

## УПРАВЛЕНИЕ ВИДОМ МАСС-СПЕКТРА С ПОМОЩЬЮ РЕГУЛИРУЕМЫХ ДИСКРИМИНАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

Л. А. Тараненко

В практике масс-спектрометрического анализа требуются масс-спектры с разной относительной интенсивностью молекулярных и осколочных ионов. Для анализа смесей соединений по общему масс-спектру особый интерес представляют масс-спектры, состоящие только из молекулярных ионов отдельных компонентов. Поиски методов образования таких масс-спектров — одна из традиционных задач техники масс-спектрометрического анализа [1]. В настоящее время управление видом масс-спектра осуществляется с помощью методов, в которых число возможных каналов распада молекулы частично регулируется путем вариации количества энергии, переданной молекуле [2, 3]. У многоатомных соединений потенциалы ионизации молекул и потенциалы появления осколочных ионов близки по величине и для разных соединений обычно перекрываются между собой. Поэтому с помощью методов, понижающих энергию, передаваемую молекуле, не удается достичь упрощения вида масс-спектра, требуемого для анализа по пикам молекулярных ионов.

В настоящей работе [4-6] повышение относительной интенсивности молекулярных ионов достигается в условиях однократных столкновений с помощью регулируемой дискриминации осколочных и фоновых ионов и основано на отличии формы углового распределения импульсов молекулярных ионов от такой формы у осколочных и фоновых ионов. В акте ионизации электронами образовавшиеся молекулярные ионы практически не получают добавочного импульса кинетической энергии и при отсутствии отклоняющих электрических и магнитных полей сохраняют траекторию движения исходной молекулы. У осколочных ионов угловое распределение импульсов изотропно в системе центра масс. Поэтому при ионизации частиц, движущихся в виде молекулярного пучка в эквипотенциальном пространстве или в однородном электрическом поле, молекулярные ионы в пучке сохраняются, а осколочные ионы по мере удаления от области ионизации будут покидать пучок под действием добавочных импульсов, полученных при распаде молекулы.

Измерения проведены на приборе ЛКВ-9000, в стандартном ионном источнике которого установлена ионизационная камера специальной конструкции, а узел прямого ввода выполнен сосою с ионно-оптической осью прибора (рис. 1). Исследуемое вещество или смесь соединений испаряется в ампуле прямого ввода, коллимируется в молекулярный пучок и ионизируется электронами. Входное отверстие ограничивает размеры области ионизации, из которой могут быть извлечены ионы. Во входное отверстие ионы могут поступать с их начальными скоростями либо ускоренными в однородном электрическом поле, приложенном в области ионизации. В промежутке между входным и выходным отверстиями ионы дрейфуют в эквипотенциальном пространстве. Область ионизации и пространство дрейфа закрыты экранирующими металлическими сетками. После выходного отверстия расположены стандартные блок ионных линз, магнитный анализатор и регистрирующая система. Таким образом, все молекулярные ионы, образовавшиеся в ограниченной входным отверстием области ионизации

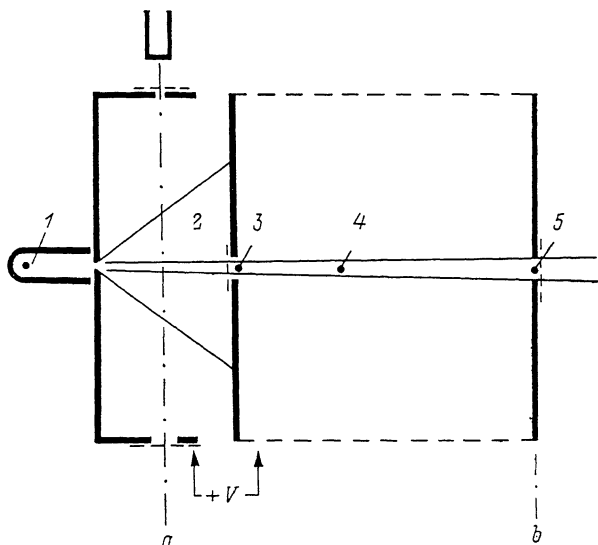


Рис. 1. Ионизационная камера.

1 — ампула с веществом, 2 — молекулярный пучок, 3 — входное отверстие, 4 — пучок регистрируемых ионов, 5 — выходное отверстие;  $a$  — ось пучка электронов,  $l_{ab} = 1.6$  см,  $d_1 = d_2 = 0.1$  см.

ции, покинут выходное отверстие и будут зарегистрированы. Из образовавшихся в той же области ионизации осколочных ионов только те покинут выходное отверстие, у которых векторы скоростей лежат внутри телесного угла, опирающегося на это отверстие.

Характеристики такого источника изучены на примере *H*-эйкозана. В дискриминированном масс-спектре этого соединения, полученном при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, температуре ампулы 100—120 °С и при отсутствии в области ионизации приложенного электрического поля, молекулярный ион становится наиболее интенсивным в масс-спектре и в 10—15 раз превышает интенсивности осколочных ионов (рис. 2). В масс-спектре этого соединения, полученном на обычном ионном источнике при той же энергии электронов и близких температурных условиях, интенсивность молекулярного иона составляет величину

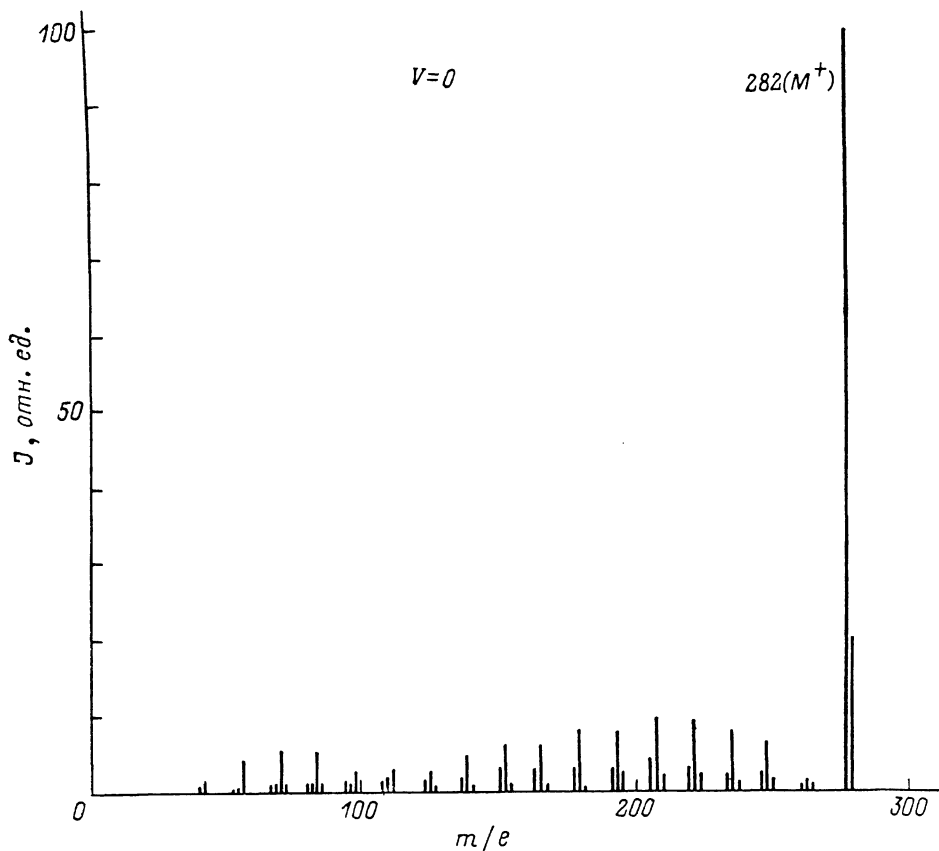


Рис. 2. Дискриминированный масс-спектр *H*-эйкозана при  $V=1$ .

около 1 % от интенсивности ионов с  $m/e = 57$  [7]. По сравнению с обычным в дискриминированном спектре интенсивность осколочных ионов снижена до  $10^3$  раз.

Абсолютная и относительная интенсивности осколочных ионов могут быть регулируемым способом увеличены (для тяжелых ионов до величин, сравнимых с обычным масс-спектром) путем ускорения ионов в однородном электрическом поле в диапазоне энергий до 10 эВ.

С помощью опытов по независимости масс-спектра от давления и по отсутствию в спектре ионов *M-H*, продуктов ионно-молекулярных реакций [8] показано, что возможная роль таких реакций в образовании дискриминированного масс-спектра незаметна.

Наряду с дискриминацией осколочных ионов исследуемых соединений эффективно дискриминируются движущиеся хаотически молекулярные и осколочные ионы фонового газа. Дискриминация таких ионов изучалась на ионах атмосферного воздуха и на ионах ранее исследовавшихся веществ, десорбирующихся со стенок камеры. Дискриминированные масс-спектры практически не чувствительны к фоновому газу.

- [1] *Бейлон Дж.* Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М.: Мир, 1964. С. 325—328. 702 с.
- [2] *Сысов А. А., Чупахин М. С.* Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977. С. 176—241.
- [3] *Орлов В. Ю., Тараненко Л. А., Гурьев М. В.* // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 3. С. 195—200.
- [4] *Тараненко Л. А.* А. С. 951475. БИ. 1984. № 24.
- [5] *Тараненко Л. А., Кобелянский П. В.* // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Л., 1981. С. 175.
- [6] *Taranenko L. A., Kobelaynsky R. V., Beskova G. S.* // Proc. of the 11<sup>th</sup> Intern. Mass Spectrometry Conference. Bordeaux (France), 1988. P. 45.
- [7] Mass spectral data. American Petroleum Institute Research. Project 44. 1958. P. 1561.
- [8] *Munson M. S., Field F. U.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. P. 2621—2630.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной промышленности  
и продуктов органического синтеза  
Москва

Поступило в Редакцию  
21 сентября 1988 г.

07; 11; 12

Журнал технической физики, т. 59, в. 10, 1989

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕНЕВОГО МЕТОДА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ЗА ДИНАМИКОЙ ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ

Р. А. Лиуконен, А. М. Трофименко

Наиболее распространенный метод наблюдения за изменениями рельефа поверхности металлов — интерференционный. Однако в том виде, в котором он обычно применяется, его чувствительность часто оказывается недостаточной. Для двухлучевых интерферометров она составляет  $\lambda/20$ — $\lambda/50$  ( $\lambda$  — длина волны излучения). Основными достоинствами теневых методов являются высокая чувствительность и простота схемной реализации. Расчетная и подтвержденная экспериментально чувствительность метода ножа Фуко (разновидность теневого метода) составляет  $\lambda/600$  [1], что уже сравнимо с чувствительностью многолучевых интерферометров с осциллирующим зеркалом и электронной анализирующей системой ( $\lambda/500$ — $\lambda/1000$ ). Это относится к продольному направлению, в поперечном направлении вследствие дифракции в обоих случаях чувствительность ограничена длиной волны излучения. Основным недостаток теневых методов — это сложность количественной интерпретации результатов, их калибровка. В данной статье показано, как, используя один из возможных приемов, удалось сравнительно просто обойти эти трудности при измерениях рельефа поверхности в момент деформирования.

Схемная реализация метода весьма проста. Коллимированный пучок от точечного источника (импульсная лампа ИСП-100-2 с диафрагмой, длительность импульса 1.65 мкс) направляется на контролируемую поверхность образца. После отражения лучи проходят через оптическую систему, в фокальную область которой вводится нож Фуко, и проецируются на экран (фотопленку). Вследствие «неидеальности» источника и оптической системы формирования пучка в плоскости ножа имеется определенное распределение интенсивности. Это, с одной стороны, приводит к уменьшению чувствительности, а с другой стороны, увеличивает рабочий диапазон, что дает возможность подобрать необходимые параметры для предполагаемых диапазонов измерений. Располагая нож вдоль оси  $X$ , можно построить функцию светопропускания  $\varphi(Y)$ , которая изменяется от 0 до 1 при изменении угла наклона волнового фронта ( $\partial V/\partial Y$ ) в пределах чувствительности. В общем случае светопропускание будет

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right) = \begin{cases} 1, & \text{если } \frac{\partial V}{\partial Y} > \frac{r_0}{f}, \\ \varphi(Y), & \text{если } \left| \frac{\partial V}{\partial Y} \right| \leq \frac{r_0}{f}, \\ 0, & \text{если } \frac{\partial V}{\partial Y} < -\frac{r_0}{f} \end{cases} \quad (1)$$