

УДК 621.384.8

© З. З. Латыпов, Ю. К. Голиков

НОВЫЙ МЕТОД МОНОХРОМАТИЗАЦИИ ИОННЫХ ПУЧКОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ

В работе представлен новый метод монохроматизации и формирования потока ионов, испускаемых масс-спектрометрическими ионными источниками с широким энергетическим разбросом. Монохроматизация потока ионов осуществляется путем преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме за счет ударного воздействия коротких электрических импульсов на ионы в пространственно-неоднородном поле. Проведено математическое моделирование работы метода, демонстрирующее его эффективность как способа монохроматизации.

Кл. сл.: источники ионов, монохроматизация пучков ионов, преобразование энергии ионов импульсным неоднородным электрическим полем

ВВЕДЕНИЕ

Ряд типов ионных источников в масс-спектрометрии испускают ионные потоки с широким распределением частиц по энергии, поэтому разработка систем монохроматизации потоков ионов остается актуальной. В ряде работ [1–3] предложены методы монохроматизации, основанные на фокусирующем действии радиочастотного поля мультипольной системы на ионы, создающего потенциальную яму вдоль оси системы. При этом поле удерживает ионы вблизи оси системы, в то время как их энергия подвергается диссипации в столкновениях с молекулами буферного газа. Давление газа, наполняющего систему, меняется в широких пределах ($10^{-2} < p < 10$ Торр) в зависимости от режима работы системы. Транспортировка ионов в этих системах в высоковакуумную область масс-спектрометра производится газовым потоком или дополнительными постоянными электрическими потенциалами.

В работе [4] нами предложена идея метода монохроматизации ионного пучка путем преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме за счет ударного воздействия электрических импульсов на ионы. Показано, что начальная кинетическая энергия частиц меняется в зависимости от относительной ориентации векторов импульса частиц и действующей на них силы. Рассмотрен случай когда угол между этими векторами равен 0° , а импульсное поле пространственно однородно. Показано, что путем воздействия серии импульсов электрического поля на ионы за время их движения в пространстве преобразования можно уменьшить разброс ионов по энергии в потоке частиц. Реализация метода требует приме-

нения высоковольтного высокочастотного генератора коротких импульсов электрического напряжения.

В настоящей работе предложено развитие этого метода и его реализация с высокими физико-техническими характеристиками. Проведенное математическое моделирование работы метода подтверждает его эффективность.

МОДЕЛЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ИОНОВ В ПОТОКЕ

В предлагаемом методе монохроматизация потока ионов осуществляется преобразованием энергетического спектра частиц в высоком вакууме. Метод основан на целенаправленном изменении кинетической энергии заряженной частицы с массой M при действии на нее в течение короткого времени Δt силы F в направлении движения. В результате ударной передачи импульса конечная энергия частицы изменится [4]. Монохроматизацию пучков и сведение величины разброса по энергии до желаемого минимума можно обеспечить путем многократных воздействий электрических импульсов на ионы за время их пролета через область преобразования. Вначале рассмотрим действие импульсов на ионы в пространственно-однородном поле. При прохождении через область преобразования ионы испытывают χ импульсных воздействий. В результате этого величина энергии ионов на выходе из области преобразования будет равна

$$E_n = \sum_{\chi=1}^n \left\{ E_{\chi-1} + \chi(F\Delta t) \sqrt{2E_{\chi-1}/M} + \right.$$

$$+ \chi(F\Delta t)^2 / 2M\}, \quad (1)$$

где $E_{\chi-1}$ ($0 < \chi < n$) представляет энергию перед каждым последующим ударом в монохроматоре. Очевидно, что конечная энергия ионов зависит от начальной энергии ионов перед входом в монохроматор, поэтому вычисление функции распределения ионов по энергии на выходе монохроматора требует вычисления энергии по (1) для каждого i -го иона в начальной функции распределения энергии E_i . $(F\Delta t) = \int_0^{\Delta t} F(t) dt$ — величина изменения импульса частицы в одном "ударе", равная по величине площади электрического импульса. Здесь мы рассматриваем действие импульсного электрического поля на ионы, поэтому действующая сила равна $F(t) = qV(t) / L$, где q — заряд иона; $V(t)$ — импульс электрического потенциала на электроде, создающем поле; L — линейный размер области преобразования. Величина изменения импульса не зависит от формы импульса, поэтому в дальнейшем в целях простоты примем импульсы потенциала прямоугольными.

При фиксированной величине L число импульсных воздействий на ионы $1 < \chi < n$ зависит от времени пролета частицы через область преобразования, т. е. от кинетической энергии ионов. Значение этой величины можно оценить при численном моделировании работы метода. "Медленная" частица испытает большее число ударов, чем "быстрая", что будет иметь результатом относительно большее изменение ее энергии и "сужение" кривой распределения частиц по энергии.

Независимо от закона распределения ионов по энергии в пучке на выходе из источника многократное воздействие на ионы импульсов поля в области преобразования приведет к установлению иного распределения на выходе монохроматора. Тогда закон распределения вероятностей для частиц иметь энергию в интервале от $E_{n,i}$ до $E_{n,i} + dE_{n,i}$ будет иметь вид

$$dN_i / N_0 = \Phi(E_{0,i}) dE, \quad (2)$$

где dN_i и N_0 — доля и полное число ионов соответственно; $dE \sim 5 \cdot 10^{-2}$ эВ — шаг, который определяет число точек в интервале энергий. Функция $\Phi(E_{0,i})$ находится теоретически в результате численного моделирования или экспериментально.

Пучки ионов выходят из некоторых типов источников с энергией ионов, имеющей значительный разброс по величине, например из источников с ионизацией при высоком давлении газа, МАЛДИ-источников и др. В некоторых случаях [5] ширина распределения ионов по энергии в пучке может составлять ~ 10 эВ. Представим на-

чальную энергию частиц в потоке в выражении (2) в виде $E_{0,i} = E_{0,0} + \delta E_i$. Здесь $E_{0,0}$ — "постоянная" часть энергии ионов в потоке, δE_i — часть энергии, меняющаяся от иона к иону по определенному закону распределения. В целях упрощения теоретических оценок и обеспечения эффективной экспериментальной реализации предлагаемого метода "постоянную" часть энергии ионов на выходе ионного источника $E_{0,0}$ необходимо выбирать по возможности малой $E_{0,0} < 1$ эВ. Поэтому составной частью монохроматора служит электростатическая тормозящая иммерсионная линза на его входе. Величина $(F\Delta t)$ или амплитуда потенциала $V(t)$ могут быть выбраны путем анализа функции распределения частиц по энергии на выходе источника.

Наиболее частым случаем закона распределения частиц по кинетической энергии на выходе из источников является распределение Максвелла с повышенной по сравнению с комнатной температурой T . Если энергетическое распределение в пучке на выходе из источника максвелловское, то величину температуры потока частиц в пучке можно оценить на основе зависимости средней кинетической энергии от температуры $\bar{E} = (3/2)kT$ по известной из эксперимента или теоретических расчетов средней энергии ионов.

Для достижения намеченной степени монохроматизации пучка ионов в монохроматоре возможно установление нескольких ступеней области преобразования энергии ионов, разделенных между собой тормозящей иммерсионной линзой во избежание увеличения геометрических размеров монохроматора.

В процессе импульсного воздействия поля на ионы меняются величина и направление механического импульса, и в этом смысле имеется некоторое сходство с обычным столкновением ионов с атомами буферного газа в столкновительной ячейке. Однако изменение направления вектора скорости после "электрического удара" много меньше, чем, например, при "любовом" столкновении с частицей буферного газа. Оно зависит от взаимной ориентации векторов поля и начальной скорости, которую выбирает исследователь. Это обстоятельство и позволяет нам считать электромагнитную "столкновительную" среду более эффективной по сравнению с буферным газом и без потерь за счет неупругих атомных столкновений и рассеяния. Следует отметить также, что плотность тока ионов и изменение электрического поля во времени (токи смещения) в монохроматоре достаточно малы, чтобы создать вихревое магнитное поле для заметного изменения траектории ионов в системе [6].

Преобразование энергетического спектра ионов можно технически реализовать путем пропускания

потока ионов на выходе из источника через межэлектродное пространство плоского конденсатора, к электродам которого приложена разность потенциалов в виде последовательности электрических импульсов $V(t)$.

ПРИМЕР РАБОТЫ МОНОХРОМАТОРА В МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ

Нами рассмотрена схема встроенного в квадрупольный масс-спектрометр (как один из вариантов масс-спектрометров) предлагаемого монохроматора потока ионов (двухступенчатого). Работа монохроматора в масс-спектрометре предполагает:

- 1) торможение в иммерсионной линзе потока ионов, выходящих из ионного источника, до энергий, позволяющих пропустить только меняющуюся ее часть в функции распределения (δE_i);
- 2) монохроматизацию потока ионов в первой области преобразования энергии;
- 3) торможение ионов во второй иммерсионной линзе;
- 4) монохроматизацию ионов во второй области преобразования;
- 5) ускорение потока ионов в третьей иммерсионной линзе на выходе из монохроматора до энергий, необходимых для выбранного типа масс-анализатора, с фокусировкой пучка на его вход.

Торможение ионных потоков в системе монохроматора позволяет избежать увеличения геометрических размеров монохроматора. Полная длина всей системы составит величину ~ 200 мм. При расчете этой схемы пользовались расчетами характеристик линз, приведенными в работе [10].

Приведем численный пример, дающий представление о значениях физических величин в предлагаемом методе. При выборе величины длительности импульса Δt необходимо иметь в виду, что она должна быть существенно меньше времени пролета ионом характерного размера L области преобразования спектра. При этом смещение частицы за время действия импульса мало по сравнению с величиной L , а изменение скорости частицы — значительное. Амплитуда импульсов напряжения выбирается по возможности минимальной, но обеспечивающей достижение "желаемого сужения" кривой распределения частиц по энергии. Описанное выше взаимодействие можно рассматривать также как δ -взаимодействие импульсов электрического напряжения с частицей, в котором δ -функция умножается на амплитуду импульсов $V(t)$

$$\int V(t)\delta(t-t_i)dt = V(t_i). \quad (3)$$

Для оценки эффективности метода монохроматизации достаточно рассмотреть изменение кинетической энергии (или скорости) группы ионов, имеющих минимальное и максимальное значения в функции распределения ионов в потоке.

Пусть в гипотетической функции распределения минимальная энергия ионов составляет $E_{s0} = 0.2$ эВ, максимальная энергия — $E_{j0} = 10$ эВ. Численное моделирование в пространственно-однородном поле с учетом уравнения (1) было проведено при нижеследующих условиях. Линейные размеры области преобразования выбраны с учетом реальных размеров масс-спектрометров как $L \sim 3$ см. Характеристики импульсов электрических потенциалов (длительность импульсов $\Delta t = 3 \cdot 10^{-8}$ с; период и частота их поступления $\Pi = 10\Delta t = 3 \cdot 10^{-7}$ с, $f^* \sim 5 \cdot 10^6$ с $^{-1}$; амплитуды импульсов — порядка одного киловольта) выбраны на основе существующих и описанных в литературе высокочастотных и высоковольтных генераторов электрических импульсов [7–9]. Масса однозарядных ионов $M = 100$ а.е.м. В результате моделирования показано, что разность конечных энергий ($E_f - E_s$) меньше разности начальных ($E_{j0} - E_{s0}$) энергий частиц в функции распределения на ~ 25 %. Дальнейшая монохроматизация требует либо увеличения L , либо увеличения числа ступеней монохроматора.

Отметим недостатки рассмотренного выше варианта монохроматора.

- а. Линейные размеры монохроматора, построенного на пространственно-однородном импульсном поле, заметно превышают размеры монохроматора на основе мультипольных радиочастотных систем, заполненных буферным газом [1–3].
- б. Плоские конденсаторы, формирующие пространство преобразования кинетической энергии ионов, имеют большие геометрические размеры, требующие достаточно мощных генераторов электрических импульсов.

Эти недостатки устраняются при выборе как основы метода пространственно-неоднородных импульсных полей. Выберем конфигурацию двумерного поля с плоскостью симметрии, описанного в работе [11]. Гармонический потенциал этого поля $\Phi = \Phi_0 e^{-bx/l} \cos(by/l)$, где Φ_0 — значение потенциала в точке $x = y = 0$, b — безразмерный параметр, l — выбранный линейный масштаб. Эквипотенциалами этого поля являются цилиндрические поверхности с сечением любой плоскостью $z = \text{const} = C$ в виде "арки". Пусть на щель входного электрода падает ленточный поток частиц в направлении X с малым поперечным угловым расхождением. Будем рассматривать движение частиц, выпущенных из точки x_0 вдоль оси X со скоростью v_0 под действием электрического поля, включающегося на короткие промежутки времени Δt (см. рисунок). Потенциал вдоль оси симметрии будет иметь вид $\Phi_{y=0} = \Phi_0 e^{-bx/l}$.

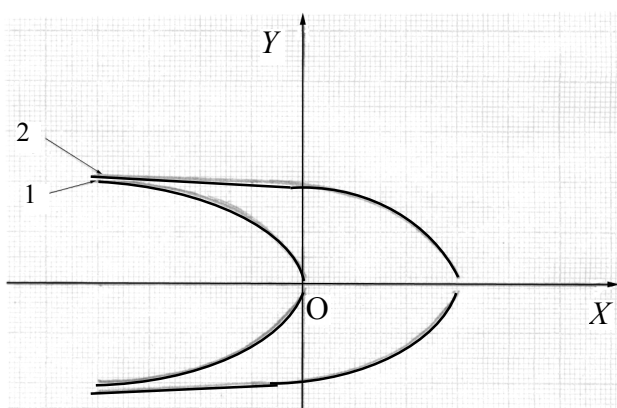


Схема электродов монохроматора и системы координат.

1 — входной электрод, 2 — выходной электрод

Расстояние между входным и выходным электродами (эквипотенциалами), имеющими прямоугольные щели, $x_{t=n\Pi} = L$, частицы пройдут за время, равное n периодов, при этом конечная скорость и координата частиц зависят от числа периодов n согласно

$$v_{t=n\Pi} = v_0 + \sum_{i=1}^n C' e^{-bx^*/l} \Delta t, \quad (4)$$

$$x_{t=n\Pi} = v_0 n\Pi + \sum_{i=1}^n C' e^{-bx^*/l} \Delta t (\Pi - \Delta t). \quad (5)$$

Здесь x^* соответствует времени $(n-1)\Pi + \Delta t$, $C' = (qb/ml)\Phi_0$. При численном моделировании безразмерный параметр выбран равным $b = 4$, линейный масштаб — равным $l = 3.82$ см, ширина "арки" — $H = l\pi / b = 3$ см, масса иона — $m = 200$ а.е.м., потенциал входного электрода $\Phi_0 = 200$ В. Как и ранее, примем минимальную энергию ионов равной $E_{s0} = 0.2$ эВ, максимальную энергию — $E_{f0} = 10$ эВ в начальной функции распределения ионов по энергии. При выбранных характеристиках импульсного поля и геометрии электродной системы получены следующие результаты. Показано, что при пролете от входной щели до выходной "медленные" ионы испытывают ~ 105 , "быстрые" ионы ~ 14 ударных воздействий поля и при этом разность конечных энергий существенно уменьшается: $(E_f - E_s) = 13 - 10 = 3$ эВ, т. е. происходит эффективная монохроматизация потока ионов. Как и в предыдущем случае, перед монохроматором устанавливается замедляющая иммерсионная линза, после монохроматора — ускоряющая линза.

В отличие от монохроматора на основе пространственно-однородного импульсного поля монохроматор на основе выбранного неоднородного

поля существенно по-разному действует на частицы, двигающиеся с разными скоростями, т. к. в показатели степени экспоненциальных множителей в уравнениях (4) и (5) входят координаты, зависящие от скоростей. Это отличие приводит также к существенному уменьшению геометрических размеров самого монохроматора. Полная длина монохроматора составит величину 150 мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе предлагается новый метод монохроматизации по энергии и формирования потока ионов, испускаемых ионными источниками с широким разбросом по энергии. Монохроматизация потока ионов осуществляется с помощью преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме за счет ударных воздействий коротких электрических импульсов на ионы в пространственно-неоднородном поле. Преобразованный поток ионов перед входом в масс-анализатор фокусируется иммерсионной электростатической линзой.

2. Достоинствами метода при его технической реализации по сравнению с методами, описанными в литературе, являются:

а) возможность получения более интенсивных ионных пучков по сравнению с системами, работающими со столкновительной ячейкой [2], где потеря ионов происходит в процессах неупругих столкновений ионов с частицами буферного газа; б) простота и компактность устройства, отсутствие необходимости в дополнительных ступенях дифференциальной откачки вакуумной системы.

3. Следует подчеркнуть, что данный режим работы монохроматора — "арка" — выбран как предварительный и не является оптимальным. В дальнейшем можно надеяться на получение более высокого уровня монохроматизации без усложнения конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dodonov A.F., Kozlovski V.I., Soulemenkov I.V. High-resolution electrospray ionization orthogonal-injection time-of-flight mass spectrometer // European Journal of Mass Spectrometry. 2000. V. 6, N 6. P. 481–490.
2. 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.
3. Krutchinsky A.N., Laboda A.V., Spicer V.L., et al. A collisional focusing ion guide for coupling a MULDI source to a mass spectrometer // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1998. V. 12. P. 508–518.
4. Latypov Z.Z., Golikov G.K. Coupling an atmospheric pressure ion source to a mass spectrometer: A new me-

- thod // International Journal of Mass Spectrometry. 2007. V. 264. P. 181–183.
5. *Бородин А.Г., Веренчиков А.Н., Чуприков А.В., Щербаков А.П.* Транспортировка ионных пучков в газодинамических источниках ионов. Институт аналитического приборостроения АН СССР. Препринт № 28. Ленинград. 1989.
 6. *Левич В.Г.* Курс теоретической физики, т. 1. М.: Физматгиз, 1962. 695 с. (С. 34).
 7. *Аристов Ю.В., Воронков Б.В., Грехов И.В. и др.* Полупроводниковые формирователи наносекундных импульсов высокого напряжения // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 3. С. 72–74.
 8. *Воронков Б.В., Грехов И.В., Козлов А.К. и др.* Высоочастотный полупроводниковый генератор высоковольтных наносекундных импульсов // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 3. С. 75–77.
 9. *Воронков Б.В., Грехов И.В., Козлов А.К. и др.* Полупроводниковый генератор высоковольтных наносекундных прямоугольных импульсов // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 3. С. 78–80.
 10. *Кельман В.М., Явор С.Я.* Электронная оптика. М.–Л.: Наука, 1963. 360 с. (С. 46, 134, 135).
 11. *Голиков Ю.К., Уткин К.Г., Чепарухин В.В.* Электростатический анализатор. А.С. № 1047332. Приоритет от 29 марта 1981 г.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург*

Контакты: *Латыпов Зайдель Зарифович,
Zeidel@yandex.ru*

Материал поступил в редакцию 20.05.2011.

NEW METHOD FOR THE MONOCHROMATIZATION OF ION BEAMS OF MASS SPECTROMETRIC SOURCES

Z. Z. Latypov, G. K. Golikov

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg

In this work a new method of monochromatization and formation of the ion beam produced by mass-spectrometer ion sources with a wide energy range distribution is proposed. The method is based on converting the ion energy spectrum by the electric field pulse shock on ions in nonuniform electric field. The proposed method is radically different from those based on the dissipation ion energy in the collision cells.

Keywords: ion source, energy monochromator, function of energy distribution, mass analyzer