

10; 12

© 1990 г.

О СТАБИЛЬНОСТИ РАБОТЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Н. Н. Аруев, Е. Л. Байдаков, Б. А. Мамырин, А. В. Яковлев

Исследовано влияние провисающего электрического поля в щелях трехкамерного модулятора на стабильность разрешающей способности магнитного резонансного масс-спектрометра (МРМС). Показано, что стабильность разрешающей способности МРМС существенно зависит от параметров провисающего поля в модуляторе и это в свою очередь накладывает жесткие ограничения на величину энергетического разброса пучка ионов и на конструкцию модулятора.

Одним из наиболее точных методов измерения масс атомов является масс-спектрометрический метод. Для этой цели специально создаются сложные масс-спектрометрические установки, основанные как на статических, так и на динамических принципах разделения ионов по массам. В обоих случаях основным требованием к этим приборам является сверхвысокая разрешающая способность от сотен тысяч до нескольких миллионов, так как только при этом условии можно получить необходимую точность измерения масс. Достижение таких разрешающих способностей связано с большими трудностями и предъявляет высокие требования к расчету, конструированию, выбору материалов, изготовлению и юстировке всех узлов и систем установок. Важнейшей проблемой является также обеспечение стабильности аналитических характеристик приборов, выявление и устранение всех дестабилизирующих факторов.

Причинами нестабильности параметров масс-спектрометров, а следовательно, и возможных систематических сдвигов при измерениях масс атомов являются следующие.

1. Эффекты зарядки краев щелей, конструкционных элементов и экранов, обусловленные попаданием на них анализируемых ионов, а также ионов остаточных газов [1-7]. Особенно сильно эти эффекты проявляются при использовании масляной форвакуумной и высоковакуумной откачек, при которых на внутренних поверхностях масс-анализаторов под действием бомбардировки частицами происходит полимеризация масляных пленок и образование устойчивых плохо проводящих слоев. Эти слои заряжаются под действием ионных пучков, а также создают контактные разности потенциалов, что приводит к неконтролируемому электростатическому воздействию на ионный пучок.

Способы обработки поверхностей конструкционных элементов оказывают существенное влияние на эффекты их зарядки. Так, нами было замечено, что электрополировка медных электродов, например, ионного источника приводит к нестабильностям работы, значительно более сильным, чем травление этих деталей в слабом растворе азотной кислоты или сухая механическая полировка. Для уменьшения этих эффектов применяется покрытие поверхностей золотом [8, 9] или аквадагом [7].

2. Эффекты, связанные с неоднородностями и нестабильностями магнитного поля [5, 7, 10-13], которые «размывают» ионный пучок.

3. Нестабильности высоковольтных блоков питания ионного источника и блоков питания магнитов [5, 9, 13, 14].

4. Вибрации ионно-оптических систем и магнитов из-за механических, акустических и сейсмических возмущений [3, 5, 10].

Для динамических приборов возможными причинами нестабильности параметров, кроме перечисленных, являются также паразитные амплитудная, частотная, фазовая модуляции высокочастотных напряжений в генераторах (синтезаторах) высокой частоты, в высокочастотных усилителях мощности, наличие высших гармоник у высокочастотного напряжения [5, 9, 14].

Источники нестабильности могут существенно влиять на разрешающую способность и чувствительность масс-спектрометров. Так, в канадском статическом масс-спектрометре с двойной фокусировкой второго порядка, основанном на геометрии Хинтенбергера—Кенига [2, 8, 13, 15, 16], разрешающая способность могла изменяться в достаточно широких пределах неконтролируемым образом [17] и в различные периоды работы прибора она составляла от 100 до 350 тысяч по основанию массовой линии.

В университете г. Осака (Япония) для измерений масс атомов был создан масс-спектроскоп [10], состоящий из двух ступеней с двойной фокусировкой и последовательно расположенными электростатическим, двумя магнитными и электростатическим анализаторами. Длина ионной траектории этого прибора составляет ~37 м. Теоретически было рассчитано, что при ширинах выходной щели источника и выходной щели прибора порядка 1 мкм разрешающая способность должна составить 9 000 000. Экспериментально полученная разрешающая способность лежала в пределах 800—1200 тыс. при очень низкой чувствительности и высокой нестабильности.

При исследованиях магнитного резонансного масс-спектрометра (МРМС) [14, 18] также наблюдались значительные изменения величины разрешающей способности, связанные с нестабильностями работы тех или иных систем и узлов прибора. Экспериментально и теоретически проверялось влияние различных известных эффектов на разрешающую способность и были найдены допустимые уровни некоторых из указанных ранее источников нестабильности, которые в дальнейшем в процессе работы постоянно контролировались. Тем не менее оставалась невыявленной причина, влиявшая на стабильность разрешающей способности МРМС.

В результате длительных экспериментов было найдено, что эта причина связана с влиянием разбросов энергий ионов при провисании высокочастотного электрического поля в щелях модулятора.

Принцип работы магнитного резонансного масс-спектрометра и способы расчета аналитических параметров в динамическом режиме работы достаточно полно изложены в ряде публикаций [14, 18, 19]. Здесь мы схематически покажем траектории движения ионов, соответствующих статическим и динамическим режимам работы, и кратко рассмотрим влияние параметров ионного пучка на стабильность работы МРМС (рис. 1).

Статический режим служит для настройки ионного источника и позволяет контролировать правильность установки апертурной щели S_{A1} , а также угловые и энергетические разбросы ионного пучка. При выбранных параметрах анализатора [14, 18] $r_1=93$ мм, $S_0=28$ мкм, $S_{A1}=0.48$ мм, $S_1=1.00$ мм разрешающая способность статической ступени определяется в основном шириной щели в центральном электроде модулятора, так как S_0 , геометрические и хроматические aberrации дают пренебрежимо малый вклад.

Простые расчеты показывают, что угловой разброс ионного пучка $\alpha = \arctg(S_{A1}/2r_1)$ при заданной ширине S_{A1} не превышает $\pm 0.15^\circ$, а соответствующие ему геометрические aberrации не превышают 1 мкм. Установка различных по ширине щелей S_{A1} от 0.10 до 2.00 мм показала, что $S_{A1} \sim 0.5$ мм является оптимальной и увеличение ее не дает существенного роста величины ионного тока как в статическом, так и в динамическом режимах работы.

Причины разброса ионов по энергии в пучке указаны в [14]. Непосредственное измерение этой величины представляет большие трудности, однако оценка может быть получена косвенным путем из формы сигнала ионного тока при развертке его ускоряющим напряжением по щели модулятора. Если зависимость ионного тока от ускоряющего напряжения $I=f(U_0)$ близка к прямоугольной, то это означает, что ширина пучка, проходящего к модулятору, значительно

меньше ширины щели в модуляторе и пучок полностью «проваливается» в эту щель. Передний и задний склоны зависимости тока от ускоряющего напряжения соответствуют полной ширине пучка с учетом ширины выходной щели источника S_0 , геометрических и хроматических aberrаций. В нашем приборе при $U_0=2000$ В и $H=1200$ Э ширине щели в модуляторе 1.0 мм соответствует изменение ускоряющего напряжения ≈ 21 В, а переднему и заднему склонам распределения $\sim 0.8-0.9$ В. Согласно формуле $r_1 \approx (144/H) \sqrt{U_0 M/q}$, где $M/q \approx 3$ а. е. м./ед. заряда для ионов ^3He , находим, что ширина ионного пучка, приходящего в модулятор, составляет ~ 42 мкм, хроматические aberrации $\sigma_2 = 12-13$ мкм, а соответствующий им разброс энергий ионов в пучке $dU = \sigma_2 U_0 / r_1 = 0.20-0.25$ эВ. При этом режиме работы источника ионов [20] переход в динамический режим работы прибора позволяет получить расчетную разрешающую способность ~ 350 тысяч на полувысоте массового пика ^3He .

Если зависимость $I=f(U_0)$ близка к треугольной или колоколообразной, то это означает, что энергетические разбросы ионного пучка и хроматические

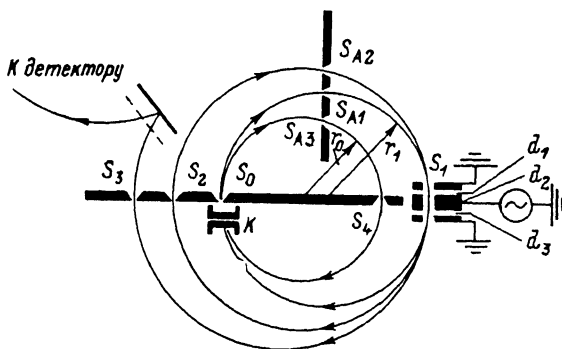


Рис. 1. Схема анализатора МРМС.

S_0 — выходная щель источника; S_1 — щели в электродах модулятора; S_2 — щель дрейфа; S_3 — выходная щель анализатора; S_4 — калибровочная щель; S_{A1} , S_{A2} , S_{A3} — перфоляционные щели; K — коллектор ионов. $S_0 S_{A1} S_1 K$ — статический режим работы анализатора, $S_0 S_{A3} S_4 K$ — калибровка статической ступени, $S_0 S_{A1} S_1 S_3$ — прямой заброс, $S_0 S_{A1} S_1 S_2 S_{A2} S_1 S_3$ — динамический.

aberrации значительно превышают допустимые [14] и расчетная разрешающая способность не может быть достигнута. По всей видимости, в таком режиме работы источника ионы вытягиваются из различных областей ионизационной камеры и сформированный ионно-оптической системой пучок ионов имеет значительный (>0.25 эВ) разброс энергий. Форма массового пика при этом становится несимметричной, что, вероятно, может быть объяснено неравномерной плотностью ионов по сечению пучка, разбросом по энергии ионов в пучке и различными ускорениями ионов в модуляторе.

Контроль за работой ионного источника может осуществляться также в режиме калибровки ($r_0=83$ мм и $S_4=18$ мкм). Известно, что разрешающая способность статического 180-градусного масс-спектрометра по основанию массового пика равна

$$R = M/\Delta M = 2r_0/(S_0 + S_4 + \sigma_1 + \sigma_2), \quad (1)$$

где r_0 — радиус траектории ионов в магнитном поле; S_0 , S_4 — ширина выходной щели источника и щели приемника ионов; $\sigma_1 = r_0 \alpha^2$ — геометрические aberrации ионного пучка за счет угловой расходимости; $\sigma_2 = dU/U_0$ — хроматические aberrации пучка; dU — разброс ионов по энергии; U_0 — ускоряющий потенциал.

Зная r_0 , S_0 , S_4 , α , U_0 и R , по формуле (1) легко вычислить хроматические aberrации и разброс ионов по энергиям в пучке.

Если зависимость $I=f(U_0)$ близка к прямоугольной при $r_1=93$ мм, то источник работает стабильно и энергетические разбросы ионов малы. В этом случае перестройка источника на $r_0=83$ мм путем соответствующего уменьшения по-

тенциалов на электродах ионно-оптической системы без изменения режима электронной пушки не приводит к увеличению хроматических aberrаций и разрешающая способность в режиме калибровки достигает 1500—1600 по основанию пика, что соответствует хроматическим aberrациям < 10 мкм. В случае треугольной или колоколообразной формы $I=f(U_0)$ при $r_1=93$ мм разрешающая способность на $r_0=83$ мм также значительно уменьшается до 1000—1200. При этом форма массового пика в режиме калибровки может быть несимметричной и существует несколько различных настроек источника, которые дают примерно одинаковый по амплитуде ток, но разрешающая способность при этом значительно отличается от настройки к настройке.

Так как разрешающая способность МРМС в динамическом режиме прямо пропорциональна разрешающей способности в статическом режиме [18], то естественно, что требования к параметрам ионного пучка постоянно учитывались и контролировались. Однако взаимосвязь параметров пучка с провисанием электрического поля в модуляторе считалась слабой и не учитывалась.

При исследованиях динамических режимов работы МРМС с помощью моделирующей программы [14] было найдено, что разброс ионов по энергии ~ 0.1 В в пучке, выходящем из источника, позволяет получить расчетную разрешающую способность ~ 350 тысяч на полувысоте массового пика. Увеличение разброса до 1 В приводит к уменьшению разрешающей способности примерно на 10 %. Провисание электрического поля в щелях модулятора в этих расчетах, так же как и в [18], не учитывалось. Указанным энергетическим разбросом 0.1 и 1.0 В в нашем приборе соответствуют уширения ионного пучка на входе в модулятор в 4.6 и 46 мкм. Как показали эксперименты, при aberrациях пучка порядка нескольких микрон разрешающая способность прибора действительно достигает расчетной, а при aberrациях 40—50 мкм падение разрешающей способности значительно превышает расчетное десятипроцентное уменьшение.

Для определения влияния провисания электрического поля в щелях модулятора на движение ионного пучка и параметры прибора в динамическом режиме работы были исследованы зависимости $I_{\text{вых}}=f(U_0)$ при различных значениях амплитуды модулирующего напряжения U . На рис. 2 схематически показаны трехкамерный модулятор и зависимости $I_{\text{вых}}=f(U_0)$ для двух модулирующих напряжений.

Исследования показывают, что прибор имеет расчетную разрешающую способность ~ 350 тысяч только в узком диапазоне изменения ускоряющего напряжения ~ 0.9 В при модулирующем напряжении $U \approx 570$ и 0.7 В при $U \approx 620$ В. На рисунке эта зона оптимальной настройки по ускоряющему напряжению ограничена вертикальными штриховыми линиями. Зона расположена в центре щелей модулятора и ширина ее составляет ~ 43 и ~ 36 мкм при $U \approx 570$ и 620 В соответственно.

Изменения ускоряющего напряжения в обе стороны от оптимального значения приводят к уменьшению амплитуды пика, его значительному расширению, а затем и полному исчезновению. Полная ширина области, в которой наблюдается массовый пик, составляет 110—140 мкм (или 2.4—3.0 В) в зависимости от величины U .

При дальнейшем изменении U_0 в обе стороны от оптимальной величины появляются токи прямого заброса (рис. 2), т. е. ионы после первого прохождения модулятора получают приращения энергии, достаточные для того, чтобы попасть в выходную щель анализатора S_3 .

Отметим, что вершина прямого заброса соответствует наименьшей амплитуде высокочастотного напряжения $U_{\text{пр. а}}$, при которой ионы попадают в выходную щель. Для нашего прибора $U_{\text{пр. а}}=630$ В при оптимальном значении ускоряющего напряжения. Чем ближе амплитуда модулирующего напряжения к этой величине, тем шире зоны прямых забросов по ускоряющему напряжению. При минимальном модулирующем напряжении $U_{\text{пр. а min}}=570$ В, при котором появляются прямые забросы, зоны прямых забросов занимают 10—30 мкм от краев щелей модулятора или 0.3—0.6 В по ускоряющему напряжению. При $U=620$ В эти зоны занимают 150—200 мкм от краев щелей или 3—4 В по U_0 . Таким образом, напряжение прямого заброса для реального трехкамерного

модулятора [14] зависит от величины ускоряющего напряжения, т. е. от расстояния ионного пучка до краев щелей модулятора.

При расчете параметров МРМС [14, 18] с идеальным модулятором, провисание электрического поля в щелях которого отсутствует, для работы прибора

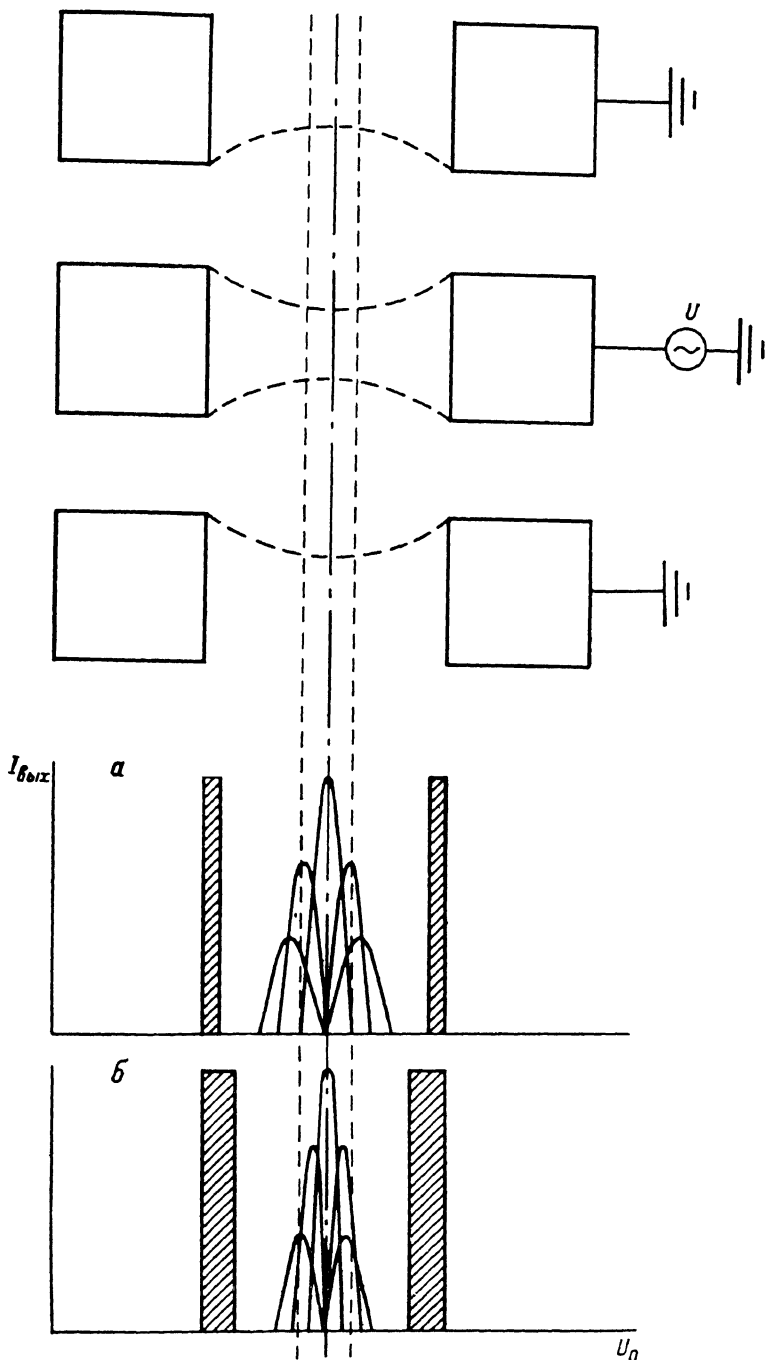


Рис. 2. Поведение выходного ионного тока МРМС в зависимости от ускоряющего напряжения.

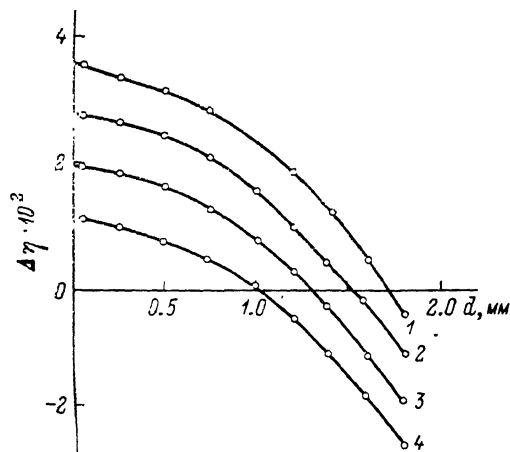
$a - U=570$, $b - 620$ В.

в области 110 гармоника высокочастотного напряжения были найдены оптимальные ширины ускоряющих зазоров $d_1=d_3=1$ мм и толщина центрального электрода так называемого бесполового пространства $d_2=2.4$ мм. Расчеты

также показывают, что с увеличением ширины зазоров d_1 и d_3 (при сохранении величины $d_1/2 + d_2 + d_3/2 = \text{const}$) падает эффективность модуляции. Под эффективностью модуляции η мы понимаем отношение максимальной приращенной скорости ионов в промодулированном пучке $v_{\text{max}} - v_1$ к их начальной скорости v_1 или, что то же самое, отношение разности радиусов наибольшей орбиты ионов r_{max} промодулированного ионного пучка и орбиты ионов при входе в модулятор к радиусу r_1 : $\eta = (r_{\text{max}} - r_1)/r_1$.

Провисание электрического поля в щелях реального модулятора, по-видимому, приводит к увеличению эффективной ширины ускоряющих зазоров модулятора для центральной траектории ионов, т. е. он эквивалентен идеальному модулятору с более широкими зазорами. Таким образом, провисание электрического поля должно приводить к росту наблюдаемой величины напряжения прямого заброса. Если ионный пучок проходит у края щелей модулятора, то эффективная ширина зазоров близка к ширине зазоров реального модулятора и напряжение прямого заброса практически совпадает с рассчитанным напряжением прямого заброса идеального модулятора с шириной ускоряющих зазоров 1 мм.

Эти представления подтверждаются расчетами. На рис. 3 приведены расчетные зависимости эффективности модуляции $\Delta\eta = \eta - (r_3 - r_1)/r_1$ от ширины ускоряющих зазоров $d = d_1 = d_3$ при различных значениях амплитуды высокочастот-



напряжения U . Эти представления подтверждаются расчетами. На рис. 3 приведены расчетные зависимости эффективности модуляции $\Delta\eta = \eta - (r_3 - r_1)/r_1$ от ширины ускоряющих зазоров $d = d_1 = d_3$ при различных значениях амплитуды высокочастот-

Рис. 3. Расчетная зависимость эффективности модуляции η от ширины ускоряющих зазоров модулятора d при различных значениях модулирующего напряжения U . 1 — 650, 2 — 630, 3 — 610, 4 — 590 В.

ного модулирующего напряжения для идеального модулятора. При $\Delta\eta \geq 0$ ионы получают приращение энергии, достаточное для осуществления прямого заброса. Из графиков следует, что при ширине ускоряющих зазоров ≈ 1 мм минимальное модулирующее напряжение, при котором происходит прямой заброс, равно ~ 590 В. Экспериментальное $U_{\text{пр. з. min}} = 570 \pm 30$ В для ионов, идущих по краю щелей модулятора. Принимая во внимание то, что разность напряжений прямых забросов составляет $U_{\text{пр. з. max}} - U_{\text{пр. з. min}} = 60$ В, можно оценить эффективную ширину ускоряющих зазоров модулятора ~ 1.7 мм для ионов на рабочей орбите прибора. Параметры рабочего режима МРМС находятся в удовлетворительном согласии с рассчитанными для прибора с идеальным модулятором, в котором ширина ускоряющих зазоров равна эффективной.

Таким образом, достижение стабильной работы МРМС с расчетной разрешающей способностью ~ 350 тысяч на полувысоте массовой линии наряду с учетом известных причин, влияющих на стабильность работы подобных приборов, требует полного соответствия ширины ионного пучка, приходящего в модулятор из источника, и ширины зоны с малой кривизной эквипотенциальных линий провисающего электрического поля в центральной части щелей модулятора.

Следствием этих исследований является то, что при создании МРМС необходимо учитывать следующие обстоятельства. С одной стороны, разрешающая способность МРМС пропорциональна амплитуде высокочастотного модулирующего напряжения U , т. е. чем выше U , тем выше R . С другой стороны, при заданной геометрии модулятора повышение отношения U/U_0 влечет за собой уменьшение ширины зоны допустимого провисания электрического поля в щелях модулятора, в которой эквипотенциали имеют плоский участок. Чем выше U , тем меньше ширина этой зоны и выше требования к разбросу энергий

ионов в пучке. При увеличении ширины щелей в модуляторе растут эффективные ширины зазоров модулятора, что ведет к уменьшению эффективности модулятора. Таким образом, при расчетах МРМС сверхвысокого разрешения необходимо решать задачу на оптимизацию ширины щелей в модуляторе и величины модулирующего напряжения.

Список литературы

- [1] Barber R. C., Bishop R. L., Camley L. A. et al. // Proc. of the 2nd Intern. Conf. on Nucl. Masses. Vienna (Austria), 1963. P. 393—414.
- [2] Barber R. C., Bernard J. W., Haque S. S. et al. // Proc. of 5th Intern. Conf. on Atomic Masses and Fundamental Constants (AMCO-5). New York; London, 1976. P. 170—177.
- [3] Ogata K., Matsumoto S., Nakabushi H., Katakuse J. // Present Status of the Reconstruction of Large Mass Spectrograph (AMCO-3). Winnipeg (Canada), 1967. P. 748—757.
- [4] Smith L. G. // Recent Precision Mass Measurements of Princeton (AMCO-4). London; New York, 1976. P. 164—171. Phys. Rev. C. 1971. Vol. 4. N 1. P. 22—31.
- [5] Koets E. // J. Phys. E. 1981. Vol. 14. P. 1229—1232.
- [6] Николаев Е. Н., Геронов Ю. И., Горшков М. В., Тальрозе В. Л. // Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 228—237.
- [7] Мамырин Б. А., Аруев Н. Н., Алексеев С. А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. Вып. 7. С. 3—20.
- [8] Barber R. C., Bishop R. L., Duckworth H. E. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1971. Vol. 42. N 1. P. 1—8.
- [9] Smith L. G., Wapstra A. H. // Phys. Rev. C. 1975. Vol. 11. N 4. P. 1392—1400.
- [10] Ogata K., Nakabushi H., Katakuse J. // On a Two-stage Double-focusing Mass-spectroscopy under Construction at Osaka University (AMCO-5). New York; London, 1976. P. 192—198.
- [11] Ануфриев Г. С., Мамырин Б. А. // ПТЭ. 1968. № 4. С. 195—199.
- [12] Алексеев С. А., Аруев Н. Н., Мамырин Б. А. Метрология. 1974. Т. 4. С. 54—62.
- [13] Southon F. C. G., Meredith J. O., Barber R. C., Duckworth H. E. // Can. J. Phys. 1977. Vol. 55. N 5. P. 383—389.
- [14] Аруев Н. Н., Байдаков Е. Л., Мамырин Б. А., Яковлев А. В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 3. С. 502—510.
- [15] Ellis R. J., Hall B. J., Barber R. C. et al. // Precise Atomic Mass Determinations at the University of Manitoba (AMCO-7). Darmstadt-Seeheim, 1984. P. 41—47.
- [16] Barber R. C., Meredith J. O., Bishop R. L. et al. // A New Second-order Double-focussing Mass Spectrometer (AMCO-3). Winnipeg (Canada), 1967. P. 717—732.
- [17] Barber R. C., Barnard J. W., Bishop R. L. et al. // Recent Determinations of Atomic Mass Differences at the University of Manitoba (AMCO-4). London; New York, 1972. P. 141—152.
- [18] Мамырин Б. А., Алексеев С. А., Аруев Н. Н. ЖЭТФ. 1981. Т. 80. Вып. 6. С. 2125—2131.
- [19] Шустров Б. Н. // ЖТФ. 1960. Т. 30. Вып. 7. С. 860—864.
- [20] Аруев Н. Н., Байдаков Е. Л., Мамырин Б. А., Яковлев А. В. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 3. С. 536—541.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
12 октября 1989 г.