

УДК 621.384.8

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ НОВОГО ПРИНЦИПА ДИНАМИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© Л.Н.Галль, Ю.К.Голиков, З.З.Латыпов, Н.А.Тимченко

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург.

Поступила в редакцию 25 июня 1998г.

В работе приведены результаты аналитических исследований, показывающих возможность создания динамического масс-анализатора нового типа, совместимого с энергоанализатором. Принцип работы масс-анализатора основан на совместном функционировании ионного источника-преобразователя, преобразующего разности масс ионов монохроматического по энергии пучка в разности их конечных энергий, и анализатора заряженных частиц по энергии. Проведенные расчеты варианта такого масс-анализатора и математическое моделирование его работы позволили получить следующие характеристики: рабочий диапазон масс 1–1000 а.е.м., относительная разрешающая способность ~ 1000 при габаритных размерах не более 400мм, естественная совместимость в одном устройстве методов масс-спектрометрии и методов анализа заряженных частиц по энергии для решения различных исследовательских и прикладных задач.

В работе приведены результаты аналитических исследований, показывающих возможность создания динамического масс-анализатора нового типа, совместимого с энергоанализатором. Принцип работы масс-анализатора основан на совместном функционировании ионного источника, преобразующего разности масс ионов монохроматического по энергии пучка в разности их конечных энергий, и анализатора заряженных частиц по энергии. Проведены численные расчеты варианта такого масс-анализатора с характеристиками: диапазон масс 1–1000 а.е.м., относительная разрешающая способность ~ 1000, естественная совместимость в одном устройстве методов масс-спектрометрии и методов анализа заряженных частиц по энергии для решения различных исследовательских и прикладных задач.

1. В масс-спектрометрических устройствах с разрешающей способностью до 1000 чаще всего используются динамические масс-анализаторы: квадрупольные, времяпролетные, радиочастотные и т.д. (см., например, [1], [2], [3]). Динамические масс-спектрометры обладают рядом отличительных характеристик по сравнению с магнитными приборами высокой разрешающей способности, что делает их использование во многих исследовательских и особенно прикладных областях незаменимыми. Ценными являются, например, такие характеристики как:

- высокая скорость развертки масс-спектра, позволяющая исследования быстротекающих химических реакций и контроль технологических процессов;
- малая инерционность, упрощающая управление от ЭВМ;
- возможность сочетания с другими аналитическими методами и установками, позволяющая рез-

ко увеличить информативность и надежность результатов исследования веществ и материалов с помощью таких комбинированных приборов;

- относительная простота конструкции, облегчающая изготовление, настройку и эксплуатацию устройства.

Поэтому, несмотря на то, что динамическая масс-спектрометрия широко осваивается в настоящее время, дальнейшее улучшение ее физико-технических характеристик и исследование принципиально новых направлений ее развития остаются актуальными.

2. В настоящей работе приведены результаты исследований по созданию динамического масс-анализатора нового типа. В основе его работы лежит преобразование моноэнергетического потока ионов, распределенного по массам, в энергетически диспергированный поток с помощью специальных ионных источников, содержащих на выходе систему электродов, питаемых электрическим напряжением в виде последовательности коротких прямоугольных импульсов. Окончательное пространственное разделение ионов осуществляется в статическом энергоанализаторе, соединенном с данным источником-преобразователем, например, в цилиндрическом зеркале, сферическом дефлекторе и т.п. В данной работе используется наиболее совершенная схема осесимметричного светосильного энергоанализатора [4, 5] с потенциалом

$$\Phi = \Phi_0 \left(\ln \frac{R}{l} - \frac{R^2}{2l^2} + \frac{Z^2}{l^2} \right),$$

$$\Phi_0 = (\Phi_2 - \Phi_1) / (C_2 - C_1), \quad (1)$$

где: C_1, C_2 — номера крайних эквипотенциалей, соответствующих положениям электродов анализатора; Φ_1, Φ_2 — потенциалы в Вольтах на поле-

образующих электродах; Φ_0 — характерная величина потенциала (в Вольтах); l — характерная длина электростатической системы (в нашем случае равна 0,2м), выбранная как линейный масштаб; R, Z — цилиндрические координаты в метрах. Выбор характерных величин системы как масштабов физических параметров позволяет перейти к безразмерной математической модели, что упрощает анализ динамики движения частиц в электростатическом поле системы.

Уравнения меридианального движения в этом поле

$$M \frac{d^2 R}{dt^2} = q\Phi_0 \left(-\frac{1}{R} + R\right), \quad M \frac{d^2 Z}{dt^2} = -2q\Phi_0 Z, \quad (2)$$

где первое не интегрируется в элементарных функциях.

Выбор этого поля определялся высоким энергетическим разрешением (0,1% и выше), а также имеющейся перспективой конструктивного содействия в одном устройстве двух методов исследования поверхностей твердых тел: электронной спектроскопии и масс-спектрометрии.

3. Рассмотрим ударный механизм преобразования энергии ионов. Пусть на частицу с массой M , двигающуюся в направлении x , в течение короткого промежутка времени Δt действует сила F . Изменение кинетической энергии ΔE частицы при этом можно найти с помощью решения уравнения ее движения

$$M\ddot{x} = A / \Delta t, \quad (3)$$

где: A — изменение импульса частицы, Δt — длительность импульса действующей силы $F = A / \Delta t$, \ddot{x} — вторая производная x по времени t . Можно показать, что при начальных условиях $x = x_0$, $\dot{x} = \dot{x}_0$ при $t = t_0$ конечная кинетическая энергия частицы будет

$$E = E_0 + A \sqrt{2E_0 / M} + A^2 / 2M = E_0 + \Delta E, \quad (4)$$

где E_0 — начальная кинетическая энергия, ΔE — изменение энергии. Из (4) видно, что конечная энергия частицы зависит от массы, поэтому если на монохроматический по энергии пучок смеси ионов действует короткий импульс силы, то ионы в пучке приобретают энергию в соответствии со своей массой. Появляется, таким образом, возможность связать изменения конечной энергии частиц при переходе от иона к иону с изменением масс рассматриваемых ионов (преобразование $dM \rightarrow dE$)

$$dE \cong KdM \cong \left(\frac{A\sqrt{E_0}}{\sqrt{2M^3}} + \frac{A^2}{2M^2} \right) dM \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что коэффициент преобразования $|K|$ максимален при ускоряющем ударе $A > 0$, он растет с увеличением A и падает с ростом M .

Ударный механизм воздействия на ионы можно

создать в ионном источнике, когда ионы, ускоренные постоянным потенциалом U_0 , пропускаются через межэлектродное пространство, например, плоского конденсатора, к электродам которого приложена разность потенциалов в виде импульса напряжения $V(t)$. Здесь $V(t)$ периодическая последовательность прямоугольных импульсов напряжения с амплитудой V (в Вольтах), длительностью Δt (в секундах), поступающих с частотой ν (в 1/с). При расчетах удобно было пользоваться амплитудой в безразмерном виде

$$\gamma = V / \Phi_0 \quad (6)$$

Ионный источник, в котором происходит «разделение» ионов по массам, представляет собой преобразователь величины ΔM в ΔE ($\Delta M \rightarrow \Delta E$). Стыковка этого источника с энергоанализатором дает возможность пространственного разделения ионов и получения энергетического спектра частиц, однозначно связанного со спектром масс.

4. С точки зрения согласования углового акцептанса выбранного энергоанализатора с эмиттансом ионного источника выгодным в данном случае является применение центрально симметричного типа источника-преобразователя. С целью выяснения достижимых характеристик рассматриваемого типа масс-анализатора проведено математическое моделирование движения ионов в системе ионный источник — энергоанализатор. На рис.1 приведена схема расположения электродов масс-анализатора: 1 и 2 — внутренний и соответственно внешний электроды энергоанализатора; R_1, R_2, R_3 — электроды ионного источника; z_0 — эмиттер

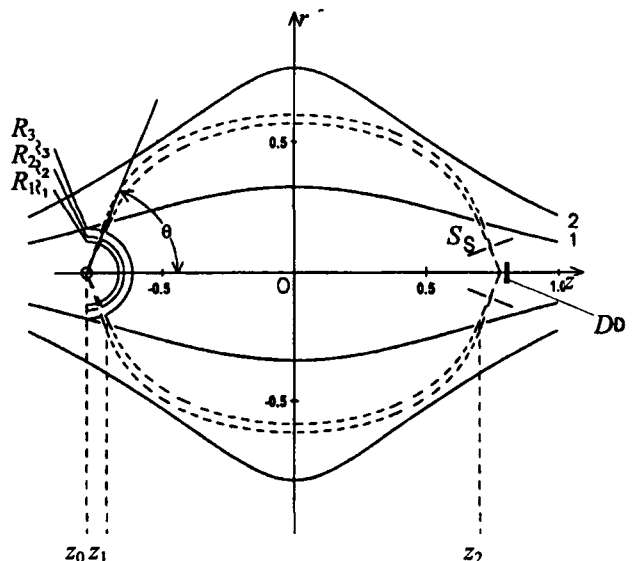


Рис. 1. Схема электродов масс-анализатора. 1 и 2 — электроды энергоанализатора; z_1 и z_2 — координаты центров входной и выходной щелей для ионного пучка; R_1, R_2, R_3 — электроды ионного источника; z_0 — эмиттер источника; S — коллекторная щель; D — коллектор ионов.

источника; S — коллекторная (кольцевая) щель; D — коллектор ионов. (На рисунках в дальнейшем цилиндрические координаты R и Z отложены в безразмерных единицах $r = R/l$ и $z = Z/l$). Ось Oz является осью симметрии анализатора и источника. Электроды 1 и 2 — это поверхности, образованные при вращении кривых 1 и 2 вокруг оси Oz , и соответствующие эквипотенциалам C_1 и C_2 . В настоящей работе механизм образования ионов не рассматривался. При расчетах принималось, что ионы испускаются из объема ("эмиттера"), представляющего собой диск радиусом $r_0 = 0,005$, толщиной $\Delta z = 0,0025$, ось которой совпадает с осью Oz . Центр диска имеет координату z_0 . Ионы испускаются из эмиттера под углами $\Theta_1 < \Theta < \Theta_2$. Электроды источника выбраны сферическими. В этом случае эмиттанс ионного пучка и угловой аксептанс анализатора наиболее близки друг к другу, что обеспечивает наилучшее согласование пучка. Электроды $R_1, R_3, 1$ заземлены; эмиттер z_0 находится под потенциалом $+U_0$; на электрод R_2 подано импульсное напряжение $+V(t)$; электрод 2 находится под потенциалом Φ_0 . Ионы, ускоренные между электродами z_0 и R_1 , попадают в зазор сферического конденсатора R_2 и R_3 , в котором на них действует импульс силы, сообщающий ионам добавочную энергию.

Численно решались уравнения движения частиц в ионном источнике, в поле энергоанализатора, в пространстве, свободном от поля после прохождения ионами выходной щели при z_2 . Вычисления проводились с вариацией всех величин, влияющих на движение частиц: $z_0, r_0, U_0, V, \Delta t, \nu, L = R_3 - R_2$ — величина зазора сферического конденсатора, $\Theta_1, \Theta_2, C_1, C_2, \Phi_0, z_2$.

В численных экспериментах с монохроматическими пучками ионов были выбраны исходные параметры энергоанализатора и источника, которые уточнялись в ходе численных экспериментов с учетом особенностей решаемой проблемы: $C_1 = 0,33, C_2 = 0,95, z_0 = -0,78, r_0 = 0,005, R_3 = 0,15 \cdot l, \Theta_1 = 66^\circ, \Theta_2 = 71^\circ, z_2 = 0,75, V = 0, W = 1,11$. При указанных параметрах пучок заряженных частиц с полной энергией $W = 1,11$ (в безразмерных единицах $W = U_0/\Phi_0$) проходит через щель z_2 и фокусируется вблизи оси Oz ($r = 0,055, z = 0,73$).

Целью численных экспериментов было:

а) Нахождение параметров ионного источника, обеспечивающих максимальный коэффициент трансформации в соответствии с (5), и минимальный разброс по энергии частиц одной и той же массы.

б) Нахождение условий работы энергоанализатора, обеспечивающих максимально достижимую дисперсию системы по массе.

в) Нахождение положений и ширин выходной щели z_2 и коллекторной щели S , обеспечивающих выделение пучка ионов выбранной массы и оптимальную разрешающую способность по массам.

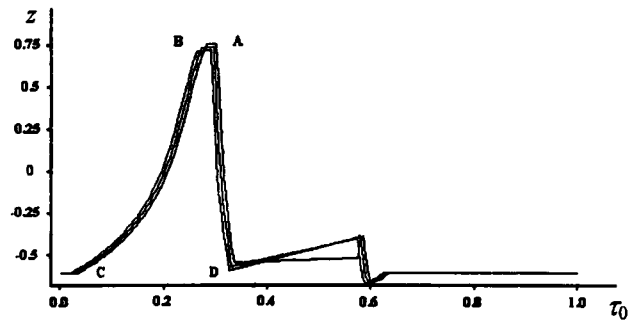


Рис. 2. График W функции $z(\tau_0)$ для масс 299, 300, 301.

5. Качество работы ионного источника-преобразователя существенно зависит от начального энергетического разброса рождающихся ионов, влияние которого в значительной мере можно подавить ускорением ионов, но в еще большей степени — от разброса энергии в процессе ударной передачи импульса в различных частях неоднородного поля (δE). При обеспечении большого коэффициента преобразования (5) и малой величины δE можно надеяться получить большие дисперсии по массе, удовлетворительную фокусировку ионов по углам, т.е. максимально возможное разрешение по массе в системе источник-энергоанализатор.

Показателями величин ΔE и δE является функция $z(\tau_0)$, где z — координата точки пересечения траектории ионов с поверхностью электрода 1, τ_0 — начальная фаза или время прихода ионов в зазор конденсатора ($R_3 - R_2$) с пульсирующим полем в единицах периода повторения импульсов напряжения ($\tau_0 = t \cdot \nu$).

На рис. 2 приведены в качестве примера графики $z(\tau_0)$ для масс 299, 300, 301. Горизонтальная часть графика ниже $z = 0$ относится к ионам, попавшим в анализатор при значении амплитуды импульсов $\gamma = 0$, часть, расположенная ниже — к ионам, заторможенным пульсирующим полем в межэлектродном пространстве ($R_2 - R_1$). Существенной частью для масс — анализа является часть кривой в виде пика ABCD с крутыми фронтами, поднимающейся в область положительных z и соответствующая ионам, ускоренным импульсным полем. Высота пика пропорциональна добавочной энергии, полученной ионами, т.е.:

$$z(A) - z(C) \sim \Delta E(M). \quad (7)$$

Наклон вершины AB, а также разность координат точек A и B пропорциональны энергетическому разбросу ионов с массой M

$$z(A) - z(B) \sim \delta E(M). \quad (8)$$

Эта величина определяет разрешение по массе и не должна превышать ширины выходной щели z_2 . Разность координат

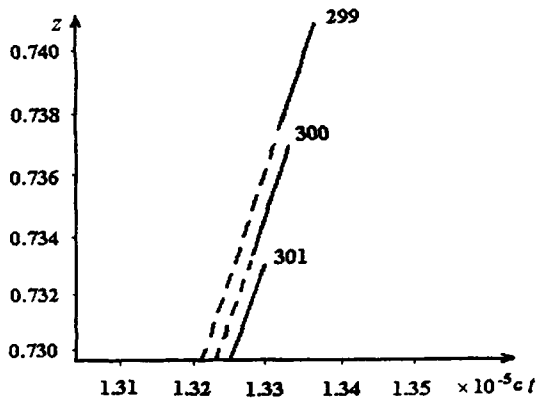


Рис. 3. Графики функции $z(t)$, полученные при тех же условиях, что и графики на Рис. 2.

$$\tau_0(A) - \tau_0(B) \sim \Delta \tau_0 \quad (9)$$

определяет полезно используемую часть ионного тока. Она позволяет определить пропускание Y масс-анализатора. По проведенным оценкам эта величина составляет $Y = 0,03$ и может быть существенно увеличена путем увеличения v и некоторого увеличения величины ΔE .

Таким образом функция $z(\tau_0)$ в оптимальном случае должна иметь минимальное значение $\delta E(M)$ и максимальные значения $\Delta E(M)$ и $\Delta \tau_0$. Эти характеристики подбираются с использованием данных численного эксперимента по зависимости $z(\tau_0)$ от величин v , Δt , γ , L , z_0 .

Существенным условием выполнения соотношения (4) является малость длительности импульса действующей силы. В физических экспериментальных условиях это означает, что длительность импульса Δt должна быть меньше времени пролета области, где на частицу действует выталкивающая сила

$$\Delta t < 0,7197 \cdot 10^{-4} L \cdot \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{U_0} + 0,5\sqrt{V}}, \quad (10)$$

где L — в метрах, M — масса иона в атомных единицах, U_0 и V — в Вольтах. При нарушении условия (10) механизм (4) не действует, дисперсия по массе исчезает.

Естественно ожидать, что чем больше ΔE , тем больше дисперсия по массе. Результаты численного эксперимента подтверждают это. Поэтому исходные параметры при вычислениях были выбраны такими, чтобы вклад начальной энергии ионов $W_0 = U_0/\Phi_0$ в полную энергию, приводящую ионы на выходную щель z_2 ,

$$W = W_0 + W_1, \quad (11)$$

где $W_1 = \Delta E/\Phi_0$ — добавочная энергия в безразмерных единицах, был мал. Таким образом, при

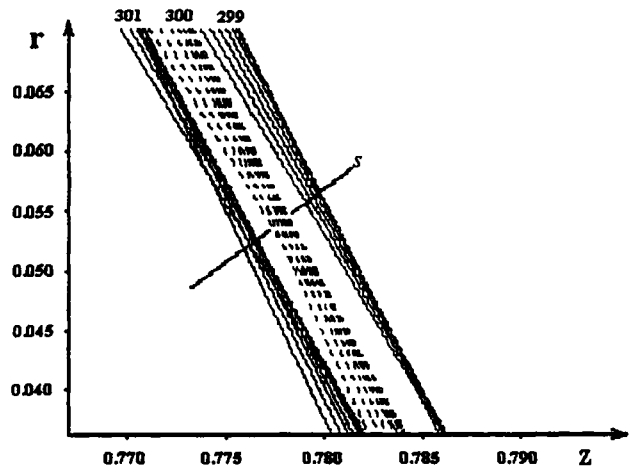


Рис. 4. Траектории ионов с массами 299, 300 и 301 после выходной щели z_2 , S — коллекторная щель.

выбранном значении $z_2 = 0,75$ величина $W = 1,11 = \text{Const}$ и изменение дисперсии возможно лишь при изменении относительного вклада W_1 в полную энергию. В ходе моделирования работы масс-анализатора как оптимальное найдено соотношение $W_0 \leq 0,2$. (В промежутках между импульсами добавочная энергия, получаемая ионами равна нулю, полная энергия ионов — меньше значения $W = 1,11$, поэтому ионы не достигают выходной щели z_2).

Кроме функции $z(\tau_0)$, вычислялись зависимости $z(t_2)$ координаты точки прихода ионов на поверхность электрода 1 от времени пролета ионов до этих точек для трех значений соседних масс. При этом ионы центральной массы из трех выбранных приводились на щель z_2 путем подбора амплитуды V . Эти вычисления проводились для участков начальных фаз, соответствующих вершинам функций $z(\tau_0)$.

На рис. 3 в качестве примера приведены результаты вычислений для ионов с массами 299, 300, 301 при следующих значениях параметров: $\gamma = 1,084$, $\Delta t = 1/7,5 v$, $v = 2 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, $W_0 = 0,2$, $\Theta = 68,5^\circ$, $z_0 = 0,78$, $L = 0,07 R_3$. На основе этих результатов можно оценить величину дисперсии по массе на поверхности щели z_2 с целью оптимального выбора параметров.

В разделе 4. отмечалось, что при выбранных параметрах энергоанализатора монохроматические пучки заряженных частиц проходят через выходную щель и фокусируются ниже электрода 1. Поэтому большое значение для пропускания и чувствительности масс-анализатора имеет правильный выбор ширины щели z_2 . Поскольку диапазон углов Θ выбран, то ширина щели z_2 определяется координатами $z_4 = 0,7261$ и $z_3 = 0,7399$ прихода крайних лучей выбранного диапазона на поверхность электрода 1. С учетом этого вычисля-

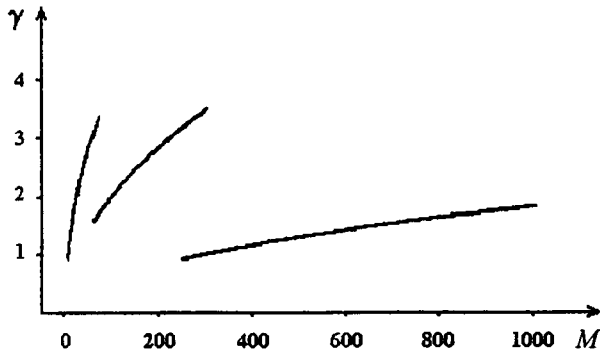


Рис. 5. Зависимость параметра развертки γ от массы ионов M , полученная при условиях: $5 \leq M \leq 70$, $\Delta t = 1/50 v$, $v = 2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $U_0 = 500 \text{ В}$, $\Phi_0 = 2500 \text{ В}$, $z_0 = 0,78$, $r_0 = 0,005$, $L = 0,007 R_3$; для $60 \leq M \leq 300$, $\Delta t = 1/25 v$, для $250 \leq M \leq 1000$ $\Delta t = 1/7,5 v$.

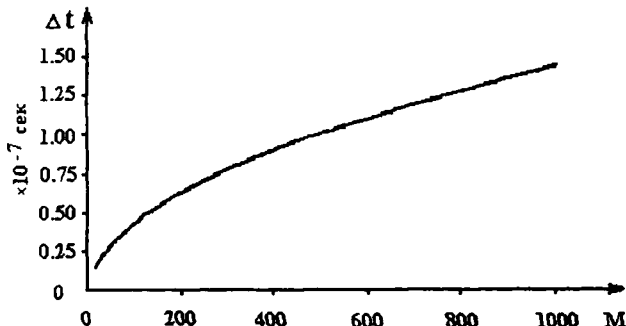


Рис. 6. Зависимость параметра развертки Δt от массы M .

лись траектории ионов в заданном угловом диапазоне для трех соседних масс, причем средний луч центральной массы пропускаться через середину щели z_2 . Эти вычисления позволяют оценить степень фокусировки измеряемого пика массы, дисперсию на плоскости коллекторной щели, разрешающую способность по массе, положение и ширину коллекторной щели.

На рис. 4 приведены результаты вычислений траекторий ионов с массами 299, 300, 301 после щели z_2 при условиях, при которых получены данные рис. 3. Разрешающая способность, вычисленная по формуле:

$$R = (M_1 + M_2) L_0 / (M_1 - M_2) (L_1 + L_2),$$

где: M_1, M_2 — массовые числа, L_0 — расстояние между осями симметрии линий (пиков), L_1 и L_2 — ширины линий на заданном уровне $h = 50\%$ их высоты от основания, составляет величину не менее, чем 1000. Коллекторная щель устанавливается нормально к оси пучка измеряемой линии ионов с центром в фокусе и шириной $\Delta S = 0,0015$ (0,3 мм).

Развертка масс-спектра в рабочем диапазоне масс 1–1000 может производиться путем изменения амплитуды γ импульсов напряжения в ионном источнике. На рис. 5 приведена вычисленная зависимость γ от M при выбранных параметрах масс-анализатора: $v = 2 \cdot 10^6 \text{ Гц}$, $U_0 = 500 \text{ В}$, $\Phi_0 = 2500$, $z_0 = -0,78$, $r_0 = 0,005$, $L = 0,07 R_3$, $\Delta t = 1/50 v$ (для $5 < M < 70$), $\Delta t = 1/25 v$ (для $60 < M < 300$), $\Delta t = 1/7,5 v$ (для $250 < M < 1000$). Эти кривые аппроксимируются полиномами:

$$\gamma = 0.5739 + 0,08066M - 0,9943 \cdot 10^{-3} M^2 + 0,5886 \cdot 10^{-5} M^3$$

для $5 < M < 70$,

$$\gamma = 0,7924 + 0,01501M - 0,3007 \cdot 10^{-4} M^2 + 0,33096 \cdot 10^{-7} M^3$$

для $60 < M < 300$,

$$\gamma = 0,4431 + 0,2270 \cdot 10^{-2} M - 0,1363 \cdot 10^{-5} M^2 + 0,4579 \cdot 10^{-9} M^3$$

для $250 < M < 1000$.

Диапазон масс-спектра здесь разбит на три части, чтобы избежать слишком больших значений γ .

Развертку масс-спектра можно производить также изменением длительности Δt импульсов при фиксированном значении их амплитуды γ . На рис. 6 приведена вычисленная кривая зависимости Δt от M при параметрах масс-анализатора $\gamma = 1$ ($V = 2500 \text{ В}$), $v = 1 \cdot 10^6 / \text{с}$. Эта кривая аппроксимируется полиномом

$$\Delta t = -0,001677 + 0,009023 \cdot M^{1/2} + 0,13456 \cdot 10^{-5} \cdot M$$

Развертка масс-спектра по Δt представляется предпочтительной по двум причинам. Во-первых, существенно упрощается проблема разработки генератора прямоугольных импульсов из-за относительно малых значений амплитуды импульсов ($\gamma \leq 1$, $V \leq 2500 \text{ В}$). При развертке по γ амплитуды достигают значений $\gamma = 4$ или $V = 10000 \text{ В}$ (см. рис. 5). Во-вторых, при фиксированных значениях γ условия работы источника-преобразователя остаются постоянными, что обеспечивает большую точность измерений в различных участках спектра.

6. В результате вычислительных экспериментов были определены оптимальные параметры ионного источника-преобразователя:

- диапазон частоты повторения прямоугольных импульсов $v = (5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6) \text{ с}^{-1}$,
- диапазон амплитуд импульсов $V = (500 - 2000) \text{ В}$,
- диапазон длительности импульсов $\Delta t = (2 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}) \text{ с}$.

Проведенное исследование показывает, что при габаритах масс-анализатора, не превосходящих по величине 400 мм, могут быть достигнуты следующие параметры: рабочий диапазон масс 1–1000 а.е.м.; относительная разрешающая способность ~1000.

Разрешение может быть существенно увеличено за счет усовершенствования конструкции источника-преобразователя, приводящего к уменьшению степени неоднородности электрического поля в пространстве преобразования энергии потока ионов и уменьшению разброса δE по энергии ионов данной массы. Этого можно добиться, например, в источнике-преобразователе сферической симметрии путем установки дополнительного электрода между электродами R_2 и R_3 с величиной радиуса $R = (R_2 + R_3)/2$ и подачей на него импульсов напряжения величиной $V/2$. Тогда неоднородность электрического поля между R_2 и R_3 существенно уменьшится. Дальнейшее улучшение качества источника-преобразователя достигается путем установки на выходе преобразователя электрода с потенциалом, задерживающим ионы с полной энергией меньшей максимальной.

Масс-анализатор допускает возможность использования его как энергоанализатора и совмещения в одном устройстве методов исследований электронной спектроскопии и масс-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hoglung A., Kosengren L.* //Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Processes. 1984. V. 60. P.173.
2. *Verentchikov A.N., Werner Ens, and Keneth G. Standing.* // Analytical Chemistry. 1994. V. 66. P.126–133.
3. *Bennett W.H. J.* //Appl. Phys. 1950. V. 21. P.143.
4. *Siegbahn K., Kholine N., Golikov G.* //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (Section A) 1997. V. 384. P. 563–574.
5. *Голиков Ю.К., Уткин К.Г., Холин Н.А., Чепарухин В.В.* Дисперсионные и фокусирующие свойства электростатических квазиконических полей. 1987. Л.: НТО, Институт аналитического приборостроения АН СССР. 30 с.

ON THE FEASIBILITY OF REALIZATION OF A NEW PRINCIPLE OF DYNAMIC MASS SPECTROMETRY

L.N.Gall, Yu.K.Golikov, Z.Z.Latypov, N.A.Timchenko

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper presents the results of analytical investigations demonstrating the feasibility of a new type dynamic mass analyzer compatible with an energy analyzer. The mass analyzer operation is based on a combination of an ion source-converter, which converts the mass differences of ions in a monochromatic by energy beam into their ultimate energy differences, and a charged particle energy analyzer. Calculations of a variation of such mass analyzer and mathematical modeling of its operation gave the following characteristics: operating mass range: 1 to 1000 a.m.u., relative resolution ~ 1000 for dimensions below 400 mm, possibility to combine mass spectrometry and charged particle energy analysis in a single instrument useful for diversity of reseach and practical applications.