

*УДК 519.2:621.384.8*

**Исследование влияния рассеяния и отражения ионов на изотопическую чувствительность статических масс-спектрометров методом статистического моделирования. Александров М. Л., Плис Н. С. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизация эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 20—32.**

**Разработан расчетный метод для определения влияния конструктивных геометрических и технологических параметров масс-спектрометров статических типов на изотопическую чувствительность масс-спектрометра, позволяющий учитывать эти факторы при оптимизации приборов. Приведена статическая методика обнаружения и оценки параметров слабых сигналов микропримеси на фоне шумового сигнала. Лит. — 16 назв., ил. — 7.**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАССЕЯНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ ИОНОВ НА ИЗОТОПИЧЕСКУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СТАТИЧЕСКИХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В настоящее время спектроаналитические приборы выпускаются в основном в комплексах с системами обработки информации, поэтому качество алгоритмов и программ обработки существенно влияет на качество комплексов, а количественные меры таких качеств могут получить математически обоснованные определения.

Во многих научных и технических задачах важна способность масс-спектрометров обнаруживать и оценивать количества микропримесей. Если через  $A(M)$  обозначить распространенность вещества массы  $M$  в пробе, то микропримесью называют вещество с массой  $M + \Delta M$  ( $|\Delta M| \approx 1 - 2$  а.е.м.), если  $A(M)/A(M + \Delta M) > 10^4$ .

Упомянутую способность прибора называют изотопической чувствительностью (ИЧ; abundance sensitivity). Обнаружение микропримеси затруднено тем, что пики распространенных масс имеют «хвосты», являющиеся шумовым фоном для сигналов микропримесей, поэтому мера ИЧ связана с интенсивностью «хвоста» на массе  $M + \Delta M$ . Однако принятое определение меры ИЧ как отношения  $I(M)/I_{\text{хв}}(M + \Delta M)$ , где  $I$  — интенсивность тока, нельзя считать корректным, так как увеличение  $I_{\text{хв}}$ , например вдвое, уменьшает относительное количество  $A(M + \Delta M)/A(M)$  микропримеси, обнаруживаемое с той же надежностью, не обязательно в 2 раза [1]. Введение обоснованной меры ИЧ масс-спектрометров, а также умение рассчитывать зависимость  $I_{\text{хв}}$  от конструктивных и технологических данных позволили бы включить эти данные в процедуру оптимизации приборов по ИЧ.

Разработанный в ряде работ (например, [2—4]) аналитический метод расчета интенсивности части «хвостов» пиков, образованной за счет рассеяния ионов на молекулах остаточного газа, позволяет практически учитывать лишь принципиальные схемы приборов, но не их конструктивно-технологические данные. В НТО АН СССР в течение нескольких лет проводились работы по разработке метода и соответствующих алгоритмов и программ, дающих возможность рассчитывать порознь вклады в «хвост» пика, порождаемые различными эффектами (рассеяние на молекулах остаточного газа, отражение от стенок вакуумных камер, кромок коллимирующих диафрагм и т. п.), и учитывать при этом влияние различных конструктивных и технологических параметров [1, 5—9].

Настоящая статья ставит целью обзорное изложение основных принципов и некоторых примеров применения разработанного расчетного метода, а также основных понятий, связанных со статистическим подходом к заданию обоснованной количественной меры ИЧ масс-спектрометров.

### 1. О возможностях и недостатках аналитического метода расчета «хвостов» пиков при рассеянии ионов на молекулах остаточного газа

Принципиальную схему аналитического метода расчета формы «хвоста» пика, образованного при рассеянии на молекулах остаточного газа, можно изложить следующим образом [2].

Рассмотрим центральную траекторию ионов (горизонтальное и вертикальное отклонения равны нулю, начальные координаты в центре выходной щели источника ионов). Обозначим через  $l$  — координату вдоль нее. Рассмотрим далее плоскость приемной щели (ППЩ) регистрирующего устройства. Обозначим горизонтальную координату через  $x$ . Если прибор настроен на массу  $M$ , то координата  $x$  точки прихода иона такой массы на ППЩ в случае нулевых начальных условий и отсутствия возмущающих траекторию воздействий должна равняться нулю. Если в точке  $l_0$  траектории ион в результате какого-то возмущающего воздействия отклонится на некоторый угол  $\varphi_0$  от центральной траектории, то координата  $x_0$  для него  $x_0 = x(\varphi_0, l_0) \neq 0$ .

Если дифференциальное сечение рассеяния обозначить  $\sigma(\varphi)$ , то можно в принципе рассчитать форму «хвоста» пика (плотность распределения — координат точек прихода возмущенных траекторий на ППЩ):

$$T(x) = \int_0^{\varphi_{\text{max}}} \int_0^L x(\varphi, l) \sigma(\varphi) d\varphi dl. \quad (1)$$

Оператор  $x(\varphi, l)$ , связывающий начальные условия для траектории с координатой ее прихода на плоскость приемной щели для различных типов полей, в настоящее время может быть с достаточным приближением записан. Это дало возможность авторам работ [2—4] вывести формы «хвостов» пиков для некоторых принципиальных схем масс-спектрометров.

Практическое применение формулы (1) сопряжено со следующими трудностями:

1) выражения громоздки, и возможен лишь приближенный численный расчет;

2) учет распределения начальных условий (нецентральная невозмущенная траектория) возведет трудности в квадрат;

3) при возмущении траектории ион изменяет энергию, что практически невозможно учесть;

3) главное затруднение — то, что учет конкретной геометрии прибора практически невозможен в рамках метода, ибо множество интегрирования становится чрезмерно сложным и вычисление интегралов предельно затруднено.

Очевидно, что трудности метода связаны именно с необходимостью интегрирования, т. е. с тем, что рассматривается вся совокупность возмущенных траекторий и исходя из вероятностных распределений таких величин, как координата точки возмущения и угол отклонения, вычисляется доля траекторий совокупности, пересекающих плоскость приемной щели в точке с данной  $x$ -координатой.

С другой стороны, прослеживание одной траектории при заданных начальных условиях не сложно и допускает легкую проверку всех геометрических ограничений. Это обстоятельство приводит к идее использовать статистическую имитацию для расчета формы «хвостов» пиков (и формы самого пика): разыграв определяющие траекторию случайные параметры (начальные условия инжекции из источника, координаты точки рассеяния, угол отклонения при рассеянии), согласно специально вычисленным распределениям, мы получим возможность вычисления координат точки пересечения такой случайной траектории с ППЩ.

Разыграв многократно такие «истории» ионов, можно построить гistogramмы, оценивающие форму «хвоста».

Кроме того, с помощью метода статистического моделирования возможно исследование отражения ионов от твердых препятствий внутри камеры анализатора, например от стенки или кромки коллимирующих диафрагм. При высоких уровнях вакуума этот эффект может давать основной вклад в «хвосты» пиков [5].

Многократное уменьшение аналитических трудностей (сведение дела к анализу каждый раз лишь одной траектории) дает возможность учета влияния на образование «хвостов» пиков разнообразных конструкторско-технологических качеств прибора, таких как местоположение, геометрия и качество обработки кромок диафрагм, высота, геометрия и качество обработки стенок вакуумных камер, распределение давления внутри вакуумной камеры вдоль траектории ионов. Может быть исследовано с помощью метода также влияние на «хвост» пика (и на его собственную форму) распределения начальных условий движения: координат на щели инжекции, горизонтального и вертикального отклонений, энергии.

Ввиду того что основные узлы для модели «истории» иона, траектория которого претерпела возмущение при рассеянии на молекуле остаточного газа, и «истории» отразившегося от твердой поверхности иона различны, изложим их порознь.

## 2. Основные узлы модели «истории» рассеявшегося иона

«История» рассеявшегося на молекуле остаточного газа иона состоит из следующих основных узлов [6]: модель инжекции иона из источника в анализатор масс, модель движения иона внутри анализатора масс и определение координат точки рассеяния, модель взаимодействия ион—молекула и определение новых начальных условий движения, регистрация координат точки прихода на ППЩ. Каждый из перечисленных моментов

«истории» иона зависит от некоторого случайного механизма, и их модели зависят от соответствующих случайных величин, распределения которых должны быть определены из физического и математического анализа данного механизма. Процесс моделирования содержит реализации значений случайных величин и вычисления соответствующих параметров для данного момента «истории» иона.

1) Моделирование начальных условий движения. Пространство начальных условий  $(x, y, z, x', y', z')$  называют фазовым пространством  $\Phi$  источника ионов. Ионно-оптическая система источника определяет некоторое вероятностное распределение  $\varphi(x, y, z, x', y', z')$  на  $\Phi$ . Множество  $E \subset \Phi$ , на котором  $\varphi$  значимо отменно от нуля, называют эмиттансом источника. Если  $x$  — координата, перпендикулярная плоскости щели, то при инжекции  $x=0$ , а  $(y, z, x', y', z')$  легко преобразовать в  $(y, z, \alpha, \beta, v)$ , где  $v$  — модуль вектора скорости;  $\alpha, \beta$  — углы горизонтального и вертикального отклонений. Рассматривая отдельно  $(y, \alpha)$  и  $(z, \beta)$ , можно говорить о горизонтальном и вертикальном эмиттансах и моделировать их независимо [7]. Теория источников иона разработана неполно, и при практических расчетах брались равномерные распределения для  $(y, \alpha)$  и  $(z, \beta)$  и распределение Максвелла для  $v$ . Отметим, что моделирование более сложных распределений  $\varphi(x, y, z, x', y', z')$  не вызывает принципиальных затруднений. Реализованные значения начальных условий позволяют аналитически записать соответствующую траекторию иона.

2) Моделирование координат точки возмущения траектории. Разыгрывается случайная величина  $l$  — длина свободного пробега иона согласно усеченному экспоненциальному распределению:

$$\bar{F}(l) = \frac{F(l)}{F(L)},$$

где

$$F(l) = 1 - \exp\left(-\int_0^l \Sigma(\mathbf{r}(l), U) dl\right); \quad (2)$$

$\mathbf{r}(l) = (x(l), y(l), z(l))$ ;  $U$  — энергия;  $\Sigma(\mathbf{r}(l), U) = p(l)\sigma(U)/kT$ ;  $p$  — давление в элементе  $(l, l+dl)$ ;  $\sigma(U)$  — полное сечение рассеяния;  $T$  — температура;  $k$  — постоянная Больцмана.

Реализованное значение  $l$  «откладывается» вдоль полученной в п. 1 траектории, что и дает координаты точки взаимодействия. В формуле (2)  $L$  — длина номинальной траектории, и деление на  $F(L)$  приводит к тому, что  $p(l < L) = 1$ , т. е. все «истории» содержат рассеяние. Поскольку при используемых в статистических масс-спектрометрах давлениях и обычных длинах траекторий лишь весьма незначительная доля ионов испытывает рассеяние, то использование усеченного распределения приводит к существенной экономии машинного времени. Промоделировав достаточное количество «историй» с рассеянием, следует отдельно промоделировать «истории» без рассеяния (разыгрывать начальные условия и определять координаты пересечения соответствующей траектории с ППЩ). Затем при построении и нормировке гистограммы следует число «историй» без рассеяния умножить на  $1/F(L)$ . Таким образом, окажется оцененной как форма «хвоста», так и его относительная к основному пику интенсивность.

Поскольку  $\Sigma(\mathbf{r}(l), U)$  в (2) зависит от давления на элементе пути  $(l, l+dl)$ , то формула (2) позволяет учитывать расположение откачивающих устройств (различные давления в разных зонах прибора). Полагая для промежутка  $(l', l'')$  — пути в  $i$ -й зоне —  $p_i(l) = 0$ , мы можем исключить влияние рассеяния в  $i$ -й зоне. Наоборот, полагая  $p_j = 0$  для  $j \neq i$ , можно учитывать влияние рассеяния именно в  $i$ -й зоне.

3) Модель взаимодействия ион-молекула и определение новых начальных условий движения

н и я. При фиксированных массе и энергии иона случайный механизм их взаимодействия определяется лишь типом молекулы-мишени, ее массой и энергией, а также взаимным расположением частиц. Если пренебречь тепловой энергией молекулы по сравнению с энергией иона (считая ее покоящейся), при моделировании взаимодействия требуется реализовать значение случайного параметра встречи  $b$  и определить согласно типу молекулы и аппроксимации потенциала полярный угол отклонения от первоначальной траектории (азимутальный угол считается случайной величиной, распределенной равномерно  $[0, 2\pi]$ ).

Плотность распределения  $b$  имеет вид [8]

$$p(b) = \begin{cases} cb, & b_1 < b < b_2, \\ 0, & b \notin [b_1, b_2], \end{cases}$$

где величины  $b_1$  и  $b_2$  определяются из характера взаимодействия и потребностей регистрации [8]. Зависимость  $\theta(b)$  определяется принятым потенциалом взаимодействия и для каждой пары ион—молекула и энергии должна быть вычислена и аналитически аппроксимирована [8]. Реализовав  $b$ , вычислив  $\theta(b)$  и реализовав равномерно  $[0, 2\pi]$  распределенный азимутальный угол отклонения  $\varphi$ , мы можем по обычным формулам вычислить новые начальные условия движения иона [9], после чего требуется вновь использовать аналитические записи траекторий и определить координаты пересечения траектории и ПППЦ.

4) Модель системы регистрации и оценка формы и интенсивности «хвоста» рассеянных ионов. Оценка формы и интенсивности вклада в «хвост» рассеянных ионов проводилась следующим образом. Рассмотрим магнитный секторный анализатор масс.

Пусть исследуется «хвост» пика массы  $M$ . Выбираем шаг гистограммы  $\Delta M$ . Пусть движению ионов массы  $M$  по центральной траектории магнита соответствует напряженность магнитного поля  $H(M)$ . Тогда массе  $M + \Delta M$  соответствует напряженность  $H(M + \Delta M)$ . Производим запись начальных траекторий ионов при этой напряженности. Невозмущенные траектории должны пересечь ПППЦ вне области щели. Однако часть претерпевших возмущение траекторий может попасть в щель. Проводим при  $H(M + \Delta M)$  испытание некоторого достаточно большого числа  $N$  ( $N \approx 10^4 - 10^5$ ) «историй» ионов, претерпевших рассеяние. Пусть ПППЦ в области щели пересекут  $n(M + \Delta M)$  таких возмущенных траекторий. Тогда интенсивность «хвоста» на массе  $M + \Delta M$  по отношению к интенсивности основного пика  $M$  полагаем равной

$$\frac{i(M + \Delta M)}{I(M)} = \frac{n(M + \Delta M)}{N} F(L), \quad (3)$$

где  $F(L)$  определено в п. 2. Поскольку  $i$  зависит от площади приемной щели, то результат удобно нормировать на единицу площади щели.

### 3. Основные моменты модели отражения ионов от твердых препятствий

В качестве твердых препятствий, отражение от которых может приводить к приходу на ПППЦ возмущенных траекторий, рассматривались верхняя и нижняя стенки вакуумной камеры анализатора и кромки коллимирующих диафрагм, причем основную роль играет обычно апертурная диафрагма. Основными моментами при моделировании и расчете влияния рассматриваемого явления на образование «хвостов» пиков являются следующие.

1) Расчет доли ионов пучка, налетающих на данное препятствие. Хотя для количественной оценки вклада

в «хвост» при отражении ионов от твердых препятствий существенную роль играет нейтрализация ионов в процессе их взаимодействия с твердым телом, однако оценка доли ионов пучка, налетающих на данное препятствие, весьма важна, ибо позволяет выяснить относительный вклад его в «хвост» пика. Тем самым можно включать геометрические параметры прибора в процесс его оптимизации по ИЧ.

Расчет доли ионов, налетающих на данное препятствие (стенку камеры, кромки данной щели и т. п.), производится из геометрических соображений с учетом формы препятствия, его местоположения и углового и пространственного распределения траекторий в данном месте. Кроме того, при расчете доли ионов пучка, налетающих на кромки коллимирующих диафрагм, следует учитывать шероховатый характер кромок, который приводит к тому, что разведение щели на некоторую ширину  $\Delta$  от полного смыкания создает эффективную ширину прохода  $\Delta - \mu$ , где  $\mu = E \max \xi(x)$  при  $0 \leq x \leq l$ ;  $l$  — ширина кромки;  $\xi(x)$  — случайный профиль сечения кромки.

Формулы для вычисления доли налетающих ионов  $\Gamma$ , связанной с шероховатой структурой поверхности кромок, и доли  $\gamma$ , связанной с геометрией кромок, приведены в [10]. Такие формулы дают возможность определять влияние геометрии кромок щелей и технологии их обработки на интенсивность и форму вклада в «хвост» пика при отражении ионов от кромок.

2) Модель шероховатой поверхности. Шероховатый характер поверхности оказывает существенное влияние на отражение частиц [11]. При этом необходимо учитывать два масштаба шероховатости: макрошероховатость, образованную при технологической обработке поверхности ( $\sim 10^{-5} - 10^{-3}$  см), и микрошероховатость, создающаяся поликристаллической структурой металла ( $\sim 10^{-6}$  см). Первый тип шероховатости определяет угол падения иона на элементарный плоский участок (площадка встречи), второй тип определяет границу раздела сред. Макрошероховатость моделировалась как изотропное нормальное случайное поле  $z = z(x, y)$  с корреляционной функцией  $K_z(\tau) = \sigma_m^2 \exp(-\alpha^2 \tau^2)$  [12]. При такой аппроксимации  $K_z(\tau)$  тангенс угла между нормалью к элементарной площадке встречи и осью  $z$  распределен нормально со средним «нуль» и дисперсией  $2\alpha^2 \sigma_m^2$ , где  $\alpha$  — шаговый параметр;  $\sigma_m^2$  — высотный параметр шероховатости. После розыгрыша направления нормали производился пересчет траектории в систему координат, связанную с площадкой встречи. Затенение площадки встречи по направлению траектории падающего иона проверялось с помощью построения численной модели случайного процесса, образованного в сечении поля  $z(x, y)$  плоскостью, содержащей ось  $z$  и траекторию иона.

3) Модель взаимодействия иона с твердым телом. Процесс взаимодействия иона с твердым телом моделировался в виде ряда последовательных парных упругих столкновений с атомами твердого тела, расположенными хаотически с заданной плотностью в полупространстве, ограниченном микрошероховатостью. Последняя моделировалась в виде беспорядочного нагромождения частично перекрывающихся многогранников, так что профиль ее сечения в любом направлении будет случайной ломаной. В качестве потенциала взаимодействия, как и в п. 2, брался потенциал Фирсова [13], также моделировался прицельный параметр  $b$  и углы  $\theta(b)$  — полярный и  $\varphi$  — азимутальный ( $\varphi$  распределен равномерно  $[0, 2\pi]$ ) для каждого взаимодействия. Далее, если величина потерь энергии иона оказывалась больше критической, прослеживание его «истории» прекращалось. В противном случае фиксировались  $\theta'$  и  $\varphi'$  при выходе из зоны шероховатости, пересчитывались в  $\theta$  и  $\varphi$ , связанные с глобальной системой, и записывалась траектория иона с новыми начальными условиями.

#### 4. Некоторые результаты расчетов

По алгоритмам, схемы которых описаны выше, были составлены программы на языке FORTRAN-4 и проведены расчеты для нескольких типов масс-спектрометров, таких как секторные магнитные масс-анализаторы, масс-анализаторы с двойной фокусировкой: схемы Э—М (электростатический конденсатор—магнит) и М—Э. Мы приведем здесь лишь некоторые примеры расчетов с кратким анализом результатов.

Расчеты «хвостов» рассеянных ионов проводились для следующих приборов с двойной фокусировкой: МХ1310 и МИ3201 (масс-анализаторы типа Э—М), МИ3304 (масс-анализатор типа М—Э). Траектории ионов записывались с учетом следующих моментов: учитывалось краевое поле электро-

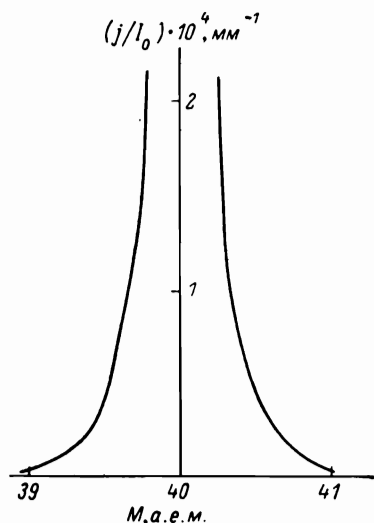


Рис. 1. Сглаженная гистограмма «хвостов», образованных рассеянными на молекулах остаточного газа ионами  $^{40}\text{Ag}^+$  в масс-спектрометре МИ3304 типа М—Э.

$n_0 - 0.026 \times 10.0$ ;  $n_1 - 2.7 \times 10.0$ ;  $n_2 - 1.0 \times 10.0$ ;  $n_3 - 0.2 \times 10.0$ .

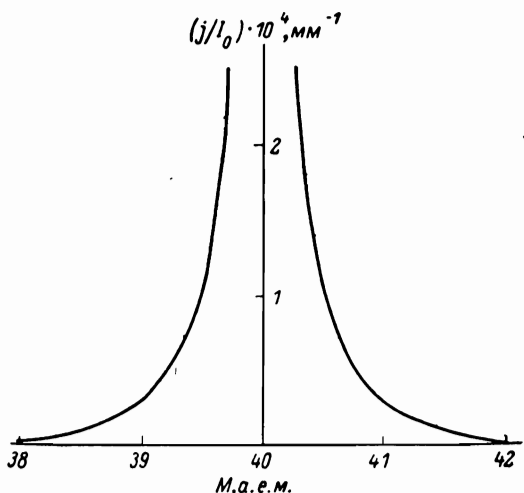


Рис. 2. Сглаженная гистограмма «хвостов», образованных рассеянными на молекулах остаточного газа ионами  $^{40}\text{Ag}^+$  в масс-спектрометре МИ3201 типа Э—М.

$n_0 - 0.036 \times 10.0$ ;  $n_1 - 2.0 \times 10.0$ ;  $n_2 - 0.5 \times 10.0$ ;  $n_3 - 1.0 \times 10.0$ .

статического анализатора, а также краевое поле и круглые границы магнита; уравнения движения в электростатическом анализаторе решались в паракиральном приближении с точностью до членов третьего порядка включительно; траектория движения в однородном магнитном поле моделировалась точно, краевое поле магнита учитывалось с помощью введения эффективных границ.

Сглаженные гистограммы «хвостов» приведены на рис. 1 и 2. На оси ординат отложена величина  $j/I_0$ , где  $j = i/\Delta\Pi_3$ ,  $\Delta\Pi_3$  — ширина приемной щели,  $i$  определено по формуле (3),  $I_0$  — величина нерассеянного тока. Гистограммы нормированы на давление  $p = 10^{-5}$  мм рт. ст. (т. е.  $F(L)$  вычислялось при таком значении  $p$  по формуле (2)). В подписях к рисункам указаны типы ионов, рассеяние которых моделировалось.

Отметим некоторые результаты расчетов.

Наблюдаются значительно более узкие «хвосты» в приборах типа М—Э по сравнению с Э—М. Это связано с тем, что селекция по массам, которую осуществляет блок М, в схеме М—Э происходит уже в первом каскаде и нерассеянный ток не проходит сквозь промежуточную диафрагму. Отметим, что полученный в работе [4] коэффициент  $C$ , характеризующий относительную интенсивность «хвоста» к основному пику, равен 19.6 для



приборов типа М—Э и 19.35 для приборов типа Э—М. Такой результат является следствием неучета межкаскадной коллимации. Рис. 3 показывает как раз сильную зависимость величины «хвостов» от ширины диафрагмы  $\Delta\Pi^2$  в промежуточном фокусе.

Расчеты по моделям, схемы которых приведены в п. 3, вклада отраженных ионов в «хвосты» пиков проводились для ионов  $^{40}\text{Ag}^+$  для секторных магнитных масс-анализаторов с параметрами  $r'_m = l'_m = l''_m = 500$  мм,  $\varphi_m = 90^\circ$ ,  $a' = a'' = 200$  мм, высота камеры 11 мм, ширина 70 мм, а также для ионов  $^{238}\text{U}^+$  для приборов такого же типа с параметрами  $r_m = 200$  мм,  $l'_m = l''_m = 210$  мм,  $\varphi_m = 90^\circ$ ,  $a' = a'' = 135$  м, высота камеры 10 мм.

В первом случае учитывались лишь однократные столкновения, во втором также и многократные (потенциал ионизации  $\text{U}^+$  (6.2 эВ) много меньше, чем  $\text{Ag}$  (15.8 эВ)).

Результаты в обоих случаях не были нормированы абсолютно ввиду отсутствия данных по вероятностям нейтрализации ионов  $\text{Ag}^+$  или  $\text{U}^+$  на поверхности Fe, и их следует использовать лишь для сравнительной оценки влия-

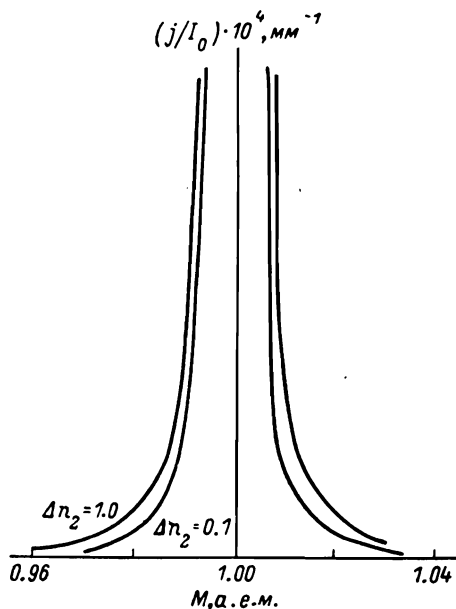


Рис. 3. Сглаженные гистограммы «хвостов», образованных рассеянными на молекулах остаточного газа ионами  $^1\text{H}^+$  в масс-спектрометре МИЗ304, для двух значений ширины диафрагмы в промежуточном фокусе  $\Delta n_2$ .  
 $n_0 = 0.026 \times 10.0$ ;  $n_1 = 2.7 \times 10.0$ ;  $n_2 = \Delta n_2 \times 10.0$ ;  $n_3 = 0.2 \times 10.0$ .

ния шероховатости различного типа. Напомним, что макрошероховатость характеризуется параметром  $\sqrt{2}\alpha\sigma$ , который равен стандартному отклонению углов, задающих ориентацию элементарной площадке встречи. Микрошероховатость в этих расчетах не учитывалась: предполагалось, что поликристаллический рельеф поверхности забивался аморфными пленками.

На рис. 4 [14] представлены сглаженные гистограммы распределения рассеянных на стенках камеры ионов для различных наборов параметров шероховатости. Отметим следующие особенности результатов:

1) резкая асимметрия «хвостов», обусловленная большими потерями энергии; эта асимметрия, а также протяженность «хвоста» в сторону меньших масс возрастают с ростом  $\sqrt{2}\alpha\sigma$ ;

2) при малых значениях  $\sqrt{2}\alpha\sigma$  большой вклад вносится в загрязнение ближних масс, при больших — в загрязнение далеких меньших масс.

В условиях весьма низких давлений ( $p < 10^{-8}$  мм рт. ст.) и когда приняты меры для устранения соударений со стенками камеры анализатора, рассеяние на кромках щелей, пересекаемых пучком, может давать основной вклад в образование «хвостов» масс-спектрометрических пиков. При проведенных расчетах рассматривалось три типа обработки кромок щелей, характеризующихся соответственно тремя наборами параметров шероховатости [12]:

- 1)  $\sigma_s = 0.15$  мкм,  $\alpha = 0.05$  мкм $^{-1}$  — шлифовка и электрополировка;
- 2)  $\sigma_s = 0.1$  мкм,  $\alpha = 0.5$  мкм $^{-1}$  — шлифовка и механическая полировка;
- 3)  $\sigma_s = 0.05$  мкм,  $\alpha = 0.07$  мкм $^{-1}$  — шлифовка, электрополировка и выглаживание.

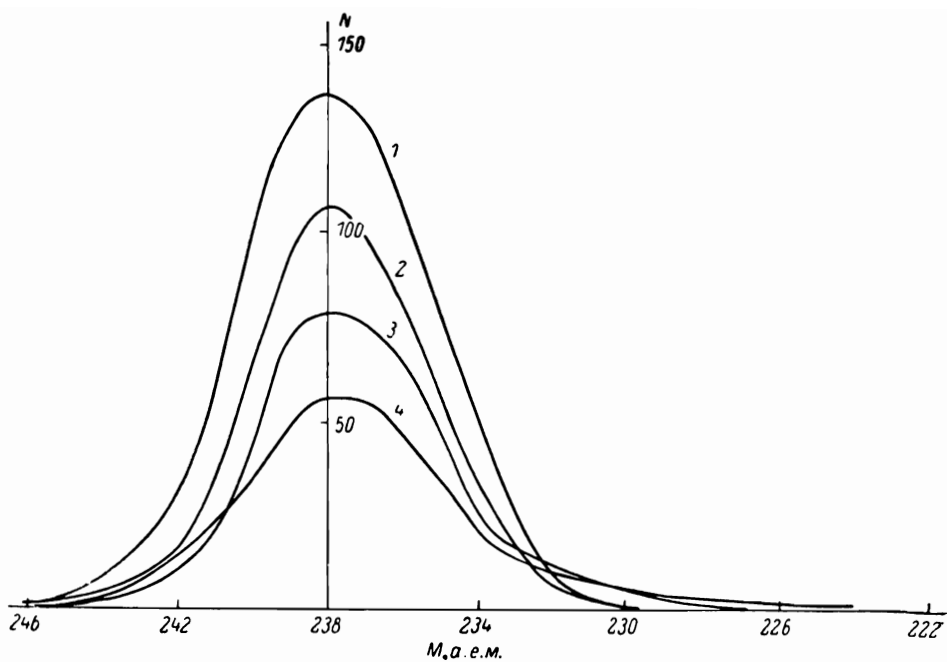


Рис. 4. Сглаженные гистограммы рассеянных в магнитном секторе ионов  $^{40}\text{Ag}$  для различных характеристик шероховатости.

1-4 —  $a_1 = a_2 = \sqrt{2} \alpha \sigma_x$ : 1 — 0.01; 2 — 0.02; 3 — 0.03; 4 — 0.05.

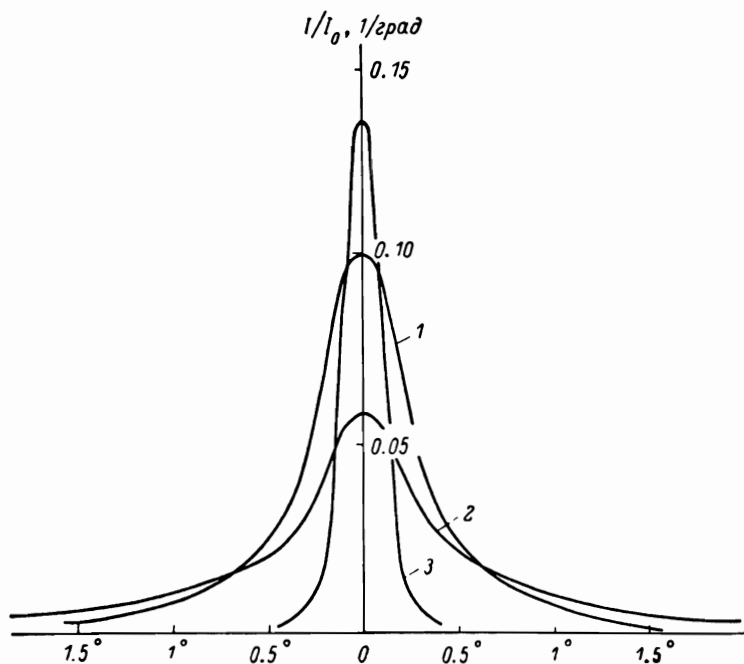


Рис. 5. Сглаженные гистограммы углового распределения ионов, рассеянных на кромках плоскопараллельной диафрагмы, при различных параметрах шероховатости.

$\sigma_x$  (мкм),  $\alpha$  (мкм $^{-1}$ ): 1 — 0.15, 0.05; 2 — 0.1, 0.5; 3 — 0.05, 0.07.

Сглаженные гистограммы углового распределения ионов, рассеянных на кромках плоскопараллельной щели, для этих трех типов обработки представлены на рис. 5[10]. Из рисунка видно, что обработка существенно влияет на величину рассеяния пучка кромками коллимирующей диафрагмы. Наименьшие «хвосты» дает третий тип обработки: в этом случае отмечены самая меньшая доля столкнувшихся с кромками диафрагмы ионов  $\Gamma_3 + \gamma = 8.8 \cdot 10^{-3}$  и минимальное стандартное отклонение углов нормали к элементарной площадке встречи (величины  $\sqrt{2}\alpha\sigma$ ).

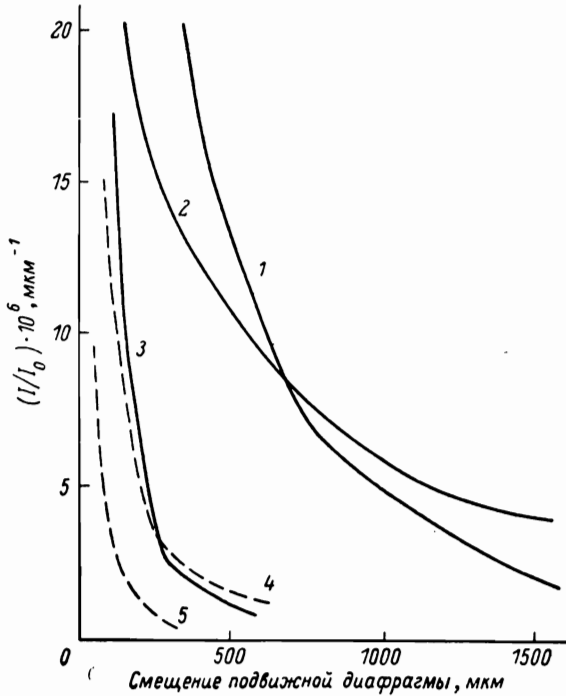


Рис. 6. Расчетные и экспериментальные кривые распределения ионов, рассеянных на кромках щели.

$\sigma_{ш}$  (мкм),  $\alpha$  (мкм<sup>-1</sup>): 1 — 0.15, 0.05; 2 — 0.1, 0.5; 3 — 0.05, 0.07. 1—3 — расчет; 4, 5 — эксперимент.

Хотя для второго набора параметров шероховатости с кромками сталкивается меньше частиц, рассеиваются они сильнее, и поэтому при малых углах выше идет кривая 1, а при больших — 2. Нейтрализация при нормировке кривых не учитывалась.

Для подтверждения существования рассеяния на кромках щелей, а также для сравнения экспериментальных данных с расчетными, которое могло бы дать некоторое представление о коэффициенте нейтрализации (в литературе нет данных о коэффициентах нейтрализации для скользящих потоков ионов средних энергий) и его зависимости от состояния поверхности и энергии ионов, был поставлен эксперимент [10].

Исследуемая щель шириной 45 мкм (кромки щели толщиной 100 мкм обработаны электрополировкой с последующим выглаживанием вольфрамовой путанкой), установленная в вакуумной камере с остаточным давлением  $5 \cdot 10^{-8}$  мм рт. ст., облучалась пучком ионов с энергией 3 кэВ, который создавался источником ионов с выходной щелью шириной 45 мкм, расположенной на расстоянии 42 мм от исследуемой щели (условия эксперимента были близки к расчетным для третьего набора параметров шероховатости). Пучок, прошедший через исследуемую щель, дифференцировался подвижной диафрагмой со щелью 40 мкм и измерялся электронным умножителем. Результаты эксперимента представлены на рис. 6. Было обна-

ружено заметное рассеяние в близких окрестностях пучка, причем оно сильно зависело от степени очистки кромок щели, что видно из сравнения кривых 4 и 5. Кривая 5 показывает рассеяние на предварительно очищенной и прогретой диафрагме, а кривая 4 — на непрогретой диафрагме. Кривые 1—3 представляют результаты расчетов для различных наборов параметров шероховатости (номера наборов параметров и номера кривых на рис. 6 совпадают), причем кривая 3 представляет результаты расчетов рассеяния на кромках щели с геометрическими размерами и параметрами шероховатости, которые соответствуют размерам и характеру обработки кромок экспериментальной щели. Нейтрализация ионов при расчете не учитывалась. Из рис. 6 видно хорошее подобие расчетной кривой и экспериментальной кривой 4. Различие интенсивностей, по-видимому, связано с нейтрализацией. Состояние поверхности, как видно из эксперимента, существенно влияет на величину рассеяния; на щели, не очищенной прогревом, рассеяние пучка заметно сильнее, чем на чистой.

### 5. Фон рассеянных ионов и чувствительность масс-спектрометров к микропримесям

Под чувствительностью масс-спектрометра к микропримесям (ее называют изотопической чувствительностью — ИЧ) понимают способность прибора обнаруживать (с заданной надежностью) и выделять (с заданной точностью) сигнал микропримеси, т. е. слабый полезный сигнал, принимаемый на фоне «хвоста», мощного пика.

Как отмечалось во введении, определение меры ИЧ с помощью отношения  $I_{\text{хв}}(M+\Delta M)/I(M)$  не является корректным. Некорректность здесь связана с тем, что отношение  $k=I(M+\Delta M)/I_{\text{хв}}(M+\Delta M)$  (сигнал/шум) само не определяет надежности обнаружения. Можно показать, что при сохранении соотношения  $k=I(M+\Delta M)/I_{\text{хв}}(M+\Delta M)=1$ , но изменении абсолютного значения  $I_{\text{хв}}(M+\Delta M)$  в  $c$  раз ( $I(M)$  постоянно) обнаруживаемое с той же надежностью относительное количество микропримеси меняется вовсе не в  $c$  раз. Это вытекает из того, что отношение сигнал/шум  $k=I(M+\Delta M)/I_{\text{хв}}(M+\Delta M)$  само не определяет надежности обнаружения.

С другой стороны, кажется вполне естественным при сравнении приборов по ИЧ задавать такие отношения  $A(M+\Delta M)/A(M)$ , при которых микропримесь массы  $M+\Delta M$  обнаруживается с одинаковой заданной надежностью. Только в таком случае можно говорить об объективном сравнении приборов, а значит и об объективной мере ИЧ.

Ввести обоснованную объективную меру ИЧ можно, лишь используя понятия статистической теории решений на основе в определенном смысле оптимальных алгоритмов обнаружения [1, 15]. Очевидно, что алгоритмы обнаружения должны быть связаны с характером принимаемых сигналов. В масс-спектрометрии в зависимости от типа анализа (от интенсивности сигнала) используется либо метод регистрации с интегрированием на  $R$ — $C$ -цепочке, либо метод счета импульсов. В обоих случаях оптимальные алгоритмы сводятся к усреднению сигналов, наблюдаемых при заведомом отсутствии микропримеси и ее предполагаемом наличии, и сравнению средних значений с учетом характера распределения сигналов. Именно, пусть фиксировано время наблюдения  $T$ . Если замеры производятся с интервалом  $\Delta t$ , то это соответствует числу замеров  $n_i=T/\Delta t$ ,  $i=1, 2$ .

Пусть замеры  $x_1, \dots, x_n$ , соответствуют шумовому сигналу на исследуемой массе  $M+\Delta M$  (они могут быть получены как с помощью анализа «чистого» вещества, так и интерполированием по прилегающему интервалу масс), а замеры  $y_1, \dots, y_n$  проведены на исследуемом образце. Если  $EX$  и  $EY$  — математические ожидания случайных величин  $X$  и  $Y$  — шумового и исследуемого сигнала соответственно, то в терминах статистических решений задача обнаружения формируется следующим образом.

Гипотеза  $H_0$ :  $EX = EY$  — нет примеси.

Альтернатива  $H_1$ :  $EX < EY$  — есть примесь.

С помощью некоторого решающего правила (критерия) на основании статистической обработки выборок принимается решение в пользу  $H_0$  или  $H_1$ . При этом, как известно, могут быть совершены ошибки двух родов: отвержение  $H_0$  при ее истинности (ложное обнаружение) и принятие  $H_0$  при истинности  $H_1$  (пропуск обнаружения). Вероятность  $\alpha$  ошибки первого рода называют размером (или уровнем) критерия. Если вероятность ошибки второго рода обозначить  $1 - \beta$ , то величину  $\beta$  (вероятность правильного обнаружения) называют мощностью критерия. Так как исследователь при фиксированном числе замеров в выборках не может управлять одновременно величинами  $\alpha$  и  $\beta$ , то качество критерия определяется его мощностью при фиксированном уровне. Для системы регистрации сигнала, включающей умножитель и усилитель, можно показать, что выходной сигнал имеет близкое к нормальному распределение, и вычислить его параметры в зависимости от характеристик системы [1]. При этом задача обнаружения сводится к проблеме Беренса—Фишера. Используемый в [1] подход к ее решению развит в работах Уэлша [16, 17] и основан на критерии  $t = (\bar{y} - \bar{x}) / (s_x^2/n_1 + s_y^2/n_2)$ , где  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $s_x^2$ ,  $s_y^2$  — выборочные средние и дисперсии сигналов  $X$  и  $Y$ ;  $n_1$  и  $n_2$  — количество замеров

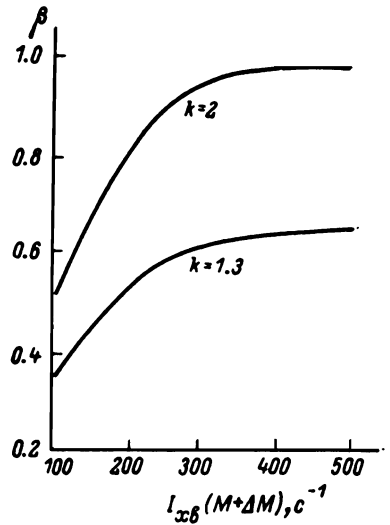


Рис. 7. Зависимость мощности от интенсивности шума при данном соотношении сигнал/шум ( $k$ ).

в выборках из  $X$  и  $Y$  соответственно. Критерий  $t$ , как показано в [16, 17], имеет распределение Стьюдента с числом степеней свободы  $f$ , являющимся некоторой функцией от выборочных моментов обеих выборок.

По заданной вероятности пропуска обнаружения  $\alpha$  по таблицам распределения Стьюдента с  $f$  степенями свободы определяем пороговое  $t_\alpha$ , и если значение  $t$  (вычисленное по замерам  $x_1, \dots, x_{n_1}; y_1, \dots, y_{n_2}$ ) его превосходит, то принимается  $H_1$ , в противном случае —  $H_0$ . При этом мощность (вероятность правильного обнаружения) определяется соотношением

$$\beta = p(t > t_\alpha / H_1). \quad (4)$$

Правая часть (4) зависит от так называемого параметра нецентральности

$$\delta = \frac{\Pi}{\sqrt{(\sigma_m^2/n_1) + (\sigma_{\Sigma.m}^2/n_2)}}, \quad \Pi = EY - EX,$$

где  $\sigma_m^2 = DX$  — дисперсия шума;  $\sigma_{\Sigma.m}^2 = DY$  — дисперсия суммарного сигнала микропримеси и шума. Пару  $(\alpha, \beta)$  будем называть надежностью обнаружения. Рис. 7 изображает зависимость мощности  $\beta$  (при фиксированном  $\alpha$ ) от  $I_{x\delta}(M + \Delta M)$  при постоянном соотношении  $k = I(M + \Delta M) / I_{x\delta}(M + \Delta M)$ .

В случае когда регистрация сигнала производится с помощью счета импульсов (при малой интенсивности потока ионов  $\lambda < 10^6 \text{ c}^{-1}$ ), статистическая формулировка задачи остается той же: сравниваются средние значения интенсивности заведомо шумового и исследуемого сигналов, имеющих пуассоновские распределения. В принятых обозначениях:  $H_0$ :  $\lambda_1 = \lambda_0$  — примеси нет;  $H_1$ :  $\lambda_1 > \lambda_0$  — примесь есть.  $\lambda_0$  соответствует интенсивности

«хвоста» на исследуемой массе:  $I_{\text{хв}}(M + \Delta M)$ ;  $\lambda_1$  соответствует интенсивности исследуемого сигнала на массе  $M + \Delta M$ :  $I(M + \Delta M)$ .

Соответствующие критерии обнаружения и расчет надежности обнаружения для различных соотношений  $\lambda_0$  и  $\lambda_1$  можно найти в [15].

Итак, для обоих методов регистрации, применяемых в масс-спектрометрии, мера ИЧ прибора может быть задана следующим образом: задается отношение  $A(M + \Delta M)/A(M)$ , при котором микропримесь массы  $M + \Delta M$  обнаруживается с заданной надежностью ( $\alpha$ ,  $\beta$ ). Используемые критерии обнаружения определяют при этом соответствующие значения  $I_{\text{хв}}(M + \Delta M)$  и  $I_{\text{хв}}(M + \Delta M)/I(M)$ , которые, таким образом, хотя и определяют ИЧ прибора, но меру ее задают лишь косвенно.

### Выводы

1. Предложен и разработан в деталях метод статистической имитации для расчета формы и интенсивности «хвостов» пиков статистических масс-спектрометров.

2. Разработанный расчетный метод позволяет учитывать вклад в образование «хвостов» пиков эффектов рассеяния ионов на молекулах остаточного газа, отражения ионов от стенок вакуумных камер и других твердых препятствий, например кромок коллимирующих щелей, порознь.

3. При расчете влияния рассеяния на молекулах остаточного газа метод позволяет учитывать разброс начальных параметров движения ионов, расположение откачивающих устройств (различные давления в зонах), тип молекул остаточного газа, потери ионом энергии при взаимодействии, конструктивную и геометрическую структуру прибора.

4. При расчете влияния отражения от твердых поверхностей метод позволяет учитывать тип и качество технологической обработки поверхностей (свойства структуры шероховатости), геометрию камеры анализатора, места расположений, размеры и форму кромок коллимирующих щелей.

5. Рассмотрена проблема обоснованной меры ИЧ масс-спектрометров, предложен подход, использующий теорию статистических решений и дающий возможность задавать или определять объективную меру ИЧ приборов.

6. Объективная мера ИЧ и возможность вычислять форму и интенсивность «хвостов» пиков в зависимости от конструктивных, геометрических и технологических параметров позволяют включать эти параметры в процесс оптимизации масс-спектрометров по признаку изотопической чувствительности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров М. Л., Коновалова Н. А., Плисс Н. С., Атомн. энергия, 1976, т. 41, № 2, с. 128.
2. Menat M., Can. J. Phys., 1964, v. 42, p. 164.
3. Joanovicin D., Can. J. Phys., 1970, v. 48, p. 1735.
4. Joanovicin D., Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1973, v. 12, p. 2.
5. Мажьрин Б. А., ПТЭ, 1966, № 4, с. 126.
6. Александров М. Л., Галль Л. Н., Плисс Н. С., ЖТФ, 1974, т. 44, с. 1302.
7. Бенфорд А. Транспортировка пучков заряженных частиц. М., 1969.
8. Александров М. Л., Плисс Н. С., Щербаков А. П., ЖТФ, 1974, т. 44, с. 632.
9. Отчет по научно-исследовательской работе 0101НИР «Расчетные и экспериментальные исследования новых ионных и электронных оптических систем». Номер государственной регистрации 79060710. НТО АН СССР, Л.
10. Александров М. Л., Галль Л. Н., Плисс Н. С., Щербаков А. П., ЖТФ, 1978, т. 48, с. 1026.
11. Александров М. Л., Плисс Н. С., Щербаков А. П., ЖТФ, 1977, т. 47, с. 189.
12. Витенберг Ю. Р., Плисс Н. С., Тр. ВНИИАШ, 1968, вып. 8, с. 113.
13. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 696.
14. Галль Р. Н., Плисс Н. С., Соколов Б. Н., Щербаков А. П., Научные приборы, 1979, т. 21, с. 33.
15. Александров М. Л., Кобрин М. С., Плисс Н. С., Атомн. энергия, 1978, т. 44, № 2, с. 169.
16. Welch B. L., Biometrika, 1938, v. 29, p. 350.
17. Welch B. L., Biometrika, 1974, v. 29, p. 28.