

02;10;12

Новый монохроматор масс-спектрометрических источников

© 3.3. Латыпов

Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Zeidel@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2012 г.)

Представлена модель нового типа монохроматора потока ионов, испускаемых масс-спектрометрическими ионными источниками с широким энергетическим распределением. Монохроматизация потока ионов осуществлялась путем преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме за счет ударного воздействия электрических импульсов на ионы в пространственно-неоднородном поле с последующим формированием пучка ионов в электростатическом поле иммерсионной линзы. Численное моделирование работы монохроматора показывает ее реализуемость как компактного и эффективного устройства для решения проблемы монохроматизации в масс-спектрометрии.

Введение

Транспортировка монохроматического по энергии пучка ионов на вход масс-спектрометра является основным фактором, определяющим разрешающую способность, точность определения массы и пропускание масс-спектрометра.

В работах [1–3] предложены методы монохроматизации потока ионов масс-спектрометрических источников и проведены их теоретические и экспериментальные исследования. Эти методы базируются на использовании фокусирующего ионные пучки свойства радиочастотного поля мультипольных систем и диссипации энергии ионов при столкновениях с молекулами буферного газа, наполняющего объем этих систем. Давление газа, наполняющего систему, меняется в пределах $1.33 \text{ Pa} < p < 133 \text{ Pa}$ в зависимости от режима работы системы. Указанные методы требуют использования достаточно мощной дополнительной системы дифференциальной откачки в вакуумной области между монохроматором и масс-анализатором. Транспортировка ионов в этих системах в высоковакуумную область масс-спектрометра производится газовым потоком или дополнительными постоянными электрическими потенциалами.

В работе [4] авторами предложен метод монохроматизации ионного пучка путем преобразования энергетического спектра частиц в высоком вакууме за счет ударного воздействия коротких электрических импульсов на ионы, когда направления векторов начального импульса частиц и импульса действующей на них силы совпадают. Рассмотрен случай пространственно-однородного импульсного поля. 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. В результате ударной передачи импульса конечная энергия частицы изменится. При прохождении через область преобразования ионы испытывают χ импульсных воздействий, в результате этого величина

энергии ионов на выходе из области преобразования будет равна

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

где $E_{(\chi-1)i}$ ($0 < \chi < n$) представляет кинетическую энергию i -го иона в потоке перед каждым последующим ударом. Очевидно, что конечная энергия ионов зависит от начальной энергии ионов перед входом в монохроматор, что приводит к изменению функции распределения ионов по энергии на выходе монохроматора. В выражении (1) введены обозначения: M — масса иона, $F\Delta t$ — величина изменения импульса частицы в одном „ударе“. Численное моделирование работы метода показало, что недостатком его является существенное превышение геометрических размеров предполагаемого монохроматора над размерами монохроматоров на основе мультипольных радиочастотных систем.

В настоящей работе предложено развитие этого метода на основе пространственно-неоднородных импульсных полей и рассмотрена возможность его технической реализации. Проведенное численное моделирование работы метода подтверждает его эффективность и возможность реализации с высокими физико-техническими характеристиками.

Модель монохроматора

В предлагаемом в настоящей работе монохроматоре сужение функции распределения частиц по энергии осуществляется за счет целенаправленного преобразования энергетического спектра ионов путем ударного воздействия на них серии электрических импульсов напряжения в пространственно-неоднородном поле [5]. Рассмотрено двумерное поле с плоскостью симметрии

и гармоническим потенциалом

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(-\frac{bx}{l}\right) \cos\left(\frac{by}{l}\right), \quad (2)$$

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 плоскости $z = \text{const} = C$ в виде „арки“. В настоящей работе рассматривается движение частиц вблизи плоскости симметрии, когда на отверстие входного электрода падает поток частиц в направлении X с малым поперечным угловым расхождением $\sim \pm 2^\circ$. Рассмотрим движение частиц, выпущенных из точки X_0 вдоль оси X со скоростью U_0 , под действием электрического поля, включающегося на короткие промежутки времени Δt . Потенциал вдоль оси симметрии будет иметь вид $\Phi_{y=0} = \Phi_0 \exp(-bx/l)$. Расстояние между входным и выходным электродами (эквипотенциалами) $X_{t=n\Pi} = L$, имеющими отверстия для пропускания потока ионов, частицы пройдут за время, равное $n\Pi$ (Π — период поступления импульсов), при этом конечная скорость и координата частиц зависят от числа периодов n согласно

$$U_{t=n\Pi} = U_0 + \sum_{i=1}^n C' \exp\left(-\frac{bX_{(n-1)\Pi+\Delta t}}{l}\right) \Delta t, \quad (3)$$

$$X_{t=n\Pi} = U_0 n\Pi + \sum_{i=1}^n C' \exp\left(-\frac{bX_{(n-1)\Pi+\Delta t}}{l}\right) \Delta t (\Pi - \Delta t). \quad (4)$$

Здесь $C' = (qb/ml)\Phi_0$. По величине скорости частиц (3) находится их кинетическая энергия на выходе монохроматора. Из уравнений (3) и (4) следует, что при фиксированной величине L число импульсных воздействий на ионы $1 < \chi < n$ зависит от времени пролета частицы через область преобразования, т. е. от начальной скорости ионов. Следовательно, „медленная“ частица испытает большее число ударов, чем „быстрая“, что будет иметь результатом относительно большие изменения ее энергии и „сужение“ кривой распределения частиц по энергии. Значение этой величины можно оценить при численном моделировании работы метода.

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 в законе распределения вероятностей частиц будем иметь энергию в интервале от $E_{n,i}$ до $E_{n,i} + dE_{n,i}$:

$$dN_i/N_0 = \Phi(E_{0,i})dE, \quad (5)$$

где dN_i и N_0 — доля и полное число ионов соответственно, $dE \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ — шаг. Функцию $\Phi(E_{0,i})$ можно определить теоретически в результате численного моделирования с учетом начального распределения или экспериментально.

При численном моделировании работы монохроматора безразмерный параметр был выбран равным $b = 4$, линейный масштаб — $l = 3.82 \text{ cm}$, ширина „арки“ — $H = l\pi/b = 3 \text{ cm}$, $L = 2 \text{ cm}$, масса иона — 200 a.m.u. , потенциал входного электрода $\Phi_0 = 200 \text{ V}$. При моделировании приняты характеристики импульсов электрических потенциалов (длительность импульсов $\Delta t = 3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, период $\Pi = 5\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ и частота их поступления $f^* \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, амплитуды импульсов $200 \text{ V} < \Phi_0 < 1000 \text{ V}$), выбранные на основе существующих и описанных в литературе высокочастотных и высоковольтных генераторов электрических импульсов [6–8]. Для оценки эффективности метода монохроматизации достаточно рассмотреть изменение кинетической энергии группы ионов, имеющих минимальное и максимальное значения в начальной функции распределения ионов в потоке. Рассмотрено движение однозарядных ионов с массой 2300 a.m.u. Пусть в гипотетической начальной функции распределения ионов по энергии минимальная энергия ионов принята равной $E_{s,0} = 0.2 \text{ eV}$, максимальная энергия — $E_{f,0} = 10 \text{ eV}$. При выбранных характеристиках импульсного поля и геометрии электродной системы получены следующие результаты. „Медленная“ частица испытает большее число ударов, чем „быстрая“, что приведет к „сужению“ кривой распределения частиц по энергии. Показано, что при пролете от входного до выходного отверстий „медленные“ ионы испытают $n_1 \approx 105$, „быстрые“ ионы — $n_2 \approx 14$ ударных воздействий поля, и при этом разность конечных энергий существенно уменьшается: $E_f - E_s = 13 \text{ eV} - 10 \text{ eV} = 3 \text{ eV}$, т. е. произойдет эффективная монохроматизация потока ионов.

Известно, что пучки ионов выходят из некоторых источников с энергией, имеющей значительный разброс по величине, который может составлять величину $\sim 10 \text{ eV}$. Представим начальную энергию частиц в потоке на выходе из источника в виде $E_{0i} = E_{00} + \delta E_i$. Здесь E_{00} — „постоянная“ часть энергии ионов в потоке, δE_i — часть энергии, меняющаяся от иона к иону по определенному закону распределения. Для упрощения теоретических оценок и обеспечения эффективной экспериментальной реализации предлагаемого метода с относительно малыми геометрическими размерами „постоянную“ часть ионов на входе в монохроматор E_0 необходимо выбирать по возможности малой $E_0 < 1 \text{ eV}$. Поэтому составными частями монохроматора служат электростатическая тормозящая иммерсионная линза на входе и электростатическая ускоряющая иммерсионная линза на выходе области преобразования энергии монохроматора. Преобразование энергетического спектра ионов производится путем пропускания потока ионов на выходе из тормозящей иммерсионной линзы через межэлектродные пространства, к электродам которого приложена разность потенциалов в виде последовательности электрических импульсов $V(t)$.

На рисунке приведена схема одного из вариантов встроенного в квадрупольный масс-спектрометр моно-

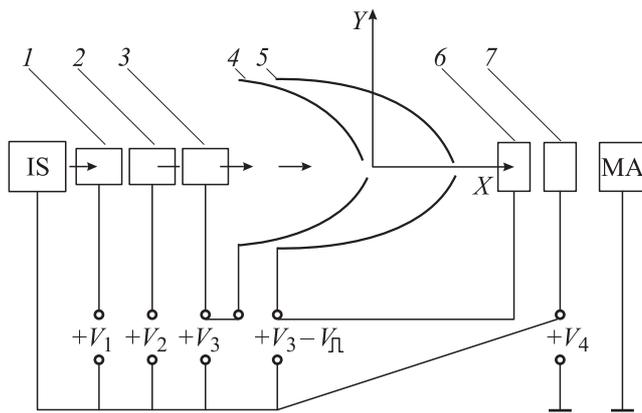


Схема встроенного в масс-спектрометр монохроматора. IS — ионный источник; 1–2 и 2–3 — тормозящие иммерсионные линзы; 4–5 — область преобразования энергии ионов; 6–7 — ускоряющая иммерсионная линза; MA — масс-анализатор.

хроматора. Работа монохроматора в масс-спектрометре предполагает: 1) торможение потока ионов, выходящих из ионного источника (IS), до энергий $E_0 = qV_3 \approx 0.5 \text{ eV}$, соответствующих минимальному значению в кривой распределения, с одновременной фокусировкой пучка в иммерсионных линзах 1, 2 и 2, 3; 2) монохроматизацию потока ионов в области 4–5 преобразования энергии; 3) ускорение потока ионов в иммерсионной линзе 6–7 на выходе из монохроматора до энергий, оптимальных для выбранного масс-анализатора (MA) с одновременной фокусировкой пучка на его вход.

Основные характеристики оптической системы монохроматора приведены ниже. Тормозящие иммерсионные линзы 1–2 и 2–3 состоят из цилиндров диаметрами $D_1 = D_2 = D_3 = 6 \text{ mm}$ и длинами $l_1 = l_2 = 1.4 \text{ cm}$, $l_3 = 0.6 \text{ cm}$. Зазор между цилиндрами составляет 0.1 cm . При отношении потенциалов цилиндров $V_2/V_1 = 4$ и $V_3/V_4 = 2$ фокусные расстояния линз, отсчитываемые от плоскости, проведенной через зазор между цилиндрами, составят $f_1 \approx 4D \approx 2.4 \text{ cm}$ и $f_2 \approx 10D \approx 6.0 \text{ cm}$. При указанной величине f_2 в область 4–5 проходят практически параллельный поток ионов, что обеспечивает его малую поперечную угловую расходимость. В рассматриваемом случае принято $V_1 = 5 \text{ V}$. Ускоряющая иммерсионная линза состоит из двух цилиндров длинами $l_6 = l_7 = 0.6 \text{ cm}$ и диаметрами $D_6 = D_7 = 0.6 \text{ cm}$ соответственно. Потенциалы электродов 1 и 7 совпадают. Здесь пользуемся расчетами характеристик линз, приведенными в работе [9]. Область монохроматизации потока ионов формируется электродами 4 и 5, имеющими форму эквипотенциалей (1), создающими выбранное двумерное поле. Размеры электродов в направлении оси Z, лежащей в плоскости симметрии, равны по величине ширине „арки“, что обеспечивает отсутствие возмущения выбранного поля вблизи прохождения потока ионов. Полная длина всей системы монохроматизации составляет величину $\sim 12 \text{ cm}$. Диаметры отверстий в

электродах монохроматора составляют величины 3 mm на входном и 0.5 cm на выходном электродах. Из схемы видно, что для ускорения „охлажденного“ в монохроматоре потока ионов необходимо системы питания тормозящей линзы и монохроматора поднять на потенциал ускоряющего напряжения выходных иммерсионных линз.

Эта система позволяет получать „монохроматизированные“ пучки ионов для различных типов масс-спектрометров путем подбора необходимых потенциалов для выбранного типа. В настоящей работе подобраны необходимые условия функционирования предложенного монохроматора для квадрупольного МА: по характеристикам импульсов, частоте их поступления, величине амплитуды импульса электрического напряжения, величинам электрического потенциала для торможения и ускорения ионов в иммерсионных линзах, геометрическим размерам монохроматора. Следует отметить, что данный режим работы монохроматора выбран как предварительный и не является оптимальным.

Заключение

Предложен метод и рассмотрена возможность технической реализации нового типа монохроматора потока ионов, испускаемых масс-спектрометрическими ионными источниками с широким энергетическим разбросом. Монохроматизация потока ионов осуществляется путем преобразования энергетического спектра частиц за счет ударного воздействия электрических импульсов на ионы в пространственно-неоднородном электрическом поле. Численное моделирование работы монохроматора показывает его реализуемость как компактного и эффективного устройства для решения проблемы монохроматизации в масс-спектрометрии.

Список литературы

- [1] Dodonov A.F., Kozlovski V.I., Soulemenkov I.V. // Eur. J. Mass Spectrom. 2000. Vol. 6. N 6. P. 481–490.
- [2] Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B. 1997. Vol. 124. P. 112–119.
- [3] Krutchinsky A.N., Laboda A.V., Spicer V.L., Dwoschak R., Ens W., Standing K.G. // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1998. Vol. 12. P. 508–518.
- [4] Lатыпов З.З., Голиков Г.К. // Int. J. Mass Spectrom. 2007. Vol. 264. P. 181–183.
- [5] Латыпов З.З., Голиков Ю.К. // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. № 4. С. 70–74.
- [6] Аристов Ю.В., Воронков Ю.В., Грехов И.В., Жмодиков А.Д., Коротков А.К. // ПТЭ. 2007. № 3. С. 72–74.
- [7] Воронков Б.В., Грехов И.В., Козлов А.К., Коротков С.В., Степанов А.И. // ПТЭ. 2007. № 3. С. 75–77.
- [8] Воронков Б.В., Грехов И.В., Козлов А.К., Коротков С.В., Степанов А.И. // ПТЭ. 2007. № 3. С. 78–80.
- [9] Кельман В.М., Явор С.Я. Электронная оптика. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 133–135.