

УДК 543.51

© Н. П. Саргаева, Ю. О. Цыбин, О. Ю. Цыбин, Пер Хаканссон

ИНЖЕКТОР НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ НА ИОННОМ ЦИКЛОТРОННОМ РЕЗОНАНСЕ

Выполнены анализ конструктивных особенностей и экспериментальные измерения параметров инжекторов и энергетических характеристик получаемых потоков низкоэнергетичных электронов (НЭ) для осуществления реакции электронно-диссоциативного захвата (ЭДЗ) в масс-спектрометре на ионном циклотронном резонансе (ИЦР МС) с преобразованием Фурье. Произведена сравнительная оценка различных конструктивных вариантов устройств инжекции НЭ.

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометр на ионном циклотронном резонансе (ИЦР МС) с преобразованием Фурье является одним из наиболее эффективных современных аналитических приборов [1]. Выдающимся достижением последних лет явились исследования биологических молекул методом электронного диссоциативного захвата (ЭДЗ) в tandemном ИЦР МС [2]. Использование ЭДЗ позволяет, в частности, определять местоположения лабильных пост-трансляционных модификаций в белковых молекулах [3], что практически неосуществимо другими известными методами фрагментации [4]. Впервые изучение ЭДЗ осуществили в ИЦР МС с помощью потока низкоэнергетичных электронов (НЭ), получаемого с поверхности тонкого проволочного термоэммитера [5]. Значительное ускорение реакции было достигнуто при использовании в электронной пушке в ИЦР МС эффективного катода косвенного накала, имеющего развитую поверхность [6]. Такие устройства получили в настоящее время широкое распространение, однако в связи с необходимостью повышения эффективности фундаментальных и прикладных исследований совершенствование конструкции инжекторов НЭ в ИЦР МС представляет собой актуальную задачу. Для получения реакции ЭДЗ инжектируемый поток в сильном магнитном поле (порядка 1–10 Тл) должен иметь достаточно высокую интенсивность при энергии электронов, близкой к нулю, что требует достижения определенного компромисса при разработке конструкции устройства. В научно-технической литературе практически отсутствует обоснование принципов разработки подобных устройств. Недостаточно сведений о распределении по энергиям в потоке НЭ в сильном магнитном поле [7]. Эти задачи и решаются в настоящей работе.

МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Эксперименты осуществлены на ИЦР МС с магнитным полем 9.4 Тл (FTICR MS Bruker Daltonics, Университет Уппсала, Швеция), (рис. 1, [7]). Использована закрытая цилиндрическая ловушка Пеннинга, имеющая длину и диаметр 60 мм. В торцевых электродах на оси находятся отверстия диаметром 6 мм. Ионы из внешнего электроспрей-источника накапливали во внешней линейной ловушке и затем инжектировали в ловушку Пеннинга через отверстие в одной из пластин. Электроны инжектировали через отверстие в противоположной пластине. Значения потенциала торцевых электродов ловушки устанавливали +1.5 В при удержании положительных, и $-(0.5 \div 0.8)$ В — отрицательных ионов. Во время реакции ЭДЗ электроды, ограничивающие ловушку по радиусу (ускоряющие и детекторные пластины), были заземлены, поэтому потенциал U_0 области взаимодействия НЭ и ионов в центре внутри ловушки, полученный в результате решения уравнения Лапласа, составил приблизительно $U_0^+ = +0.5$ В в первом случае и $U_0^- = -0.2$ В во втором. Напуск нейтральных газов в ловушку осуществлялся с помощью импульсного инжектора. Давление остаточного газа в ионной ловушке во время измерений составляло около 10^{-10} Торр.

ИНЖЕКТОР НЭ

Конструктивно инжектор НЭ представлял собой вакуумный диод с термокатодом и анодом, изготовленными из металлической сетки с высокой прозрачностью (рис. 1). Формируемый поток НЭ электронов имел осесимметричную структуру кольцевого или дискового сечения, типичные

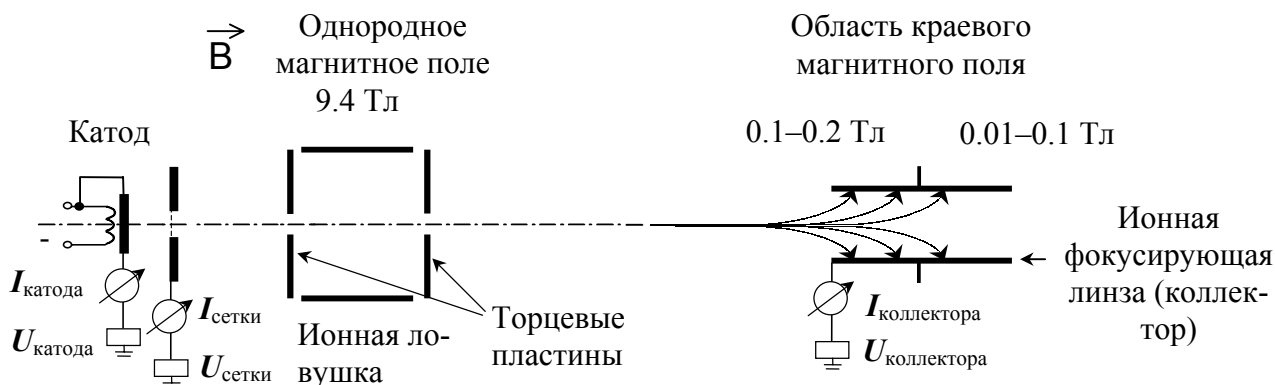


Рис. 1. Схема ИЦР МС и измерения энергии инжектируемых НЭ методом тормозящего поля

значения наружного диаметра составляли порядка (1–6) мм [7]. Из-за высоких требований к однородности в ловушке протяженность магнитного поля велика в ИЦР МС, и катод инжектора погружен в это поле. Электронный поток направлялся вдоль оси прибора, проходил ИЦР-ловушку и попадал на коллектор. В качестве коллектора использовали фокусирующую линзу ионного инжектора ИЦР МС, на которую подавали отрицательный или положительный потенциал.

Рассмотрим два основных варианта конструкции.

В первом варианте катод был помещен в квазиоднородное магнитное поле вблизи ионной ловушки (на расстоянии порядка одного-двух диаметров ловушки), поэтому получался поток НЭ, который инжектировался в ловушку без компрессии. Было сформулировано условие наименьшего значения поперечной осцилляторной скорости НЭ в ловушке, позволившее получить минимальные значения полной энергии НЭ и ее разбросов. Условие было выполнено для плоских электродов инжектора, установленных без наклона на оси системы в квазиоднородном магнитном поле при определенных соотношениях геометрических параметров. При использовании такой системы типичные значения плотности тока эмиссии с катода составляли порядка $(10^{-8} - 10^{-3})$ А/см². Потенциал пространственного заряда на наружной поверхности потока НЭ в области взаимодействия электронов и ионов в центре внутри ловушки, полученный в результате решения уравнения Пуассона, составил приблизительно $-(0.05 \div 0.1)$ В.

Во втором случае катод может быть помещен вдали от ионной ловушки в спадающее магнитное поле, сформирован поток НЭ с компрессией, в котором продольная составляющая скорости электрона

снизается за счет возрастания поперечной составляющей, а плотность потока возрастает на участке дрейфа. Инжектор с компрессией потока НЭ должен обладать рядом достоинств, однако в связи со сложностями теоретического анализа конструкции пока находится в стадии разработки.

В зависимости от значения потенциала коллектора получали два режима распространения электронного потока.

При положительном потенциале — пролетный режим с однократным направленным прохождением ловушки (использовался для точного задания энергии электронов в потоке малой интенсивности).

При отрицательном потенциале коллектора, превышающем по модулю потенциал катода, — отражательный режим с многократным прямым и встречным прохождением ловушки (использовался для получения потока с повышенной интенсивностью, характеризуется увеличенным разбросом по энергиям электронов). Электроны, эмиттируемые катодом, могли совершать многократные отражения от катода и коллектора и прохождения сквозь ловушку. Постепенно дрейфуя по азимуту, эти электроны оседали на витках анодной сетки как на самом положительном электроде, находящемся на их траекториях в магнитном поле. Измеренные средние значения тока эмиссии и тока сетки совпадали. Эффективные значения плотности тока НЭ в отражательном режиме были на 1–2 порядка выше, чем в пролетном.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОТОКЕ

Измерение энергии инжектируемых электронов необходимо для выявления основных значащих

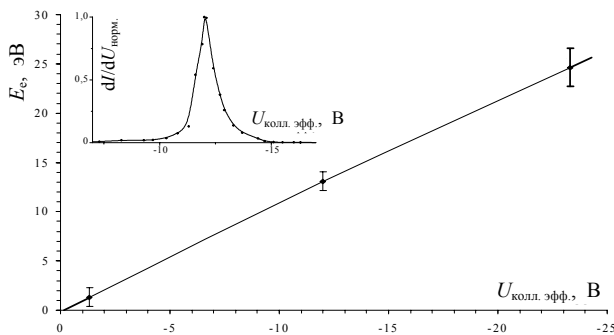


Рис. 2. Зависимость энергии электронов от эффективного значения тормозящего напряжения на коллекторе (с учетом контактной разности потенциалов между катодом и коллектором). На врезке показан пример функции распределения по энергии, полученной при потенциале катода -13.1 В.

факторов, правильного выбора параметров конструкции и режима использования инжекторов. Расчетные значения в ряде случаев получить не удастся, поскольку не определены суммарный потенциал области взаимодействия в ловушке, работа выхода катода при рабочей температуре и др. При измерении энергии электронов в инжекторе был установлен дисковый металлопористый катод косвенного накала (вольфрамовая губка, пропитанная оксидом бария ВаО). Использованы различные значения импульсного отрицательного потенциала катода порядка (0–100) В. Анодная сетка инжектора была расположена на расстоянии 3 мм от поверхности катода, 130 мм от торцевого экрана ловушки и находилась под положительным потенциалом (0–30) В.

Необходимо было определить энергию электронов непосредственно в области их взаимодействия с ионами внутри ионной ловушки. Для этого реализованы следующие взаимодополняющие методы измерения энергии НЭ.

1. Метод тормозящего поля, который позволил измерить функцию распределения по энергиям в потоке НЭ, прошедшем область взаимодействия в ионной ловушке до коллектора.

2. Метод потенциалов появления ионов (положительных и отрицательных) в ловушке ИЦР МС, который позволил сопоставить вклад работы выхода катода при рабочей температуре эмиттера и потенциала области взаимодействия в ловушке.

В первом случае для получения распределения электронов по кинетической энергии парциальный ток электронов, преодолевших тормозящее поле, измеряли пикоамперметром на коллекторе (рис. 1). Торможение осуществлялось на участке квазиднородного магнитного поля, где векторы

скорости электронов, магнитного и тормозящего электрического полей были коллинеарны. Вычисление распределения электронов по энергии осуществляли путем дифференцирования зависимости тока от потенциала коллектора.

На рис.2 представлены графики распределения электронов по энергии, полученные методом тормозящего поля в пролетном режиме потока НЭ [7]. Разброс по энергии находился в пределах 0.9–0.95 эВ для электронов малой (0–5 эВ) и средней энергии (5–15 эВ) и увеличивался примерно в 2 раза для более энергичных (> 20 эВ) электронов. Сдвиг ΔU измеренных значений энергии электронов от значений, соответствующих потенциалу катода, составил около 1.3 эВ, что можно связать с вкладом в энергию электронов контактной разности потенциалов между катодом и коллектором. Действительно, разность значений работы выхода катода и коллектора определяла наличие на коллекторе дополнительного отрицательного потенциала порядка 1.3 В. Метод тормозящего поля позволил получить функцию распределения НЭ по энергии после прохождения ионной ловушки (рис. 2), однако не давал возможность определить энергию НЭ внутри ловушки. Поэтому был использован также второй метод измерения энергии. При регистрации положительных ионов в ИЦР МС он был основан на возрастании энергии электронов из-за увеличения отрицательного потенциала катода инжектора до момента, когда эта энергия сравнивается с энергией ионизации электронным ударом молекул напускаемого газа. При регистрации отрицательных ионов в ИЦР МС энергию электронов изменяли вблизи нулевого значения и регистрировали сигналы ионов, возникающих при захвате медленных электронов. Наибольшая интенсивность сигнала ионов соответствовала максимальному значению сечения захвата и соответственно нулевой энергии электронов. При проведении измерений в измерительную установку напускали молекулы элегаза SF_6 , облучали их пучком медленных электронов (время облучения 50–200 мс) и регистрировали появление положительных SF_5^+ или отрицательных ионов SF_6^- .

Значение энергии электрона для положительной ионизации элегаза составляет [8, 9]

$$E I_0(SF_5^+) = (15.33 \pm 0.03) \text{ эВ.} \quad (1)$$

При взаимодействии молекул SF_6 с низкоэнергетичными электронами происходит их ионизация с образованием отрицательно заряженных ионов SF_6^- [10]. Эффективность образования ионов SF_6^- максимальна при близкой к нулю энергии электронов $E_e \approx 0$ эВ, что позволяет осуществлять калибровку шкалы энергии электронов [10–12].

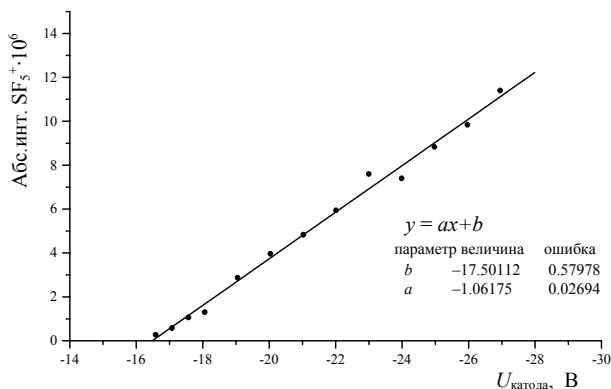


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала иона SF_5^+ от потенциала катода

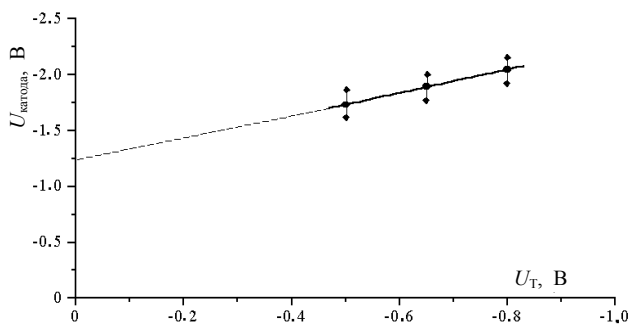


Рис. 4. Зависимость значений потенциала катода $U_{\text{катода}}$, соответствующих максимальной эффективности ионизации молекул элегаза SF_6 с образованием отрицательных ионов, от потенциала торцевых пластин ловушки $U_{\text{т}}$

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость амплитуды сигнала иона SF_5^+ (абсолютного значения) от потенциала катода $U_{\text{катода}}$. Потенциал появления сигнала (порог) определяется пересечением линейной аппроксимации зависимости с осью абсцисс. Указаны вычисленные параметры линейной аппроксимации и среднеквадратичные ошибки их определения. Вычисленное пороговое значение потенциала катода составило (рис. 3)

$$U_{\text{катода, порог.}}(SF_5^+) = -(16.48 \pm 0.69) \text{ В.} \quad (2)$$

Принимаем, что при потенциале катода $-(16.48 \pm 0.69) \text{ В}$ энергия электронов в ИЦР-ловушке есть величина, близкая к энергии ионизации молекул SF_6 (15.33 ± 0.03) эВ. Сравнение полученных значений позволило определить связь потенциала катода и энергии НЭ в области взаимодействия внутри ловушки (при потенциале торцевых пластин $U_{\text{т}} = +1.5 \text{ В}$):

$$\Delta U^+ = (15.33 \pm 0.03) - (16.48 \pm 0.69) = -(1.15 \pm 0.72) \text{ В.} \quad (3)$$

Следовательно, энергия электронов в ловушке в данном режиме определяется соотношениями

$$E_e = |e \cdot U_{\text{катода}}| - |e \cdot \Delta U^+|. \quad (4)$$

По-видимому, полученный сдвиг ΔU^+ включал в себя значения потенциала выхода катода при рабочей температуре эмиттера, средней тепловой энергии электронов и суммарного потенциала области взаимодействия в ловушке. Суммарный потенциал складывался из составляющей, обусловленной полем пластин ловушки U_0^+ и положительных ионов SF_5^+ , и отрицательной составляющей, связанной с полем потока НЭ. Сопоставим это значение с полученным другим методом — потенциалов появления отрицательных ионов SF_6^- .

При повышении отрицательного напряжения на торцевых пластинах ловушки $U_{\text{т}}$, значение потенциала катода $U_{\text{катода}}$, соответствовавшее нулевой энергии электронов в области ионизации молекул SF_6 внутри ловушки, линейно смещалось в сторону более отрицательных значений (рис. 4). При экстраполяции в ноль напряжения на торцевых электродах ловушки получаем соответствующее значение сдвига ΔU^-

$$\Delta U^- = -(1.24 \pm 0.21) \text{ В.} \quad (5)$$

В данном случае сдвиг ΔU^- также включал в себя значения потенциала выхода катода при рабочей температуре эмиттера, средней тепловой энергии электронов и суммарного потенциала области взаимодействия в ловушке. Суммарный потенциал складывался из составляющих, обусловленных полем пластин ловушки U_0^- , отрицательных ионов SF_6^- и потока НЭ. Получаем, что разность потенциалов области взаимодействия в ловушке $\Delta U^+ - \Delta U^-$ составила приблизительно 0.1 В .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализованные методы позволили определить принципы анализа инжектора НЭ в тандемном ИЦР МС. При практическом использовании разработанного инжектора НЭ время, необходимое для получения одной реализации реакции ЭДЗ, составило порядка (1–5) с в пролетном режиме работы инжектора, порядка (20–100) мс — в отражательном режиме [2]. Повышенное быстродействие позволило впервые осуществить ряд таких экспериментов с использованием реакции ЭДЗ, в которых полное время анализа является критическим параметром [6].

Полученные в работе результаты представляются полезными для использования на стадии разработки новых конструкций инжекторов НЭ, в частности с компрессией потока, а также для интер-

претации экспериментальных результатов с применением ЭДЗ в ИЦР МС.

Благодарность

Работа была поддержана грантом № П0006/798 от 18.07.2002 Федеральной целевой программы "Интеграция науки и высшего образования России", а также стипендией по программе "The Visby Programme" института Швеции The Swedish Institute.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marshall A.G., Hendrickson C.L., Jackson G.S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer // *Mass spectrometry reviews*. 1998. V. 17, N 1. P. 1–35.
2. Zubarev R.A. Reactions of polypeptide ions with electrons in the gas phase // *Mass Spectrometry Reviews*. 2003. V. 22, N 1. P. 57–77.
3. Kjeldsen F. et al. Complete characterization of posttranslational modification sites in the bovine milk protein PP3 by tandem mass spectrometry with electron capture dissociation as the last stage // *Analytical Chemistry*. 2003. V. 75, N 10. P. 2355–2361.
4. Sleno L., Volmer D.A. Ion activation methods for tandem mass spectrometry // *Journal of mass spectrometry*. 2004. V. 39, N 10. P. 1091–1112.
5. Zubarev R.A. et al. Electron capture dissociation for structural characterization of multiply charged protein cations // *Analytical Chemistry*. 2000. V. 72, N 3. P. 563–573.
6. Цыбин Ю.О. Повышение эффективности диссоциативного захвата электронов низкой энергии макромолекулярными ионами // *Химическая физика*. 2004. Т 23, № 3. С. 88–91.
7. Tsybin Y.O., Witt M., Baykut G., Hakansson P. Electron capture dissociation fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry in the electron energy range 0–50 eV // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2004. V. 18, N 14. P. 1607–1613.
8. Lide D. Handbook of chemistry and physics. CRC PRESS, INC., 1998. 79rd Edition. 2496 p.
9. Строение и реакционная способность ионов органических соединений в газовой фазе / Толстиков Г.А., ред. Уфа: БФАН, 1986. 147с.
10. Chen E. et al. The negative ion states of Sulfur hexafluoride // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 4711–4720.
11. Smith D. et al. Formation of SF₅⁻ in electron attachment to SF₆; Swarm and beam results reconciled // *Chem. Phys. Letters*. 1995. V. 240. P. 481–488.
12. Matejcek S. et al. Dissociative electron attachment to SF₆: production of SF₅⁻ at temperatures below 300 K // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1995. V. 144. P. L13–L17.

Государственный политехнический университет, Санкт-Петербург (Саргаева Н.П., Цыбин Ю.О., Цыбин О.Ю.)

Университет Уппсала, Швеция (Хаканссон Пер)

Материал поступил в редакцию 5.05.2005.

LOW-ENERGY ELECTRON INJECTION SYSTEM IN FOURIER TRANSFORM ION CYCLOTRON RESONANCE MASS SPECTROMETRY

N. P. Sargaeva, Yu. O. Tsybin, O. Yu. Tsybin, Per Håkansson*

*State Polytechnical University, Saint Petersburg
* The Ångström Laboratory, Uppsala University, Sweden*

The design features of the injection system are analyzed and experimental measurements are performed to define its parameters and energy characteristics of low-energy electron beams obtained for the electron capture dissociation in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Different low-energy electron injection systems are compared.