
**ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИБОРЫ, МОДЕЛИ
И МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

УДК 621.384.8

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

СОВМЕЩЕНИЕ ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ, РАБОТАЮЩИХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ГАЗА, С МАСС-СПЕКТРОМЕТРАМИ

В работе предлагается метод монохроматизации и формирования потока ионов, испускаемых ионными источниками, работающими при высоком газовом давлении. Монохроматизация потока ионов осуществляется с помощью преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме за счет ударного воздействия коротких электрических импульсов на ионы с последующей фокусировкой потока ионов системой одиночных электростатических линз. В работе получены аналитические выражения для оценок временных и пространственных характеристик диссипации энергии потока ионов. Предлагаемый метод имеет ряд технических достоинств по сравнению с методом, описанным в литературе.

ВВЕДЕНИЕ

В масс-спектрометрии в настоящее время используются различного типа ионные источники с ионизацией при высоком давлении газа, такие как например электроспрейные источники с распылением жидкой пробы, источники с ионизацией микропримесей в коронном разряде при атмосферном давлении, с ионизацией образцов в индуктивно связанной плазме и т. д. Образованные в зоне высокого давления ионы формируются в пучок и далее транспортируются через систему дифференциальной откачки с электрическими потенциалами на ее элементах в высоковакуумную камеру масс-анализатора. Транспортировка ионов является основным фактором, определяющим характеристики пучка на входе в масс-анализатор, от которого зависят разрешающая способность, пропускание анализатора, а также дискриминация ионов в источнике.

В работе [1] приведены результаты разработки системы (CFIG) транспортировки ионов с их фокусировкой в столкновениях с молекулами газа для стыковки источника, работающего при атмосферном давлении газа, с масс-спектрометром. Работа CFIG основана на фокусирующем ионы действии радиочастотного (RF) поля мультипольной (чаще квадрупольной) системы, создающей потенциальную яму вдоль оси мультиполя. Ионы, поступающие из области высокого давления ионного источника через входное отверстие системы, обладают широким энергетическим распределением. RF-поле удерживает ионы вблизи оси системы, в то время как их энергия подвергается диссипации в столкновениях с молекулами буферного газа, наполняющего объем системы. Давление газа меняется в широких пределах ($10^{-2} < p < 1$ Торр) в зависимости от режима работы системы. Систе-

ма должна быть обеспечена дополнительными ступенями дифференциальной откачки.

Динамика движения ионов в среде с температурой T , оцененная на основе уравнения Фоккера—Планка, позволила получить функцию распределения вероятности того, что скорости ионов будут равны u в интервале du в момент времени t :

$$W(u, t) = [\pi V_g^2(t)]^{-3/2} \exp\left(-\frac{|u - u_0 \exp(-t/\tau)|^2}{V_g^2(t)}\right).$$

Это — распределение Гаусса с шириной

$$V_g^2(t) = \frac{2kT}{M}(1 - \exp(-2t/\tau)), \text{ где } u_0 \text{ — начальная}$$

скорость ионов; M — масса иона; $\tau = \frac{3(m+M)}{4mn\sigma v}$ —

характерное время диссипации энергии; m — масса атомов газа; n — плотность атомов газа; V_g — скорость атомов газа; σ — сечение столкновения ионов с атомами газа. Предел величины $W(u, t)$

для $t \gg \tau$ дает распределение Максвелла $\sim \exp(-Mu^2/kT)$; средняя квадратичная скорость

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3V_g^2}{2} \rightarrow \frac{3kT}{M}, \text{ и, таким образом,}$$

энергия ионов стремится к тепловому равновесию со средой. Длина пути для диссипации энергии ионов оценивается как $L_{KT} = u_0\tau$ (τ — время релаксации), но для полного "охлаждения" ионов различных энергий линейные размеры системы должны быть выше — $L_Q > L_{KT} \sim 1$ см.

Для конкретных оценок в [1] рассмотрен случай со следующими величинами:

$$M = 1000 \text{ а.е.м.}, m = 40 \text{ а.е.м.}, \sigma = 10^{-15} \text{ см}^2, p = 10^{-1} \text{ Торр}, Mu_0^2/2 = 10 \text{ эВ. В этом случае число столкновений за 1 с составляет } z = 3.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}.$$

Транспорт ионов через выходное отверстие системы термализации в высоковакуумную область масс-анализатора производится газовым потоком или дополнительным постоянным (DC) потенциалом.

МОДЕЛЬ УДАРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИОНЫ В ПОТОКЕ

Мы предлагаем альтернативный метод целенаправленного изменения функции распределения ионов в фазовом пространстве на базе принципиально иного механизма воздействия на параметры движения при помощи серии коротких всплесков электрического поля (электрического удара). В частности, мы применяем наш метод к проблеме монохроматизации потока ионов, однако он может применяться и в других областях, где требуется "навязывать свою статистику" полученным ионам и нейтральным частицам с дипольным моментом.

Ранее в наших работах [2] была сформулирована общая концепция трансформации спектра масс в спектр энергий потока с помощью электрического удара и предложен новый метод динамической масс-спектрометрии, в котором используются две физические процедуры обработки ионных потоков: одиночный электрический удар (или серия таких) и последующий энергоанализ на анализаторах высокого разрешения. Сейчас мы намерены применить нашу идеологию к проблеме монохроматизации пучков.

В предлагаемом в данной работе методе монохроматизация потока ионов осуществляется с помощью преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме с последующей фокусировкой потока ионов системой одиночных электростатических линз. Суть теории преобразования заключается в том, что если на движущуюся частицу с массой m в течение короткого времени Δt в направлении движения действует сила F , то в результате ударной передачи импульса конечная энергия частицы будет равна

$$E = E_0 + \Delta E = E_0 + (F \cdot \Delta t) \sqrt{2E_0/m} + (F \cdot \Delta t)^2 / 2m, \quad (1)$$

где $(F \cdot \Delta t) = \int_0^{\Delta t} F(t) \cdot dt$ — величина изменения импульса частицы; E_0 — начальная энергия частицы; ΔE — изменение энергии. Так как здесь мы рассматриваем воздействие импульсного электрического поля на ионы, то действующая сила равна $F(t) = qV(t)/L$, где q — заряд иона, $V(t)$ — импульс электрического потенциала, L — линейный размер области преобразования. Если действующая сила F направлена в сторону, противоположную направлению начальной скорости движения частицы, то в выражении (1) второй член берется со знаком минус.

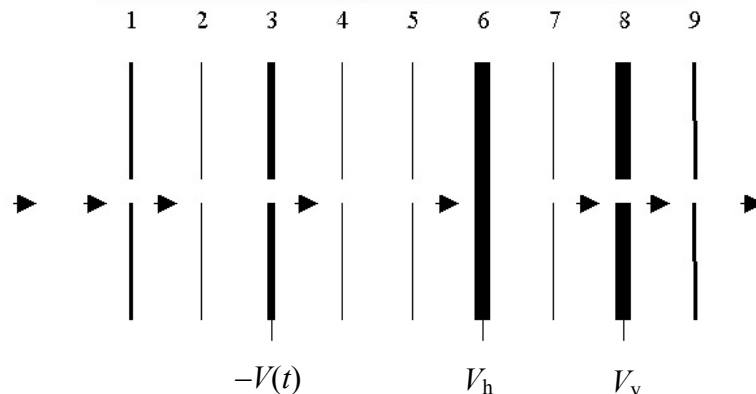


Схема электродов монохроматизатора потока ионов: 1 — выходная диафрагма ионного источника; 2 — заземленный электрод, через который пучок ионов, исходящий из ионного источника высокого давления, пропускается в систему; 3 — электрод, на который подается последовательность импульсов электрического потенциала отрицательной полярности $-V(t)$; 4 — электрод, пропускающий пучок ионов через одиночные электростатические линзы горизонтальной (с потенциалом V_h) и вертикальной (с потенциалом V_v) фокусировок; 9 — входная щель масс-спектрометра. Все электроды, кроме 3, 6 и 8, заземлены

Пучок ионов выходит из ионного источника с энергией E_0 , имеющей некоторый разброс по величине δE . Монохроматизацию пучка и сведение величины δE до минимума можно обеспечить путем создания условий, при которых величина изменения энергии ΔE будет следовать функции распределения Максвелла

$$f(\Delta E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} e^{-\Delta E/kT} \sqrt{\Delta E}. \quad (2)$$

Следовательно, необходимо многократное воздействие импульсов электрического поля на частицы за время их пролета через область преобразования. В этом случае конечная энергия частицы будет равна

$$E_N = E_0 + \sum_{i=1}^{N-1} (F\Delta t)_i \sqrt{2E_{i-1}/M} + \sum_{i=0}^N (F\Delta t)_i^2 / 2M, \quad (3)$$

где N — число импульсных воздействий. В соответствии с (2) величина $(F\Delta t)_i$ должна быть распределена по Максвеллу.

Из (1) видно, что изменение энергии зависит от массы. Так как в масс-спектрометрии требуется моноэнергетический поток частиц, распределенных по массам, зависимость энергии частиц в потоке от массы устраняется путем "ускорения" ионов с последующим "замедлением" ионов в одних и тех же условиях. Преобразование энергетического спектра ионов можно реализовать путем пропускания потока ионов на выходе из источника через межэлектродное пространство, к электродам которого приложена разность потенциалов в виде последовательности электрических импульсов $V(t)$. Выбором полярности потенциалов можно как увеличивать, так и уменьшать конечную энергию ионов.

На рисунке приведена схема электродов предлагаемого монохроматизатора потока ионов: 1 — выходная диафрагма ионного источника; 2 — электрод, через который пучок ионов вводится в систему; 3 — электрод, на который подаются импульсы электрического потенциала отрицательной полярности $-V(t)$; 4 — электрод, пропускающий пучок ионов через одиночные электростатические линзы горизонтальной (с потенциалом V_h) и вертикальной (с потенциалом V_v) фокусировок; 9 — входная щель масс-спектрометра. Все электроды, кроме 3, 6 и 8, заземлены. Областью ускорения ионов является промежуток 2-3, областью торможения — 3-4. Термолизованный пучок ионов перед входом в систему одиночных линз при необходимости может ускоряться до выбранных значений ускоряющего напряжения ионного источника.

Пучок ионов, выходящий из ионного источника, имеет начальную энергию E_0 с некоторым разбросом по величине. Например, в электроспрейном источнике ЭРИАД статического масс-спектрометра при энергии ионов $E_0 = 1000$ эВ и давлении газа в области сопло—скиммер ~ 10 Торр ширина энергораспределения δE составляет 10–30 эВ [3].

При выборе величины длительности импульса Δt необходимо иметь в виду, что она должна быть существенно меньше времени пролета t_L ионом характерного размера L области преобразования спектра, состоящей из областей ускорения и торможения. Максвелловское распределение амплитуд импульсов напряжения в нашем случае представляет последовательность импульсов длительностью Δt , поступающих с частотой f , или периодом T , амплитуда которых меняется в соответствии с функцией распределения $f(\Delta E)$. Пусть эта функция включает $N_M = 200$ импульсов, поступающих с периодом $T = 10\Delta t$. Одна функция распределения реализуется ориентировочно за время $t_M = N_M T$. Эта величина является периодом появления максвелловского распределения. Время пролета ионом области преобразования составляет $t_L \approx L / \sqrt{2E_0/M}$. Следовательно, за время t_L в области преобразования функция распределения повторится $t_L / t_M = (L / \sqrt{2E_0/M}) / (N_M T)$ раз

и частица испытает $N_M t_L / t_M = \frac{L}{\sqrt{2E_0/M} 10\Delta t}$ ударов. Пусть $L = 60$ мм, $E_0 = 200$ эВ, $M = 1000$ а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-24}$ кг, $\Delta t = 10^{-8}$ с, $T = 10\Delta t = 10^{-7}$ с, $u = 6.2 \cdot 10^3$ м/с. Тогда частица испытает ~ 100 ударов. Число ударов в 1 секунду составит $50/t_L = 1.4 \cdot 10^6$ с $^{-1}$. Для оценки длины пути диссипации энергии ионов L_{KT} необходимо найти величину времени релаксации τ , определяющей эффективность диссипации энергии ионов в процессе преобразования их энергии "электрическим ударом". Ударное взаимодействие иона и электрического импульса можно рассматривать как упругое лобовое столкновение иона с некоей частицей, имеющей результатом изменение энергии и импульса иона на величины ΔE и $(F\Delta t)$ соответственно. Учитывая законы сохранения энергии и импульса в ходе упругого столкновения, находятся величины

$$\tau = \frac{3u_0}{4f} \left[\frac{(F\Delta t)}{2\Delta E} + \frac{M}{(F\Delta t)} \right] \text{ и}$$

$$L_{KT} \sim \frac{3u_0^2}{3f} \left[\frac{(F\Delta t)}{2\Delta E} + \frac{M}{(F\Delta t)} \right].$$

Численные оценки для приведенных выше условий и при амплитуде импульсов около 300 В и частоте 20 МГц обнаруживают порядок величины $L_{KT} \sim 3$ см для полной термализации ионов в потоке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует подчеркнуть особое отличие физического механизма взаимодействия ионного потока с "прозрачным электромагнитным газом", который обладает регулируемой по нашим требованиям статистикой. Столкновение с электромагнитным импульсом имеет большое сходство со столкновением частиц, однако без сингулярностей, что позволяет беспрепятственно "плыть" по хорошо организованному электронно-оптическому тракту. Это сходство делает более гармоничным согласование работы ионного источника и конкретного масс-спектрометра, выбранного по условиям задачи.

В работе предлагается метод монохроматизации и формирования потока ионов, испускаемых ионными источниками, работающими при высоком газовом давлении. Монохроматизация потока ионов осуществляется с помощью преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме за счет ударного воздействия коротких электрических импульсов на ионы с последующей фокусировкой потока ионов системой одиночных электростатических линз. В работе получены аналитические выражения для оценок временных и пространственных характеристик диссипации энергии потока ионов. Техническими достоинствами метода по сравнению с методом, описанным в литературе, являются простота и компактность устройства, построенного в соответствии с новым методом, и отсутствие необхо-

димости в дополнительных ступенях дифференциальной откачки вакуумной системы.

В описанном в литературе методе используется радиочастотный квадруполь, наполненный буферным газом, как способ охлаждения ионов и фокусировки пучка ионов. Давление буферного газа меняется в широких пределах ($10^{-2} < p < 1$ Торр) в зависимости от режима работы CFIG. Система обеспечивается дополнительными ступенями дифференциальной откачки в зависимости от ее конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G. A collisional focusing ion guide for coupling an atmospheric pressure ion source to mass spectrometer // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B. 1997. V. 124. P. 112–119.
2. Latypov Z.Z., Gall L.N., Golikov G.K. Mass spectrometer based on conversion of spectra // International Journal of Mass Spectrometry. 2000. V. 202. P. 139–145.
3. Бородинов А.Г., Веренчиков А.Н., Чуприков А.В., Щербаков А.П. Транспортировка ионных пучков в газодинамических источниках ионов. Л.: Институт аналитического приборостроения НТО АН СССР, 1989. Препринт № 28.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 3.10.2006.

COMBINING HIGH-PRESSURE ION SOURCES WITH MASS SPECTROMETERS

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

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper suggests a method for monochromatization and formation of ion beams from ion sources working at high gas pressure. The ion beams are monochromized due to particle energy spectrum transformation in high vacuum under the action of short electric pulses upon ions with subsequent focusing the ion beam by using a set of einzel electrostatic lenses. Analytic expressions that can be used to estimate time and spatial characteristics of the ion beam energy dissipation have been derived. The method suggested has a number of advantages as compared with another method described in literature.