

03

© 1991 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТИРОВКИ ИОНОВ В ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*А. Г. Бородинов, А. Н. Веренчиков, А. П. Щербаков*

Предложены теоретические модели транспортировки ионов в различных ступенях систем дифференциальной откачки газодинамических источников ионов. Разработана расчетная методика, реализующая эти модели. Приведены типичные примеры, иллюстрирующие применение этой методики для расчета и оптимизации масс-спектрометрических газодинамических источников ионов.

### Введение. Постановка задачи

В настоящее время широкое распространение получили источники ионов с ионизацией при высоком давлении, открывающие ряд уникальных возможностей в аналитической практике. Примерами таких газодинамических источников ионов (ГИИ) являются масс-спектрометрические источники с экстракцией ионов из растворов при атмосферном давлении (ЭРИАД) [1, 2], системы с электрораспылением [3], системы с ионизацией газовых микропримесей в коронном разряде при атмосферном давлении (АРИ) [4], с ионизацией аэрозолей в плазме (ИСП) [5], а также масс-спектрометрические системы для анализа ионного состава разрядов и пламен [6, 7].

Образование ионов в ГИИ происходит в зоне высокого, как правило, атмосферного давления, а затем производится формирование и транспортировка ионного пучка через систему дифференциальной откачки (СДО) с электрическими потенциалами на ее элементах в высоковакуумную камеру. Транспортировка ионов в электрогазодинамических (ЭГД) полях является основным фактором, определяющим потери ионов и фазовые характеристики пучка на выходе из ГИИ, от которых зависят разрешающая способность и пропускание масс-анализатора.

Отдельные вопросы формирования ионного пучка в ГИИ рассматривались в работах [8, 9], где на примере системы ЭРИАД изучалась структура газового течения между соплом и скиммером и были проведены эксперименты по исследованию движения ионного пучка в плотной сверхзвуковой струе. В работе [10] разработана расчетная методика, основанная на методе статического моделирования движения ионов в области разреженного ЭГД течения.

Для оптимизации ГИИ применим общий подход к проблеме оптимизации источников ионов, основанный на анализе движения ионов в фазовом пространстве координат и импульсов [11]. В соответствии с целью оптимизации ГИИ настоящая работа посвящена решению следующих задач: 1) теоретическому и расчетному исследованию транспортировки ионов во всех ступенях СДО с целью снижения потерь ионов и определения искажения ионного состава; 2) расчетному исследованию фазовых характеристик ионных пучков, формируемых в ГИИ различного типа, определению зависимостей этих характеристик от параметров ГИИ с целью оптимального согласования с масс-спектрометром.

а) Общие положения. Транспортировка ионов в рассматриваемых источниках определяется действием двух факторов: газодинамического и электрического. По типу организации газодинамических систем ГИИ можно разделить на три группы. Во-первых, системы без промежуточной ступени дифференциальной откачки, в которых спутный газ вместе с ионами расширяется из области высокого давления через небольшое отверстие в высоковакуумную область с фоновым давлением  $p_{\infty} = 10^{-3}$  Па [12]. Во-вторых, системы с промежуточной ступенью дифференциальной откачки, построенные по принципу генератора молекулярного пучка, в которых в области свободного сверхзвукового расширения газовой струи осуществляется невозмущающий отбор ядра струи коническим отборником (скиммером) [3] (рис. 1).

Фоновое давление в промежуточной области порядка 1—10 Па. В системе ЭРИАД [1, 2] также используется промежуточная откачка, но фоновое давление здесь существенно выше ( $p_{\infty} = 400$ —4000 Па) и скиммирование осуществляется за диском

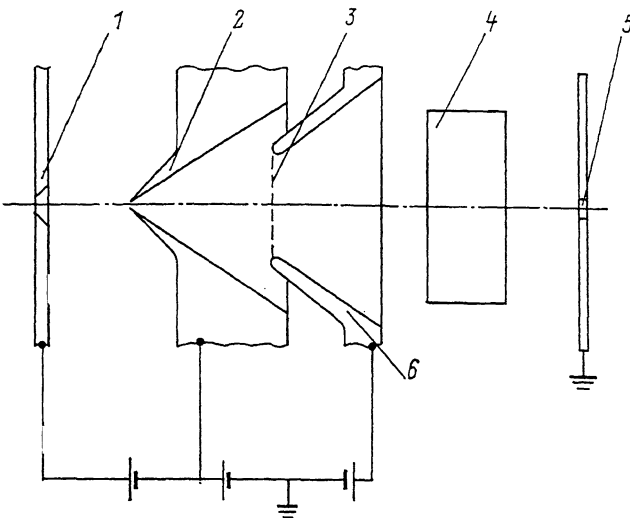


Рис. 1. Схема системы транспортировки источника ионов ЭРИАД для статического масс-спектрометра.

1 — сопло, 2 — скиммер, 3 — сетка, 4 — ионно-оптическая система, 5 — входная щель масс-спектрометра, 6 — вытягивающий электрод.

Маха сверхзвуковой струи коническим отборником с небольшим отверстием. Аналогичные системы, но с меньшим фоновым давлением в промежуточной ступени ( $p_{\infty} \approx 100$  Па) использовались Камбарой [4]. Газодинамические поля всех рассматриваемых систем могут быть описаны единым образом с помощью комбинации двух моделей: свободной сверхзвуковой изэнтропической струи и течения газа с постоянной скоростью и плотностью [10].

Во всех используемых в масс-спектрометрии ГИИ ионные пучки униполярны и переносят малые токи, что позволяет не учитывать влияние объемного заряда, плазменные эффекты и влияние ионного пучка на параметры газового потока практически во всей области транспортировки.

Условия сплошного течения (число Пекле  $Pe \gg 1$ ) в системе ЭРИАД выполняется во всей области между соплом и скиммером и в ближайшей окрестности выхода из скиммера. Область разреженного течения ( $Pe \leq 1$ ) начинается за скиммером. В системах, построенных по принципу генератора молекулярного пучка, и в системах Камбары условия сплошного течения нарушаются в области отбора газа в скиммер, а в системах без промежуточной ступени дифференциальной откачки — в свободной струе за соплом вдали от его отверстия.

б) Моделирование движения ионов в области сплошного ЭГД течения. В этой области возможно построение модели движения ионов, допускающей аналитическое решение. Для расчета движения ионов применимы уравнения электрогазодинамики двухфазных сред [13]. В характерном для масс-спектрометрических ГИИ случае движения униполярных ионов в стационарном однородном газовом потоке и электрическом поле уравнения для ионной компоненты в пренебрежении диффузионными членами имеют вид

$$\mathbf{j} = q(\mathbf{V} + k\mathbf{E}), \quad \text{div } \mathbf{j} = 0, \quad \text{div } \mathbf{E} = 4\pi q, \quad (1)$$

где  $\mathbf{j}$ ,  $q$  — соответственно плотность тока и плотность заряда;  $k(\rho, T, E)$  — подвижность ионов;  $V$ ,  $\rho$ ,  $T$  — скорость, плотность и температура газа;  $E$  — напряженность электрического поля.

Отметим, что это уравнения гиперболического типа, имеющие вещественные характеристики. Для замыкания системы (1) необходимо определить параметры газовой компоненты. Поскольку энергия столкновений ионов с молекулами плотного газа не превышает нескольких электрон-вольт, то подвижность ионов в поляризуемом газе описывается максвелловской моделью [14], а коэффициент подвижности не зависит от  $T$  и  $E$

$$k\rho = k_0\rho_0 = \text{const.} \quad (2)$$

Здесь и далее индекс нуль соответствует параметрам в камере ионообразования. Используя отношение (2) вместе с уравнением непрерывности для газовой компоненты  $\text{div } \rho\mathbf{V} = 0$ , из системы уравнений (1) получаем

$$\mathbf{V}_i \nabla(\rho/q) = 4\pi k\rho, \quad (3)$$

где  $\mathbf{V}_i = \mathbf{V} + k\mathbf{E}$ .

На характеристике уравнения

$$\frac{dy}{dx} = \frac{V_{iy}}{V_{ix}},$$

являющейся линией тока, уравнение (3) принимает вид

$$\frac{d(\rho/q)}{dt} = 4\pi k\rho. \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (4) вдоль линии тока и учитывая соотношение (2), имеем

$$q(t) = \rho(t) (q/\rho)_0 (1 + 4\pi k_0 q_0 t)^{-1}, \quad (5)$$

где  $t$  — полное время пролета выделенной области.

Величина  $\zeta = 4\pi k_0 q_0 t$  характеризует степень влияния собственного объемного заряда пучка. Полученное решение позволяет оценить величину плотности объемного заряда в области ионообразования по времени движения  $T_0$  ионов в этой области  $q_0 \sim (4\pi k_0 T_0)^{-1}$ .

Поскольку для большинства ГИИ время движения ионов  $T$  в области стока в сопло и в области сверхзвуковой струи много меньше времени  $T_0$ , то  $\zeta \sim T/T_0 \ll 1$  и объемным зарядом в этих областях можно пренебречь. Тогда

$$q = \rho(q/\rho)_0, \quad \mathbf{j} = \rho(q/\rho)_0 (\mathbf{V} + k\mathbf{E}). \quad (6)$$

Таким образом, расширение ионного пучка под действием объемного заряда происходит в области ионообразования, а в области стока в сопло и в области сверхзвукового течения за соплом отношение  $q/\rho$  остается постоянным вдоль линии тока ионов. Если при этом параметры пучка однородны в области отбора в сопло, то  $q/\rho = \text{const}$  во всем ионном пучке за соплом в области сплошного течения газа. Из соотношения (6) следует, что параметры ионного пучка в точке потока определяются только локальными значениями параметров газовой струи и электрического поля и не зависят от структуры потока в целом.

в) Моделирование движения ионов в области разреженного ЭГД течения. Область разреженного ЭГД течения характеризуется значением числа Пекле для ионов  $Pe \leq 1$ . В этой области происходит переход от замороженного движения ионов в спутном потоке к бесстолкновительному движению в электрическом поле. Анализ движения ионов в области разреженного течения возможен только на основе численных методов. В работе [10] разработана расчетная методика, основанная на методе статистического моделирования, позволяющая единым образом описать движение ионов в различных областях течения газа и при различных соотношениях между величинами электрического и газодинамического полей. При этом в основе расчетной методики лежит имитация движения ионов в заданном электрическом поле, прерываемого столкновениями

спутного газа. В отличие от работ [15, 16], где аналогичная методика использовалась при расчетах коэффициентов диффузии и подвижности, процесс движения и столкновения ионов разыгрывается в неоднородном электрическом поле заданной системы электродов и в заданном неоднородном газодинамическом поле концентраций и скоростей молекул газа.

Таким образом, взаимодействие ансамбля пробных частиц (ионов) со средой (поток газа и электрическое поле электродов) моделировалось как последовательность парных упругих соударений ионов с молекулами спутного газа, между которыми в течение времени свободного пробега моделировалось их движение в заданном электрическом поле. Основными этапами такого вероятностного процесса являются следующие.

1. Моделирование времени или длины свободного пробега между столкновениями. В качестве функции распределения случайной величины  $\tau$  (время свободного пробега) было принято следующее выражение:

$$F(\tau) = 1 - \exp\left\{-\int_0^{\tau} \nu(t) dt\right\}, \quad (7)$$

где  $\nu = \nu n \sigma$  — частота столкновений,  $\nu(t)$  — скорость относительного движения,  $\sigma$  — сечение столкновения,  $n$  — число молекул спутного газа в единице объема.

В общем случае для вычисления реализации случайной величины  $\tau$  по известной реализации  $R$ , равномерно распределенной на  $(0, 1)$  случайной величины, необходимо решать уравнение

$$R = \exp\left\{-\int_0^{\tau} \nu(t) dt\right\}, \quad (8)$$

что приводит к большим затратам машинного времени.

В работе [10] рассмотрены физически важные модели, для которых уравнение (8) может быть разрешено в явном виде относительно  $\tau$ . В частности, при  $\nu = \text{const}$  получаем

$$\tau = -\frac{1}{\nu} \ln R. \quad (9)$$

Этот случай при условии  $n = \text{const}$  включает в себя максвелловскую модель (поляризационное взаимодействие иона с молекулой), когда  $\nu \sigma = \text{const}$ .

Подобная методика моделирования времени свободного пробега не исчерпывает всех типов ион-молекулярного взаимодействия и применима лишь в случае, когда средняя длина пробега  $\bar{\lambda}$  меньше характерной длины  $l_r$  изменения газодинамических параметров. В области отрыва ионного пучка от газа, когда  $\bar{\lambda} > l_r$  и концентрация молекул быстро уменьшается, она дает заниженные оценки среднего времени свободного пробега.

Поэтому в настоящей работе был использован метод «постоянного сечения» [17]. Метод основан на возможности при каждом розыгрыше времени свободного пробега указать значение  $\nu_{\max}$  максимально возможной частоты столкновений на моделируемом отрезке траектории. В случае расширяющихся струй  $\nu$  является монотонно убывающей функцией расстояния, поэтому  $\nu_{\max}$  является значением частоты столкновений в начальной точке траектории.

Используя значение  $\nu = \nu_{\max}$ , в функции распределения генерируем время свободного пробега  $\tau$  и вычисляем значение  $\nu = \nu(\tau)$  в конце траектории. Введем понятие «фиктивного столкновения», при котором ни величина, ни направление скорости иона не меняются. Его частота  $\nu_F = \nu_{\max} - \nu(\tau)$ , а вероятность равна  $\nu_F / \nu_{\max}$ . С учетом этой вероятности в конце рассматриваемого отрезка траектории иона разыгрывается, является ли столкновение истинным или фиктивным. Такой метод розыгрыша времени свободного пробега открывает возможность моделирования более сложных видов взаимодействия с молекулами спутного газа (например, неизотропного рассеяния) и учета одновременно нескольких типов взаимодействия (например, фрагментацию ионов).

2. Расчет траектории движения иона с заданными начальными условиями в электрическом поле за время свободного пробега и определение координат точки столкновения с молекулой спутного газа. При этом расчет электрического поля осуществлялся с помощью пакета прикладных программ «Дельта» [18].

3. Расчет параметров потока в точке столкновения и розыгрыш вектора скорости молекулы спутного газа. Поток газа моделировался в виде комбинации областей свободно расширяющейся изэнтропической струи и течения постоянной скорости и плотности. Концентрация молекул свободной струи меняется по закону [19]

$$n/n_s := B/(d_s/z)^2, \quad (10)$$

где  $n_s$  — концентрация, соответствующая давлению торможения;  $z$  — расстояние от критического сечения сопла диаметра  $d_s$  по оси системы;  $B$  — константа, зависящая от показателя адиабаты газа и с учетом частичной замороженности вращательных степеней свободы молекул газа лежащая в пределах от 0.1 до 0.2 [19].

Скорость молекулы спутного газа представлялась в виде суммы скорости потока спутного газа и скорости силового движения, разыгрываемой согласно распределению Максвелла.

4. Моделирование парного упругого столкновения иона с молекулой спутного газа и определение вектора скорости иона после соударения, согласно изотопному рассеянию.

Расчетная методика реализована в виде комплекса программы на машинах серии ЕС и IBM/PC, позволяющих рассчитывать двумерные плоские и осесимметричные электростатические поля заданной системы электродов, проверять условия пересечения траекторий с границами области, рассчитывать двумерные гистограммы координатно-угловых, энерго-координатных и энерго-угловых распределений ионов в любом сечении пучка, анализировать разовые характеристики пучка (нормализованный эмиттанс, яркость).

## Результаты расчетных и экспериментальных исследований

Обсуждаемая расчетная методика была применена для исследования и оптимизации транспортирующей системы масс-спектрометрической установки с источником ионов типа ЭРИАД [1, 2]. Для оптимизации ГИИ анализировались одномерные распределения, в первую очередь энергораспределения, а также такие интегральные характеристики пучка, как эмиттанс  $\epsilon$ , нормализованный эмиттанс  $\epsilon_n$ , величина тока, попадающего в заданный фазовый объем пучка.

Богатую информацию представляет рассмотрение эволюции энергораспределения  $f(\mathcal{E})$  ионов пучка по мере прохождения СДО, представленного на рис. 2 для системы ЭРИАД статического масс-спектрометра. В области плотного течения вдали от скиммера кинетическая энергия ионов невелика  $\mathcal{E} < 1$  эВ, так как мала энергия, приобретаемая ионом на длине свободного пробега. Внутри канала скиммера, куда поле практически не проникает, происходит частичная термализация пучка — релаксация энергораспределения ионов к тепловому с температурой окружающего газа. Степень термализации определяется фоновым давлением и изменяется от почти полной термализации при  $p_\infty = 2000$  Па (рис. 2, б) до почти полного ее отсутствия при  $p_\infty = 200$  Па (рис. 2, в). За скиммером в области нарастающего вытягивающего поля происходит ускорение всего пучка с уширением энергораспределения за счет столкновений с молекулами разряженной струи. Такое уширение растет с ростом величины вытягивающего напряжения.

На рис. 3 приведена зависимость квадрата нормализованного эмиттанса пучка от величины вытягивающего напряжения в сечении, где уже полностью отсутствует рассеяние ионов в газовом потоке. Заметный рост  $\epsilon_n^2$  с увеличением разности потенциалов  $\Delta U$  между соплом и скиммером при низком фоновом давлении  $p_\infty$  свидетельствует об ухудшении фазовых характеристик пучка вследствие неполной термализации при прохождении канала скиммера. При высоком

фоновом давлении зависимость от  $\Delta U$  отсутствует в пределах погрешности расчета.

Зависимость  $\epsilon_n^2$  от фонового давления, представленная на рис. 4, демонстрирует явно выраженный минимум. При малых значениях  $p_\infty$  фазовый объем

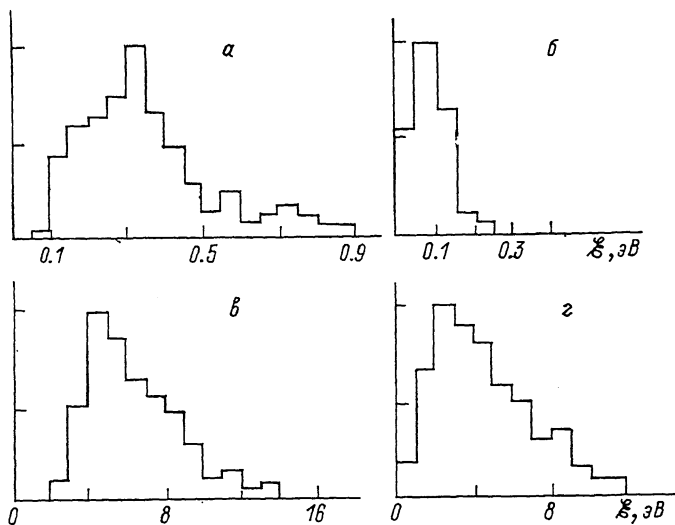


Рис. 2. Гистограммы энергетических распределений ионов при  $\Delta U=100$  В и  $p_\infty=2000$  Па на входе (а), на выходе (б) из канала скиммера,  $p_\infty=200$  Па на входе (в) и на выходе (г) из канала скиммера.

пучка велик из-за неполной термализации. По мере роста  $p_\infty$  с увеличением степени термализации фазовый объем сначала уменьшается, а затем начинает расти из-за смещения зоны отрыва пучка от газа в область более сильного поля и увеличения поперечных размеров пучка в этой области.

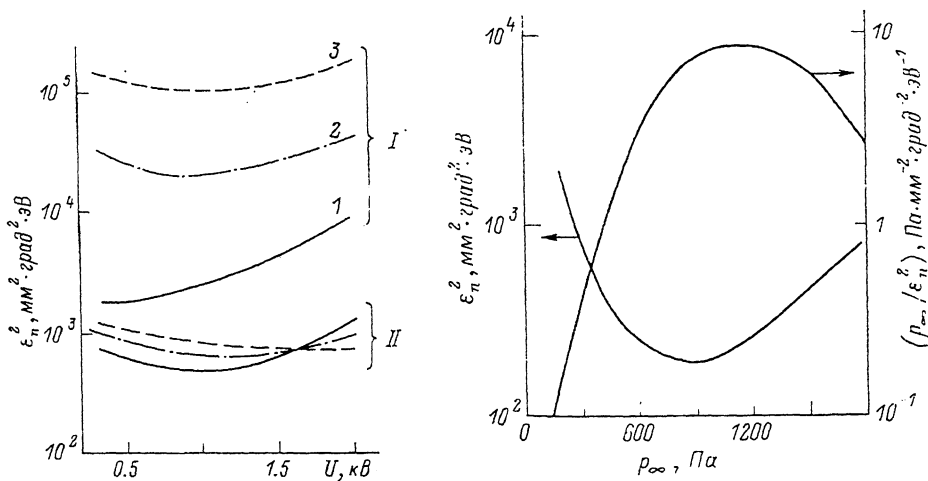


Рис. 3. Квадрат нормализованного эмиттанса пучка ионов за скиммером в зависимости от вытягивающего напряжения  $U$  при различных значениях фонового давления  $p_\infty$  и разности потенциалов между соплом и скиммером.

$p_\infty$ , Па: I — 200, II — 2000;  $C$ , см<sup>-1</sup>: I —  $2.6 \cdot 10^{12}$ , II —  $2.6 \cdot 10^{13}$ ;  $\Delta U$ , В: 1 — 100, 2 — 300, 3 — 1000 ( $C = Bn_0 d^2$ ).

Рис. 4. Зависимость квадрата нормализованного эмиттанса пучка ионов за скиммером от фонового давления в первой ступени дифференциальной отгазки при  $\Delta U=100$  В,  $U=1000$  В.

Оптимальное значение  $p_\infty$  соответствует, однако, не минимуму квадрата нормализованного эмиттанса  $\epsilon_n^2$ , а максимуму яркости пучка в фазовом пространстве. Поскольку яркость пучка пропорциональна  $p_\infty/\epsilon_n^2$ , то максимум

этой величины наблюдается при более высоком значении давления  $p_{\infty}$  по сравнению с минимумом  $\epsilon_n^2$  (рис. 4).

Проведенный анализ характеристик фазового объема и энергораспределения ионов в пучке показывает, что в зависимости от фонового давления реализуются две различные ситуации. При малом потоке газа фазовые характеристики пучка формируются при термализации пучка, ускоренного перед скиммером. В этом случае энергетическое распределение, эмиттанс и яркость пучка сильно зависят от  $\Delta U$ . При большом фоновом давлении фазовые характеристики определяются процессами последних столкновений в зоне отрыва пучка от газовой струи.

### Выводы

1. Предложены теоретические модели транспортировки ионов в различных ступенях систем дифференциальной откачки газодинамических источников ионов. Разработана расчетная методика, реализующая эти модели.

2. Разработанные модели и расчетная методика универсальны, позволяют рассчитывать фазовые характеристики ионного пучка в зависимости от распределения электрического поля в области транспортировки, а также от величины и распределения давления газа и могут быть использованы для расчета и оптимизации многих известных типов газодинамических источников ионов.

3. Расчетные исследования системы ЭРИАД показали, что в зависимости от величины потока газа через скиммер реализуются два режима формирования ионного пучка.

### Список литературы

- [1] Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В. и др. // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 379—383.
- [2] Галль Л. Н., Краснов Н. В., Куснер Ю. С. и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 8. С. 1559—1571.
- [3] Jamashita M., Fenn J. B. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 88. N 20. P. 4451—4459.
- [4] Kambara H. // Mass Spectrometry (JAP). 1979. Vol. 12. P. 848—857.
- [5] Date A. R., Gray A. L. // Spectrochimica Acta. 1983. Vol. 38B. N 1/12. P. 29—37.
- [6] Лаверде Ж., Пуле Ж., Журдан Ж. Л. и др. // Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 17—25.
- [7] Коробейников О. П., Куйбида Л. В., Орлов В. Н. и др. // Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 73—93.
- [8] Веренчиков А. Н., Николаев В. И., Шталов И. В. // Динамика однофазных и неоднородных сред. Л., 1987. С. 149—156.
- [9] Александров М. Л., Веренчиков А. Н., Куснер Ю. С. и др. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. Вып. 5. С. 281—286.
- [10] Щербак А. П. // Научное приборостроение. Автоматизация научных исследований. Л.: Наука, 1988. С. 46—55.
- [11] Галль Л. Н. // Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984. С. 22—27.
- [12] Reid N. M., Buckley J. A., French J. B., Poon C. C. // Adv. Mass. Spectrom. 1979. Vol. 8B. P. 1843.
- [13] Ватажин А. Б., Грабовский В. И., Лихтер В. А., Шульгин В. И. // Электродинамические течения. М.: Наука, 1983.
- [14] Мак-Даннел И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.
- [15] Skullerud H. R. // J. Phys. B. 1973. Vol. 6. N 4. P. 728—742.
- [16] Lin S. L., Bardsley J. N. // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. N 2. P. 435—445.
- [17] Соболев И. М. Численные методы Монте-Карло. М.: Наука, 1982.
- [18] Огородников А. К. // Научное приборостроение. Электронная оптика. Л.: Наука, 1989.
- [19] Ashkenas H. A., Sherman F. S. // Proc. IV Intern. Symposium on Rarefied Gas Dynamics. New York: Academic Press, 1966. Vol. 2. P. 84.

Научно-техническое объединение  
Институт аналитического приборостроения АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
4 июля 1990 г.