

В.В. Морозов, А.И. Григорьев, С.О. Ширяева

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННО-КЛАСТЕРНОГО ПУЧКА В ЖИДКОСТНЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ

*Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия*

В масс-спектрометрии нелетучих и термически нестабильных органических веществ на начальной стадии формирования ионного пучка используется явление электрогидродинамического диспергирования растворов таких веществ в слабых электролитах [1–4]. Идея метода заключается в получении при электродинамическом диспергировании кластеров или малых капель раствора, содержащих порядка одной исследуемой молекулы и некоторого количества ионов и молекул растворителя, после удаления которых из кластера тем или иным способом должен остаться комплекс из иона и молекулы исследуемого вещества. Несмотря на успешное практическое использование идеи, до сих пор существуют разногласия в теоретических представлениях о физических закономерностях появления ионов и ионных кластеров в составе ионного пучка [2, 3]. В связи со сказанным представляет интерес исследование условий возникновения и формирования ионно-кластерного пучка в масс-спектрометре.

1. Будем рассматривать тип масс-спектрометра, в котором формирование ионно-кластерного пучка происходит в вакууме при низких температурах. Масс-спектрометры данного типа получили наибольшее применение при исследовании нестабильных органических веществ, структура которых разрушается при нагревании. Перед исследованием вещество растворяют в воде или другом растворителе. Полученный раствор вводят в разрядную систему масс-спектрометра через металлический капилляр, при этом раствор на торце капилляра, находящегося в разрядной системе, замерзает, так как в последней поддерживается низкая температура. На капилляр подают потенциал, и на поверхности ледышки, вследствие джоулева тепловыделения при протекании по ней электрического тока, образуется тонкий слой расплава (раствора исследуемого вещества). Поскольку раствор находится в достаточно сильном электрическом поле, на заряженной поверхности слоя жидкости возникают эмиссионные выступы, с вершин которых идет эмиссия малых сильно заряженных капель и кластеров раствора.

Естественно предположить, что в данном случае определяющую роль в формировании ионно-кластерного пучка играет эффект полевого испарения ионов и кластеров из растворов. В методе полевого испарения ионов из растворов существуют представления, согласно которым эмиссия заряженных кластеров может осуществляться как с вершин эмиссионных выступов на свободной поверхности раствора [1, 2, 7], так и с поверхности сильно заряженных капелек субмикронных размеров, в свою очередь эмиттируемых заряженной поверхностью раствора на нелинейной стадии реализации ее неустойчивости по отношению к собственному заряду [4–6, 8].

Полевое испарение ионов с вершины эмиссионного выступа может осуществляться при достаточно большой кривизне последнего. Кривизна вершины эмиссионного выступа оказывает влияние и на размеры капелек, эмиттируемых при неустойчивости, а следовательно, и на условия дальнейшей эволюции капли, которая в зависимости от ее радиуса и вязкости может распадаться либо путем эмиссии большого количества сильно заряженных весьма мелких (с радиусом $R \leq 0,1$ мкм) капелек, либо, делясь на две части сравнимых размеров [9]. Условие, при выполнении которого капля, неустойчивая по отношению к поверхностному заряду, разрывается на две части сравнимых размеров, выглядит следующим образом:

$$\mu \equiv \nu(\rho_m/R\sigma)^{1/2} \geq 1. \quad (1)$$

Здесь ν – коэффициент кинематической вязкости; R – радиус капли; ρ_m – плотность жидкости; σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Условие (1) выполняется для капель микронных размеров [8, 9]. Однако в рассматриваемых нами масс-спектрометрах, в которых используется явление электрического диспергирования жидкости, капельки и кластеры, входящие в состав ионно-кластерно-капельных пучков, имеют существенно субмикронные размеры. Таким образом, можно предположить, что на начальной стадии формирования ионного пучка происходит рэлеевский распад капель, а на финальной стадии происходит интенсивное полевое испарение ионов с поверхности дочерних капелек.

2. Образование эмиссионных выступов, с которых испаряются капли микронного и субмикронного размера, идет за счет суперпозиции неустойчивых коротковолновых мод [10, 11]. В экспериментах [10] при исследовании электрического разряда в неоднородном электростатическом поле с поверхности тающей льдинки было зафиксировано образование эмиссионного выступа в виде солитона, высота которого как минимум на порядок превосходила толщину пленки. В анализируемой ситуации низкотемпературного масс-спектрометра на поверхности раствора, который вводят в разрядную систему, также следует ожидать появления эмиссионных выступов, имеющих форму солитона.

Для целей необходимого качественного анализа условий формирования ионно-кластерного пучка необходимо оценить радиус кривизны вершины солитона, так как он позволяет определить напряженность поля в окрестности полевого испарения ионов и, следовательно, оценить интенсивность этого испарения. Согласно [12], аналитическое выражение, определяющее форму солитона высотой H в слое жидкости толщины h , имеет вид:

$$y = H \cdot \sec h^2 \left[\frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{3H}{2h}} \right],$$

здесь $\delta = \zeta(x, t) = x - vt$, v – константа, имеющая размерность скорости.

Радиус кривизны вершины солитона r определяется выражением:

$$r = \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\partial y}{\partial \delta} \right)^2} / \frac{\partial^2 y}{\partial \delta^2} \right]_{\delta=0} \equiv \left(\frac{\partial^2 y}{\partial \delta^2} \right)_{\delta=0}^{-1} \equiv \frac{h^3}{3H^2}.$$

Полагая согласно данным [10] $(h/H) \sim 0,1$, несложно получить, что кривизна вершины $r \sim 10^{-2} h$. Эффективное полевое испарение кластеризованных (сольватированных) ионов имеет место при напряженности электрического поля у заряженной поверхности $E \sim 1$ В/нм [13]. Применительно к условиям масс-спектрометра при $h \approx 4$ мкм находим $r \approx 40$ нм. Это означает, что уже при значении потенциала на капилляре, подающего раствор в разрядную систему, 100 В напряженность поля у вершины эмиссионного выступа будет достигать величины $\sim 2,5$ В/нм и, следовательно, может иметь место полевое испарение голых и кластеризованных ионов.

3. Проведем численную оценку интенсивности полевого испарения ионов Na^+ из раствора NaCl в воде с концентрацией 10^{-3} М и степенью диссоциации молекул 0,9, принимая согласно п.2, что полевое испарение ионов идет с вершины солитона с радиусом кривизны вершины – 40 нм при напряженности электрического поля у поверхности раствора $E=2,5$ В/нм. Так как согласно [13] физический механизм полевого испарения ионов и заряженных кластеров принимается идентичным механизму полевого испарения ионов с поверхности металла, то константа скорости полевого испарения иона из раствора электролита K должна считаться по формуле, аналогичной формуле Аррениуса [14]:

$$K = (kT/h) \exp \left[- \frac{Q - (z^3 |q|^3 E)^{1/2}}{kT} \right], \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; T – абсолютная температура; q – заряд иона; z – зарядовое число; Q – энергия активации испарения иона. Полагая, что энергия активации полевого испарения иона Na^+ равна $Q_{\text{NaCl}}=2,01$ эВ, получим из (2) $K \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Чтобы найти скорость полевого испарения ионов, необходимо домножить константу K на N – число недиссоциированных молекул соли, находящихся на поверхности раствора в условиях

действия сильного электрического поля: $V = K \cdot N$. Несложно найти, что для NaCl $N \sim 10$. Тогда интенсивность полевого испарения ионов Na^+ будет равна $V \approx 4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что соответствует току через эмиссионный выступ $\sim 0,01 \text{ мкА}$. Приведенная оценка груба и определяет лишь верхнюю границу возможных токов, поскольку при $N \sim 10$ на интенсивность испарения ионов будет накладываться скорость выхода за счет диффузии молекул соли из объема раствора на поверхность эмиттирующего выступа, в область высокой напряженности электрического поля ($E \geq 1 \text{ В/нм}$).

Следует отметить, что кроме процесса испарения голых и кластированных ионов с вершины эмиссионного выступа может иметь место и отрыв капель с характерным размером порядка радиуса кривизны эмиссионного выступа, несущих заряд чуть больше критического в смысле устойчивости по Рэлею [8]. Как было сказано в п.1, дальнейшая судьба таких капель определяется их вязкостью.

4. Заключение. Качественный анализ модели функционирования источника ионов в масс-спектрометре с электрогидродинамическим способом ввода анализируемого вещества при низких температурах системы позволил выделить основные физические особенности феномена эмиссии кластированных и голых ионов из растворов. Показано, что основным физическим механизмом создания ионно-кластерного пучка в масс-спектрометре является поленое испарение кластированных и голых ионов. Проведена оценка величины напряженности электрического поля у вершины эмиссионного выступа, с которого происходит поленое испарение ионов. Оценена интенсивность этого феномена на примере раствора соли NaCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Simons D.S., Colby B.N., Evans C.A.* Electrohydrodynamic ionization mass- spectrometry the ionization of liquid glycerol and non-volatile organic solutes // *Int. J. Mass. Spectr. Ion. Proc.* 1974. V. 15. № 3. P. 291–302.
2. *Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е.* О механизмах образования ионов и ионных кластеров из заряженных капель // *ЖТФ.* 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 315–323.
3. *Fenn J.B., Mann M., Chin Kai Meng.* Electrospray ionization for mass-spectrometry of large biomolekules // *Science.* 1989. V. 246. № 4926. P. 64–71.
4. *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* Физические закономерности формирования ионно-кластерно-капельного пучка в жидкостном масс-спектрометре // *ЖТФ.* 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 162–170.
5. *Григорьев А.И.* О роли полевого испарения ионов в распаде заряженной капли // *Письма в ЖТФ.* 2001. Т. 27. Вып. 4. С. 52–56.
6. *Григорьев А.И.* О полевом испарении ионов из растворов электролитов // *Письма в ЖТФ.* 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 89–94.
7. *Золотой Н.Б.* Масс-спектрометрия полевого испарения ионов из растворов. Определение напряженности электрического поля с целью выяснения механизма полевого испарения ионов из растворов // *ЖТФ.* 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 159–163.
8. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей // *Изв. РАН. МЖГ.* 1994. № 3. С. 3–22.
9. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Закономерности рэлеевского распада заряженной капли // *ЖТФ.* 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 19–28.
10. *Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiryaeva S.O.* Ball lightning and St. Elmo's fire as forms of thunderstorm activity // *J. Sci. Exploration.* 1991. V. 5. № 2. P. 163–190.
11. *Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Капиллярные колебания и неустойчивость по отношению к поверхностному заряду тонкой пленки вязкой жидкости на твердой подложке // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 27–31.
12. *Пелиновский Е.Н.* Волны цунами // *Нелинейные волны. Распространение и взаимодействие.* М., 1981. С. 187–202.
13. *Iribarne J.V., Thomson B.A.* On the evaporating of small ions from charged droplets // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 6. P. 2287–2294.
14. *Мюллер Э., Цонь Т.* Автоионная микроскопия. М., 1972.

Поступила 08.05.2002

Summary

The phenomenon of origin and formation of an ion-cluster beam in low temperature spectrometers is explored. It is shown, that the value of an electric field strength at vertexes of emission bulges originating in mass spectrometers on a surface of a thin layer of a solution of investigated substance, is sufficient for intensive field evaporation of a naked ions and charged clusters.