

10;12

Пути улучшения аналитических характеристик секторных времяпролетных масс-анализаторов

© К.З. Нуриев, Т.К. Нурубейли, З.К. Нурубейли

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
E-mail: nurubeyli@physics.ab.az

В окончательной редакции 18 июля 2009 г.

Рассмотрены пути улучшения параметров анализаторов и ионов во времяпролетном масс-спектрометре с аксиально-симметричным электростатическим полем. В частности, показана возможность увеличения светосилы анализатора путем устранения краевых эффектов на входе и выходе масс-анализатора, установлена величина ионного тока через анализатор, свыше которой разрешающая способность уменьшается на порядок. Предложен метод принудительной компенсации собственного объемного заряда ионов. Уточнены требования, предъявляемые к точности изготовления масс-анализаторов.

PACS: 07.75+h

Существенным недостатком, ограничивающим область применения времяпролетных масс-спектрометров, долгое время оставалась их невысокая разрешающая способность, связанная с разбросом начальных скоростей и угловой расходимостью ионов, особенно при исследовании твердых веществ. Расчеты анализаторов с аксиально-симметричными электростатическими полями показывают [1], что в таких приборах можно получить разрешающую способность более чем 600 для ионных пакетов, обладающих относительным разбросом начальных энергий до $\Delta W \approx 0.025 W_0$. Однако экспериментально определяемые технические показатели масс-анализаторов такого типа не всегда соответствуют их расчетным значениям. Причинами этих несоответствий могут быть: отклонение траекторий ионов в анализаторе от расчетных, наличие краевых эффектов на входе и выходе анализатора, собственный объемный заряд анализируемых ионов [2–3].

В настоящей статье сделана попытка устранения, или, по крайней мере, сведения к минимуму влияния вышеуказанных факторов, ограни-

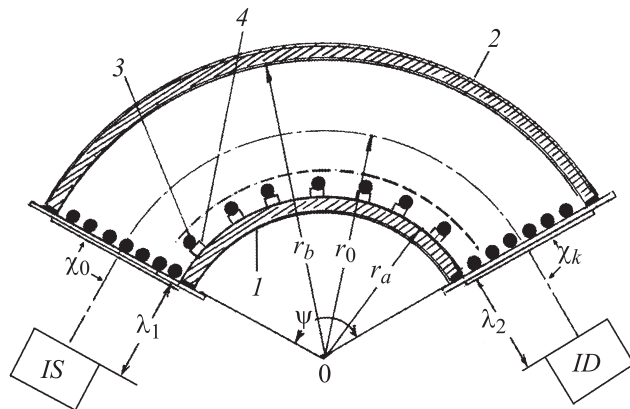


Рис. 1. Аксиально-симметричный масс-анализатор. *I* — внутренний электрод, *2* — внешний электрод, *3* — источник электронов, *4* — анализатор, *IS* — источник ионов, *ID* — детектор ионов.

чивающих аналитические характеристики секторных времяпролетных масс-анализаторов.

Расчеты показывают, что чрезмерно жесткие требования к точности изготовления проектируемого масс-спектрометра приводят к неоправданному увеличению стоимости разработки прибора, а слишком свободные — к ухудшению его характеристик. Поэтому расчет и оценка допусков отклонений различных параметров от расчетных, как самого анализатора, так и исследуемых ионов, как нам кажется, помогут найти оптимальный вариант.

На основании методики, изложенной в [4], получена формула для оценки изменения разрешающей способности по массам ионов из-за отклонения геометрических параметров анализатора от расчетных при их изготовлении:

$$\delta R \leq \left| \beta_k R^2 \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\Delta_6} \frac{\partial \Delta_i}{\partial P_k} - \frac{\Delta_i}{\gamma^2} \frac{\partial \Delta_6}{\partial P_k} \right) (\alpha_i'' - \alpha_i') \right|, \quad (1)$$

где N — количество параметров, P_k — геометрические размеры r_0 , λ_1 , λ_2 , φ , χ_0 , χ_k анализатора (см. рис. 1); Δ_i — коэффициент, соответствующий анализатору с резко ограниченными полями; $\beta_k = \delta P_k$ —

величина отклонения k -го параметра P_k от номинального; α_i'' и α_i' — малые параметры, определенные в [5], $\gamma = \Delta M/M_0$.

Для расчета допустимого отклонения значений геометрических размеров выражение (1) принимает вид:

$$\delta R \leq \left(17.6 \frac{\delta r_0}{r_0} + 8.7\delta\lambda_1 + 8.8\delta\lambda_2 + 17.6\delta\psi + 45.3\delta\omega + \delta\chi_0 + \delta\chi_k \right),$$

где ω — параметр, определяющий распределение электрического поля в радиальном направлении.

Полагая, что $\delta R = 0.025R_0$ и отклонение всех параметров вносят одинаковый вклад в изменение δR , можно определить допустимые отклонения основных параметров:

$$\delta r_0 = 0.07 \text{ mm}, \quad \delta\lambda_1 = \delta\lambda_2 = 5 \cdot 10^{-6}, \quad \delta\psi = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ rad},$$

$$\delta\omega = 1.1 \cdot 10^{-1}, \quad \delta\chi_0 = \delta\chi_k = 0.017^\circ.$$

Нестабильность ускоряющего напряжения (V_0) эквивалентна дополнительному энергетическому разбросу. Ее учет осуществляется уравнением связи между нестабильностями отклоняющих полей U_0 и соответствующими изменениями как энергии, так и массы частиц, которые можно получить из условия равновесия иона на средней траектории (с радиусом r_0):

$$\frac{1}{2} (1 - k)\varepsilon + \frac{1}{2} (1 + k)\gamma = -k \frac{\delta E_0}{E_0},$$

где $k = \frac{r_0 E_0}{V_0} \left(1 - \frac{U_0}{V_0}\right)^{-1}$, $\varepsilon = \frac{\Delta V}{V_0}$ и $\gamma = \frac{\Delta M}{M_0}$ — относительные отклонения энергии и массы, U_0 и E_0 — соответственно потенциал и напряженность электрического поля на средней траектории ионов в аксиально-симметричном масс-анализаторе. Расчеты показывают, что стабильность питающих напряжений должна быть не хуже $10^{-3}\%$.

В связи с усовершенствованием технологий изготовления масс-анализаторов экспериментальные значения разрешающей способности достигают близких к расчетным. Что касается чувствительности, то она далека от своего предела из-за невысокого коэффициента пропускания ионов анализатором с аксиально-симметричным электрическим полем.

Такие низкие показатели, на наш взгляд, обусловлены наличием широких переходных областей на входе и выходе анализатора, которые нарушают необходимые условия для прохождения ионов и, как

следствие, снижают светосилу. Чтобы получить приемлемое значение коэффициента пропускания необходимо направить ионный пучок строго по расчетной траектории, либо уменьшить поперечные размеры пучка, что неизбежно приводит к снижению чувствительности анализатора.

Выход из положения состоит в необходимости направить ионы строго по расчетной (средней) траектории между обкладками цилиндрического конденсатора.

Для этого на входе и выходе анализатора установлены диафрагмы с окном 20×20 мм (рис. 1) из диэлектрической пластины толщиной 1–2 мм, на окна которых с внешней и внутренней сторон анализатора натянуты по 15 изолированных друг от друга проводящих нитей диаметром 0.1 мм. На внешние нити, составляющие первую сетку диафрагмы, подается одинаковый потенциал U_0 через одинаковые сопротивления R_0 . На внутренние (перпендикулярные внешним) нити через сопротивление R_n подаются потенциалы той эквипотенциальной поверхности, на которой находятся данные нити (рис. 2). При этом потенциалы эквипотенциальных поверхностей определяются по формуле

$$U_n(r) = U \frac{\ln r_n/r_a}{\ln r_b/r_a},$$

где U — напряжение между обкладками цилиндрического анализатора, r_a и r_b — радиусы рабочих поверхностей внутреннего и внешнего цилиндров соответственно, r_n — радиус поверхности, на которой находится нить.

Устройство работает следующим образом. Ионы, направляемые в масс-анализатор, до прохождения ими через входную диафрагму не подвергаются воздействию краевого поля, так как оно экранируется проводящими нитями. Проходя через двойную сетку, часть ионов оседает на нитях как внутренней, так и внешней сеток диафрагмы и создают импульсы токов на некоторых из них. Эти токи на сопротивлениях R_0 и R_1, R_2, \dots, R_n создают импульсы падения напряжения длительностью, равной длительности ионного пакета.

Путем электронного сканирования информации с каждой из сеток в отдельности определяются координаты прохождения ионного пучка через диафрагму. Далее эта информация поступает в специальное устройство, вырабатывающее соответствующее напряжение, которое подается на ионно-оптическую систему для корректировки траектории движения ионов.

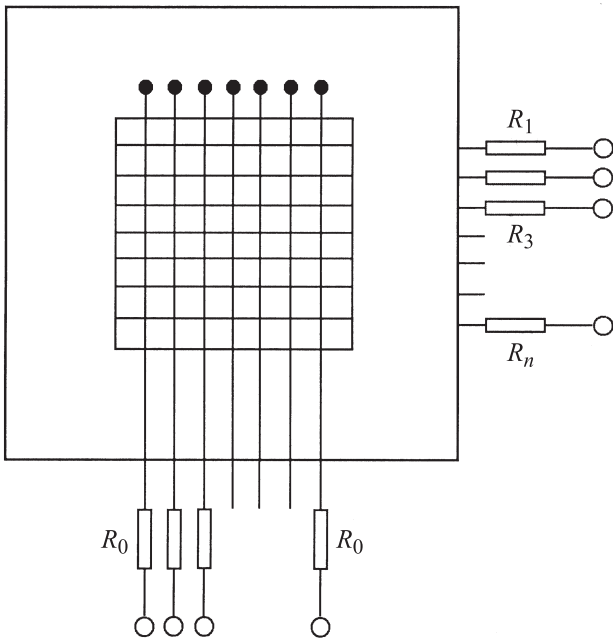


Рис. 2. Диафрагма с внутренней и внешней сетками.

В процессе испытания масс-анализатора с аксиально-симметричным электрическим полем нами обнаружено, что с увеличением плотности тока анализируемых ионов пики масс-спектра сначала расширяются, а затем, по достижении некоторого критического значения, сливаются [2,3].

В [5] приведено значение критического тока ионов, приводящего к расширению ионного пакета в продольном направлении. Для оценки влияния объемного заряда на расширение пакета в радиальном направлении нами было рассмотрено уравнение движения ионов в радиальном поле под действием как квазиупругой возвращающей силы $F = -2M\omega_0^2\Delta r$ (где Δr — отклонение траектории ионов от средней, $\omega_0 = v_0/r_0$ — угловая скорость движения ионов), так и кулоновской силы пространственного заряда, расталкивающей ионы $F_C = ze\frac{\rho_0}{\epsilon_0}\Delta r$ (где ρ_0 — плотность ионов в пакете, ϵ_0 — электрическая постоянная).

Уравнение имеет вид:

$$M \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} = -2M\omega_0^2 \Delta r + \frac{ze\rho_0}{\varepsilon_0} \Delta r \text{ или } \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} + (2\omega_0^2 - \omega_p^2) \Delta r = 0, \quad (2)$$

где $\omega_p = \left(\frac{ze\rho_0}{\varepsilon_0 M}\right)^{1/2}$ — ленгмюровская плазменная частота ионов, z — кратность заряда ионов.

Фокусировка ионов с учетом объемного заряда получается при угле [3,7]:

$$\varphi = \frac{\pi}{\sqrt{2}\left(1 - \frac{\omega_p^2}{2\omega_0^2}\right)}.$$

Это означает, что при $\omega_p^2 < 2\omega_0^2$ увеличение плотности тока ионов приводит к увеличению φ , что должно приводить к кажущемуся уширению пучка (при заданном положении выходной диафрагмы). При $\omega_p^2 > 2\omega_0^2$ знак второго члена уравнения (2) меняется, пучок становится неустойчивым, и о разрешении масс-анализатора говорить не приходится.

Таким образом, условие $\omega_p^2 = 2\omega_0^2$ является критерием перехода к режиму, в котором разрешающая способность масс-анализатора уменьшается почти на порядок. Приводим определяемое из этого критерия выражение для плотности критического тока:

$$j_c = 4\varepsilon_0 \left(2\frac{ze}{M}\right)^{1/2} \frac{V_0^{3/2}}{r_0}. \quad (3)$$

Для компенсации положительного пространственного заряда ионов в анализаторе на расстоянии 2 мм от рабочей поверхности внутреннего электрода (рис. 1) на изоляторах смонтированы источник электронов — подогреваемый катод (3) и сетка (4). Потенциалы катода и сетки выбраны равными потенциалам эквипотенциальных поверхностей, на которых они расположены. Электроны, эмитируемые катодом, пронизывали ионный пакет и, создавая в нем отрицательный пространственный заряд, тем самым компенсировали положительный пространственный заряд ионов в пакете.

Результаты экспериментов удовлетворительно согласуются с выводами формулы (3). Действительно, в широком диапазоне ускоряющего напряжения наблюдается наличие критического тока ионов через масс-анализатор. Если анализатор до токов ионов менее $8 \cdot 10^{-8}$ А

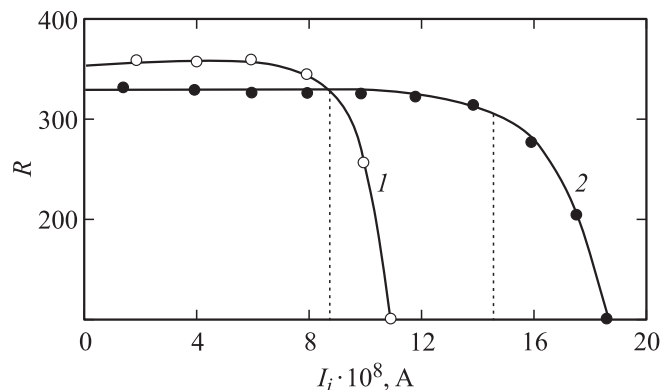


Рис. 3. Зависимость разрешающей способности масс-анализатора с аксиально-симметричным электростатическим полем от тока ионов. *1* — без компенсирующих электронов ($J_e = 0$), *2* — с компенсирующими электронами ($J_e = 3 \cdot 10^{-6} A/cm^2$).

обеспечивает разрешающую способность, близкую к расчетной (500) (рис. 3, кривая *1*), то при увеличении тока до $8-10 \cdot 10^{-8} A$ и выше она падает до $R \leq 60$. С введением компенсирующих электронов „срыв“ разрешающей способности наблюдается при более высоких значениях токов ионов ($14-16 \cdot 10^{-8} A$) (рис. 3, кривая *2*).

Список литературы

- [1] Oetjen G.-H., Poschenrieder W.P. // Int. Journal of Mass-spectrometry and ion physics. 1975. V. 16. N 4. P. 353–367.
- [2] Гамаюнов Ю.Г., Козлов И.Г. // ЖТФ. 1968. Т. 38. № 3. С. 531–538.
- [3] Нуриев К.З., Мамедов Н.А., Нурубейли Т.К. // Физика. 2001. Т. VI. № 3. С. 17–23.
- [4] Сысоев А.А., Самсонов Г.А. Теория и расчет статических масс-спектрометров. Ч. 1. М.: Изд-во МИФИ, 1972. С. 175.
- [5] Гашимов А.М., Нуриев К.З., Гурбанов К.Б., Нурубейли З.К., Нурубейли Т.К. // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 11. С. 123–126.