

УДК 621.384.83: 537.534.7

© Н. К. Краснова, Ю. К. Голиков, В. А. Елохин, В. И. Николаев

НОВЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ УДАРОМ

Предлагается ионно-оптическая схема динамического масс-спектрометра, основанная на новых идеях масс-анализа. Моноэнергетичный пакет ионов подвергается воздействию серии коротких электрических импульсов в Δ -трансформаторе и оказывается распределенным по энергиям. Зафиксированный энергоанализатором "Модифицированная арка" энергетический спектр однозначно связан с масс-спектром анализируемых ионов. Предлагаются различные схемы расположения Δ -трансформатора и энергоанализатора. Сделаны оценки и формулируются перспективы динамической масс-спектрометрии.

Кл. сл.: динамический масс-спектрометр, электрический удар, Δ -трансформатор, энергоанализатор "Модифицированная арка"

ВВЕДЕНИЕ

Круг задач, решаемых современными методами масс-анализа, постоянно расширяется. Методы масс-спектрометрии находят применение в экологических исследованиях, криминалистике, современной фармакологии и самых разнообразных технологических и производственных процессах. Безусловно, столь широкий спектр проблем предъявляет свои требования к масс-спектрометрам: рекордная чувствительность к определенному классу веществ, высокая изотопическая избирательность, широкий диапазон анализируемых масс, использование проб в различных состояниях. Во многом современные масс-спектрометры решают эти задачи, совмещая компактные размеры с высокой разрешающей способностью. Это, в первую очередь, традиционные статические магнитные масс-спектрометры и ряд динамических систем, таких как высокочастотные квадрупольный фильтр и ловушка Пауля, времяпролетные масс-анализаторы, а в последнее время еще ионная ловушка "Орбитрэп" [1]. Однако этим возможности динамической масс-спектрометрии не исчерпываются, и появляются совершенно новые идеи. Так, в ряде работ [2–5] развит принципиально иной подход к масс-анализу. Он основан на свойствах очень коротких интенсивных импульсов электрического поля — электрических ударах, которые способны трансформировать пакеты ионов одной энергии, но разных масс таким образом, что каждая масса (ион) приобретает строго определенную добавку к кинетической энергии. В результате изоэнергетический поток ионов становится распределенным однозначно по энергиям.

Возникает сопутствующий спектр энергий, позволяющий прочесть спектр масс по нему при помощи любого достаточно высокодисперсионного энергоанализатора.

Мы предлагаем новый масс-спектрометр, разделение ионов в котором основано на этом новом принципе; основными элементами являются ударное устройство, реализованное как плоский конденсатор, и высокодисперсионный энергоанализатор. Прежде подробнее остановимся на физическом принципе разделения ионов.

УДАРНОЕ УСТРОЙСТВО

Назовем электрическим ударом воздействие на заряженную частицу очень короткого по длительности и высокого по амплитуде импульса электрического поля. Если неограниченно наращивать амплитуду и сокращать длительность импульса так, чтобы их произведение сохраняло величину, в пределе мы получим импульс, описываемый Δ -функцией Дирака. Физически его реализовать, разумеется, невозможно, но как математическая модель он прекрасно отражает сущность электрического удара. Рассмотрим, что происходит при ударе в плоском конденсаторе.

Возьмем плоский конденсатор с зазором ℓ между пластинами, между которыми движется ион массы m и заряда q вдоль оси X со скоростью V_0 (рис. 1). В момент $t = t_0$ ион находится в точке с координатой X_0 . В этот же момент на пластину 2 подается прямоугольный импульс электрического напряжения $\Phi(t)$:

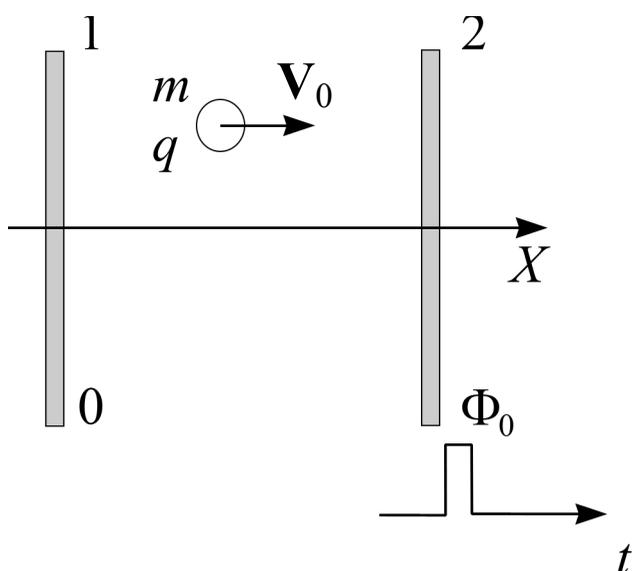


Рис. 1. Схема простейшего Δ -трансформатора — плоского конденсатора

$$\Phi(t) = \begin{cases} 0, & 0 \leq t \leq t_0, \\ \Phi_0, & t_0 \leq t \leq t_0 + \Delta, \\ 0, & t_0 + \Delta \leq t \leq \infty. \end{cases} \quad (1)$$

В интервале $t_0 \leq t \leq t_0 + \Delta$ движение по X описывается уравнением

$$m \frac{d^2 X}{dt^2} = -q \frac{\Phi_0}{\ell}. \quad (2)$$

Его интегралы:

$$\frac{dX}{dt} = V_0 - \frac{q\Phi_0}{m\ell}(t - t_0), \quad (3)$$

$$X = X_0 + V_0(t - t_0) - \frac{q\Phi_0}{2m\ell}(t - t_0)^2. \quad (4)$$

Вычислим в конце интервала при $t = t_0 + \Delta$

скорость $V_k = \left. \frac{dX}{dt} \right|_{t=t_0+\Delta}$, координату $X_k = X|_{t=t_0+\Delta}$ и

кинетическую энергию $E_k = \frac{mV_k^2}{2}$, обозначив как

$E_0 = \frac{mV_0^2}{2}$ начальную кинетическую энергию.

Имеем:

$$V_k = V_0 - \frac{q\Phi_0}{m\ell} \Delta, \quad (5)$$

$$X_k = X_0 + V_0 \Delta - \frac{q\Phi_0}{2m\ell} \Delta^2, \quad (6)$$

$$E_k = E_0 - \frac{V_0 q \Phi_0}{\ell} \Delta + \left(\frac{q \Phi_0 \Delta}{\ell} \right)^2 \cdot \frac{1}{2m}. \quad (7)$$

Пусть для простоты $V_0 \geq 0$ и

$$\Delta E = E_k - E_0. \quad (8)$$

Выразим V_0 через E_0

$$V_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \quad (9)$$

и введем величину

$$A = \left| \frac{q\Phi_0 \Delta}{\ell} \right|, \quad (10)$$

которая связана с площадью импульса на плоскости (Φ_0, t) , тогда из (7) получим окончательно простую, но очень важную формулу:

$$\Delta E = \pm \frac{\sqrt{2E_0} \cdot A}{\sqrt{m}} + \frac{A^2}{2m}. \quad (11)$$

Знак (\pm) отражает знак Φ_0 , если $q > 0$.

Ее можно прочитать так.

1. Для монохроматической группы ионов $E_0 = \text{const}$, но с разными массами m , приращение энергии ΔE в конце импульса (удара) является однозначной функцией массы. Иначе говоря, каждая масса приобретает свою энергию, и монохроматический поток частиц становится распределенным по энергии. Образно говоря, спектр масс превратился в спектр энергий.

2. Приращение энергии определяется величиной площади электрического импульса $|\Phi_0 \cdot \Delta|$.

Легко доказать следующие свойства ударного воздействия поля на ион в однородном поле.

1. Если импульс поля не прямоугольный, а профилированный, то все формулы сохраняют смысл, только в составе параметра A будет стоять интеграл, определяющий площадь "криволинейного" импульса.

2. Если на протяжении времени полета ионов через конденсатор действует серия профилированных импульсов с произвольной формой каждого и произвольным взаимным расположением, то в конце серии величина ΔE определяется исключительно суммарной площадью всех импульсов.

Ударное устройство, которое в дальнейшем будем называть Δ -трансформатором, выполнено в виде плоского конденсатора, и по отношению к источнику ионов может быть реализовано несколько вариантов их взаимного расположения.

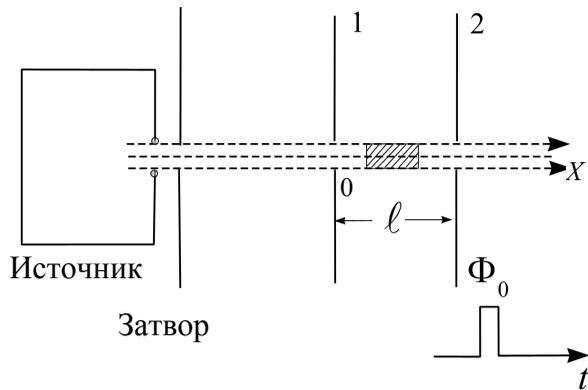


Рис. 2. Схема продольного ввода ионов из источника в Δ -трансформатор.
1, 2 — пластины плоского конденсатора (Δ -трансформатора); X — направление движения потока ионов

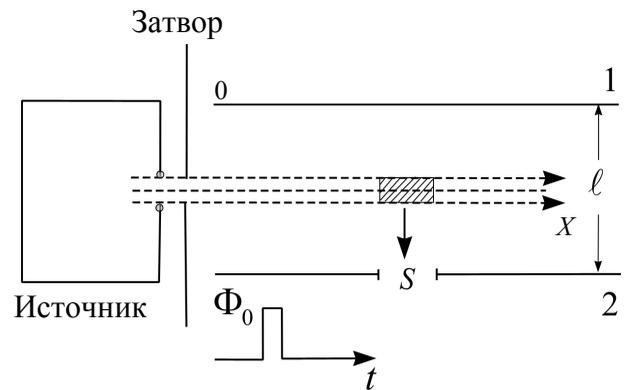


Рис. 3. Схема поперечного ввода ионов из источника в Δ -трансформатор.
1, 2 — пластины плоского конденсатора (Δ -трансформатора); S — шель для вывода пакета ионов в согласующее устройство и энергоанализатор

СХЕМЫ ВВОДА ИОНОВ

Продольный ввод

Конденсатор ориентирован ортогонально вектору скорости пучка, выходящему из источника (рис. 2). Ионный пучок необходимо "разбить" на фрагменты с помощью затворного устройства, чтобы в Δ -трансформатор попадал одиночный пакет ионов с небольшой протяженностью вдоль направления движения частиц. Через заземленную пластину ионы попадают в ударное устройство, где действует импульсное электрическое поле амплитудой Φ_0 и длительностью Δ . Удар может быть встречным, если $\Phi_0 > 0$, и ускоряющим при $\Phi_0 < 0$. Наиболее эффективным является последний. Далее ионы попадают на вход в энергоанализатор; таким образом, частицы не меняют направление своего движения от источника.

Поперечный ввод

Другим вариантом является так называемый поперечный ввод. Пучок из источника через электрический затвор входит в плоский конденсатор вдоль пластин. На пластины Δ -трансформатора подается электрический импульс (Φ_0 , Δ), и фрагмент потока длиной, равной ширине щели S , выталкивается из устройства (рис. 3). При этом можно установить согласующее устройство так, чтобы сформировать нужным образом пакет ионов, например сфокусировать и ускорить, чтобы это было оптимальным для работы энергоанализатора.

Проведенные оценки массового разрешения,

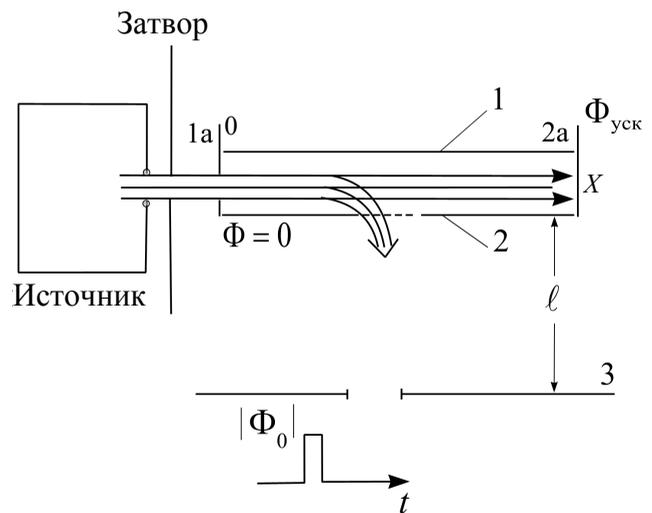


Рис. 4. Схема поперечного ввода ионов с ненулевой начальной энергией E_0 из источника в Δ -трансформатор.
1а, 2а — плоский конденсатор, ускоряющий ионы ($\Phi_{\text{уск}}$); 1, 2 — пластины конденсатора для подачи выталкивающего импульса; 2, 3 — пластины Δ -трансформатора (Φ_0)

которое можно было бы достичь в предлагаемой схеме, показали, что важным фактором являются не только параметры удара — амплитуда Φ_0 и длительность Δ , но и начальная энергия ионов E_0 . То преимущество, которое дает нам удар, можно

полностью растерять, если начальная энергия E_0 слишком мала на фоне разброса энергий ΔE_0 , который дает, например, ионный источник с электронным ударом. В свете этих результатов может быть предложена третья схема для Δ -трансформатора.

Поперечный ввод при ненулевой начальной энергии

Сначала пучок попадает в конденсатор, в котором происходит постоянное по времени ускорение, далее выталкивающим импульсом ионы вводятся в ударный конденсатор, где производится серия электрических ударов, а затем пакет ионов попадает в энергоанализатор (рис. 4).

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ЭНЕРГОАНАЛИЗАТОР

Поскольку масса частицы однозначно связана с кинетической энергией, то ошибка в определении энергии (неразрешенный интервал энергии) "перекочует" в неопределенность по массе Δm . Поэтому важно в качестве регистрирующего энергетический спектр элемента взять энергоанализатор с рекордными дисперсионными характеристиками, чтобы уменьшить ошибку по массе.

С этой целью мы выбрали энергоанализатор "Модифицированная арка", электронно-оптические свойства которого подробно изучены и результаты исследования представлены в статье [6]. Верхний отклоняющий электрод имеет П-образ-

ную форму, нижний заземленный — плоская пластина (рис. 5, а). Частицы вводятся и выводятся через нижний электрод (рис. 5, б). Кроме того, для снижения эффекта краевых полей торцы системы закрыты разделенными электродами, на которые также подаются свои потенциалы. Запись спектра осуществляется изменением напряжения как на верхнем, так и на боковых электродах относительно заземленного плоского электрода.

Энергоанализатор представляет собой замкнутую коробку вытянутой формы с габаритными размерами $100 \times 35 \times 120$ мм. Ввод частиц осуществляется через щель 1×2 мм, вытянутую вдоль плоскости симметрии, а вывод — через щель 1×3 мм. Угол осевой траектории пучка с нижней пластиной на входе составляет 87° , а на выходе — 84.5° . Фокусировка по углу осуществляется в дрейфовом пространстве ниже выходной щели на уровне $h = 20.6$ мм, здесь же располагается блок селективирующей диафрагмы и детектор. К достоинствам данного энергоанализатора можно отнести поперечную фокусировку параллельного плоскости симметрии пучка на уровне нижнего электрода.

НОВЫЙ МАСС-АНАЛИЗАТОР

Таким образом, суммируя вышеизложенное, мы предлагаем новую электронно-оптическую схему компактного динамического масс-анализатора, состоящего из ионного источника, Δ -трансформатора, согласующих элементов и энергоанализатора "Модифицированная арка" с детектором.

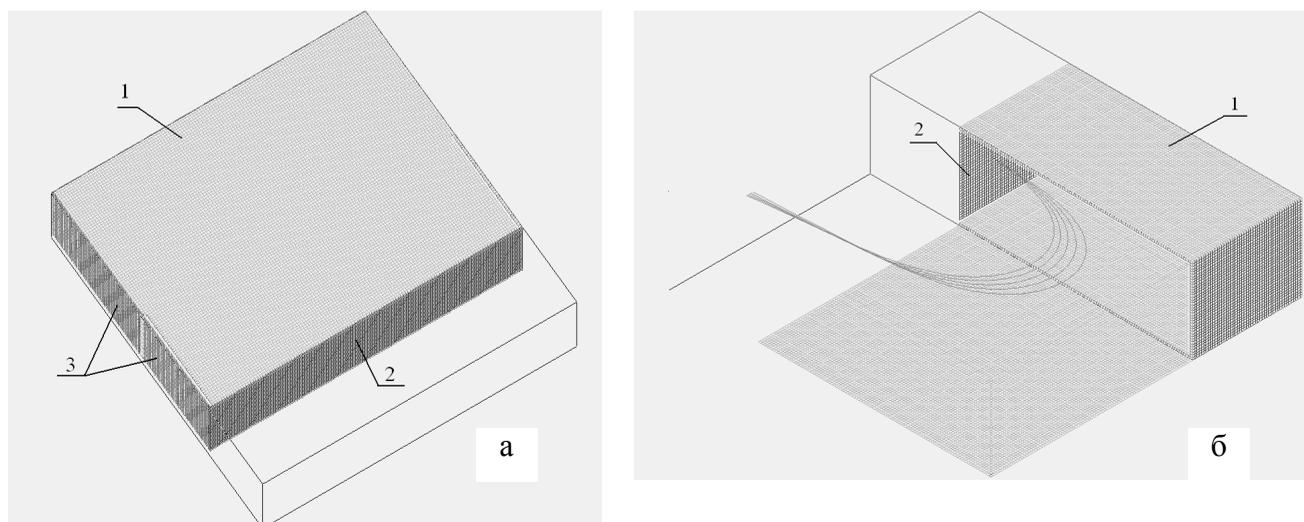


Рис. 5. Энергоанализатор "Модифицированная арка".

Внешний вид (а): 1 — отклоняющий электрод, 2 — заземленный электрод (место расположения входной и выходной щелей), 3 — боковые вставки; б — ход траекторий в энергоанализаторе

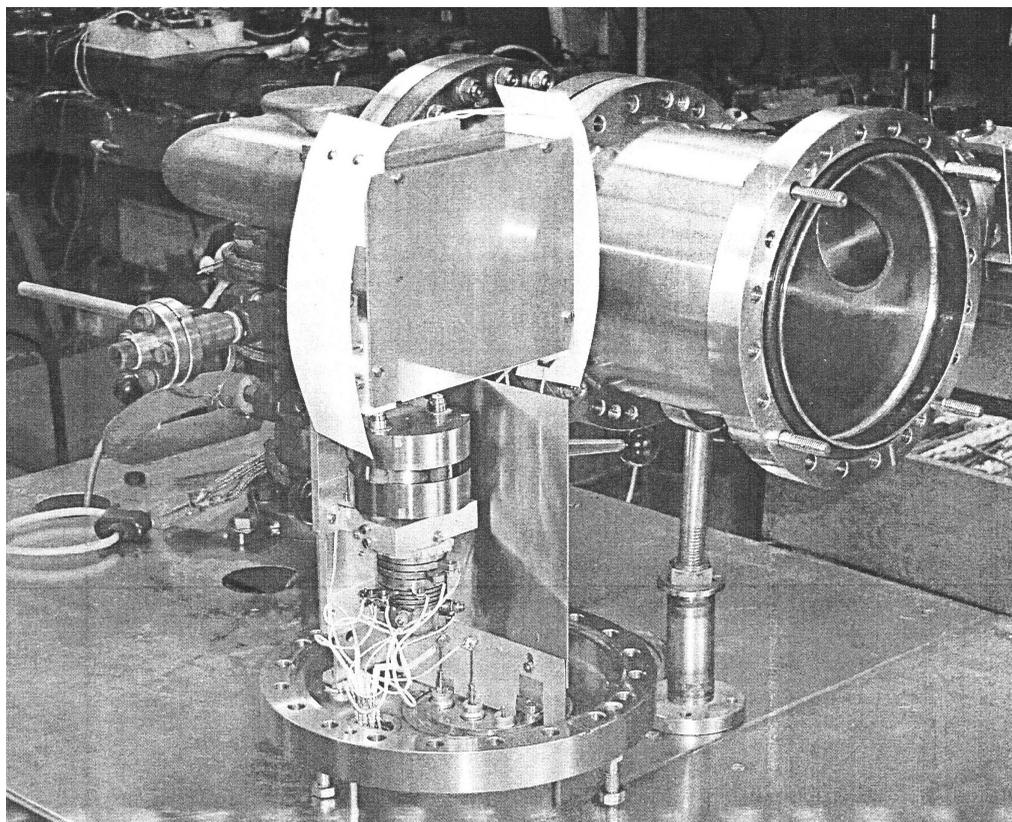


Рис. 6. Экспериментальный макет малогабаритного масс-спектрометра с электрическим ударом

На основе приведенных расчетов и выбора оптимального режима работы энергоанализатора был сконструирован масс-спектрометр в ЗАО "Научные приборы". Внешний вид масс-спектрометра представлен на рис. 6. В настоящее время опытный макет находится на испытаниях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение статьи следует отметить, что новый принцип организации ионно-оптического тракта динамического масс-спектрометра допускает множество вариантов. В частности, использование энергоанализатора не в режиме электронного спектрометра, а спектрографа с позиционно-чувствительным детектором на выходе позволяет получить одновременно весь массовый спектр, содержащийся в одном пакете, а не последовательно, как в вышеописанном случае: посылка одного пакета — одна фиксируемая масса. Необходимо изъяснить еще одно обстоятельство, сильно отличающее наш принцип от уже существующих. Высокая дисперсия прибора по массам может реа-

лизоваться, во-первых, за счет сильно неоднородных полей в Δ -трансформаторах, а во-вторых, она находится в прямой зависимости от энергетической дисперсии энергоанализатора, и здесь на передний план выступают системы с очень неоднородными полями, такие как "Квазикон" ([7, 8]), "Тутанхамон" ([9, 10]) и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Makarov A.* Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 1156–1162.
2. *Галль Л.Н., Голиков Ю.К., Латыпов З.З., Тимченко Н.А.* О возможности реализации нового принципа динамического масс-спектрометра // *Научное приборостроение.* 1998. Т. 8, № 1-2. С. 11–16.
3. *Gall L.N., Golikov Yu.K., Latypov Z.Z., Timchenko N.A.* Dynamic mass-analyzer of a new type // *Nucl. Instrum. Meth.* 1999. V. 423, N 2-3. P. 461–467.
4. *Latypov Z.Z., Golikov Yu.K., Gall L.N.* Mass spectrometer based on conversion of spectra // *International Journal of Mass Spectrometry.* 2000. V. 202, N 1-3. P. 139–145.

5. *Latypov Z.Z., Golikov Yu.K.* Separation of fullerene and endofullerene molecules in inhomogeneous electric field // Fullerene, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. V. 12, N 1-2. P. 25–28.
6. *Краснова Н.К.* Теория энергоанализатора "Модифицированная арка" // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия физ.-мат. науки. 2010. № 3. С. 163–170.
7. *Голиков Ю.К., Уткин К.Г., Холин Н.А.* Дисперсионные и фокусирующие свойства электростатических квазиконических полей. Препринт НТО АН СССР. Л., 1987. № 4. 79 с.
8. *Голиков Ю.К., Кольцов С.Н., Холин Н.А.* Разработка высокоразрешающего светосильного анализатора на основе электростатического цилиндрического аксиально-неоднородного поля // Изв. АН. Сер. физ. 1998. Т. 62, № 3. С. 555–558.
9. *Голиков Ю.К., Давыдов С.Н., Кораблев В.В.* Электронный спектрометр с монохроматизацией зондирующего потока и увеличенной площадью сканирования образца // ПТЭ. 1991. № 4. С. 143–148.
10. *Голиков Ю.К., Уткин К.Г., Григорьев Д.В.* Обратные задачи теории электростатических энергоанализаторов // ЖТФ. 1999. Т. 69, № 9. С. 128–132.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (Краснова Н.К., Голиков Ю.К.)

ЗАО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург (Елохин В.А., Николаев В.И.)

Контакты: *Краснова Надежда Константиновна, n.k.krasnova@mail.ru*

Материал поступил в редакцию 27.11.2012.

NEW DYNAMIC MASS SPECTROMETER WITH ELECTRIC IMPULSE

N. K. Krasnova¹, Yu. K. Golikov¹, V. A. Elokhin², V. I. Nikolaev²

¹*Saint-Petersburg State Polytechnic University*

²*"Scientific instruments", Saint-Petersburg*

Charge particle optics scheme of dynamic mass spectrometer is suggested. It is based on new ideas of mass analysis. Ions of one energy are subjected to a number of short electric impulses in Δ -transformer, and as a result ions are distributed on energies. Energy spectrum recorded by energy analyzer "Modification of arch" is strictly connected with mass spectrum. Different variants of charge particle optics track are offered. Some estimations are done and perspective of dynamic mass spectrometry of new type is discussed.

Keywords: dynamic mass spectrometer, electric impulse, Δ -transformer, energy analyzer "Modification of arch"