД, а также сравнение полученных данных с экспериментальными.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. Экстракция ионов из растворов при атмо-

- сферном давлении — новый метод масс-спектрометрического анализа // ДАН СССР. 1984. Т. 277, № 2. С. 379–383.
2. Yamashita M., Fenn J.B. Electrospray ion source—another variation on the free jet theme // J. Chem. Phys. 1984. V. 88, N 20. P. 4451–4459.
  3. Jurgoot M., Groth C.P.T., Thomson B.A., et al. Numerical investigation of interface region flows in mass spectrometers: ion transport // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 550–559.
  4. Ashkenas H., Sherman F.S. The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels // Rarefied Gas Dynamics IV / Ed. J.H. de Leeuw. Academic Press, 1966. P. 84–105.
  5. Авдеевский В.С., Ашратов Э.А., Иванов А.В., Пирумов У.Г. Газодинамика сверхзвуковых неизобарических струй. М.: Машиностроение, 1989. 320 с.
  6. Дружкин Л.А., Павлов Ф.С. Электронные линзы конической, цилиндрической и шайбообразной форм // Задачи физической электроники. М.: Наука, 1982. С. 98–112.
  7. Fenn J.B. Mass spectrometric implications of high-pressure ion sources // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 200. P. 459–478.
  8. Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
  9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том 6: Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург (Андреева А.Д., Галль Л.Н.)*

*Институт криптографии, связи и информатики,  
Москва (Елистратов А.А.)*

Материал поступил в редакцию 31.03.2006.

## AN ANALYTICAL APPROACH TO ION TRANSPORT IN THE INTERFACE REGION OF THE ERIAD (ELECTROSPRAY) ION SOURCE

**A. D. Andreyeva, A. A. Elistratov\*, L. N. Gall**

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

*\*Institute for Cryptosystems, Communications and Informatics, Moscow*

There is still a need for improvements in interfacial systems of mass spectrometers with atmospheric pressure ionization sources. The interface region is characterized by complicated gaseous and electrodynamic conditions that strongly influence the total ion transmission and ion beam characteristics at the entrance of the mass spectrometer. In our work, we present a simple analytical model for the estimation of ion beam characteristics at the exit of the interface region. The traditional "nozzle—skimmer" system is investigated by ion transport modeling using continuum-based approximation in the limit of low ion currents. The model quickly builds smoothed ion trajectories in a supersonic gas jet and electric field of the interface. It also builds the nozzle—skimmer ion current-voltage characteristics in paraxial approximation.