

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА ИОНОВ НА ДИСПЕРСИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНЕРГО- И МАСС-АНАЛИЗАТОРОВ

К.З. НУРИЕВ, Н.А. МАМЕДОВ, Т.К. НУРУБЕЙЛИ
Бакинский Государственный Университет им. М.Расулзаде
 370145, Баку, ул. З. Халилова, 23

В представленной работе предпринята попытка учета влияния собственного заряда исследуемых ионов на характеристики времяпролетного масс-спектрометра с осесимметричным участком дрейфового пространства и цилиндрического энергоанализатора. В работе определены критические значения тока ионов. Выявлено, что при токах ионов ниже критических значений представляется возможность избежать эффектов, обусловленных пространственным зарядом.

Развитие некоторых направлений науки нередко связано с необходимостью изучения объектов исследования на молекулярном уровне. В решении такого рода задач, связанных с изучением элементного и молекулярного состава вещества, относительного содержания атомов и молекул и кинетики изменения указанных характеристик во времени масс-спектрометрический метод превосходит другие методы своей чувствительностью, быстродействием и воспроизводимостью результатов. В связи с этим масс-спектрометрические методы получили бурное развитие, появилось большое число научных работ, посвященных аппаратурным и методическим аспектам [1-5].

Несмотря на большой поток масс-спектрометрической информации, мало встречаются сведения о воздействии различных физических процессов или эффектов на характеристики энерго- и масс-анализаторов, что не позволяет оценить их реальные возможности и принципиальные ограничения метода.

Так, например, одной из причин, ограничивающих разрешающую способность времяпролетных масс-спектрометров, до недавнего времени, считался начальный разброс скоростей ионов. В настоящее время известен ряд методов и устройств, обеспечивающих энергетическую фокусировку и учитывающих краевые эффекты анализатора, искажающие траектории частиц [6-9]. Применение этих методов позволило построить приборы с достаточно высокими разрешением и чувствительностью. Дальнейший путь улучшения дисперсионных характеристик таких устройств, на наш взгляд, лежит через учет и устранение факторов, связанных с физико-динамическими параметрами исследуемых ионов.

Одним из таких параметров является собственный объемный заряд ионов. Действительно, при больших плотностях тока ионов собственный заряд пучка (пакета) резко возрастает и начинает заметно влиять на характер их движения. В результате действия объемного заряда происходит, с одной стороны, расширение пакета из-за кулоновских сил отталкивания, а с другой - возникающее собственное поле пакета искажает распределение электрического поля внутри анализатора. В литературе встречаются работы по учету такого влияния на ионо-оптические характеристики электростатических анализаторов [10-11]. Однако, авторам неизвестны работы, где бы теоретически или экспериментально было оценено влияние пространственного заряда на дисперсионные характеристики энерго- и масс-анализаторов.

В предлагаемой работе предпринята попытка учета влияния собственного заряда исследуемых ионов на характеристики времяпролетного масс-спектрометра с осе-

симметричным участком дрейфового пространства и цилиндрического энергоанализатора.

Рассмотрим дрейфовый путь, состоящий из бесполых прямолинейных ℓ_1 и ℓ_2 (рис.1) и криволинейного ($r_0 \varphi_0$) участков с осесимметричным электрическим полем. Предположим, что в анализатор через щель d входит пакет ионов с массой M и со скоростью v_0 , имеющий форму прямоугольного параллелепипеда с сечением S и толщиной $2x_0$ (ось x направлена вдоль средней траектории ионов).

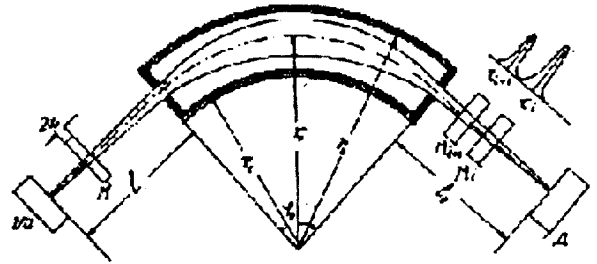


Рис.1. Схема масс-спектрометра с осесимметричным полем. ИИ - источник ионов Д - детектор ионов.

Напряженность поля пространственного заряда ионов на передней и задней границах (плоскостях) пакета на всем протяжении пути будет равен

$$E = \frac{\rho}{\epsilon_0} x = \frac{Ne}{2\epsilon_0 S}$$

где N - количество ионов в пакете, e - заряд электрона (предполагается, что ионы однозарядные), ϵ_0 - диэлектрическая постоянная вакуума.

Считая пакет симметричным относительно плоскости $x=x_0$, рассмотрим уширение пакета в направлении движения. Тогда уравнение движения переднего фронта пакета относительно середины под действием поля E будет иметь вид

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{Ne^2}{2M\epsilon_0 S} \tag{1}$$

где M - усредненная масса иона. Решая (1) при начальных условиях $x|_{t=0} = x_0$ $\frac{dx}{dt}|_{t=0} = 0$, получим полуширину

пакета в конце пути ℓ_1

$$x = 1/2 (2x_0 + At_1^2) \quad (2)$$

$$A = \frac{Ne^2}{2M\epsilon_0 S} \quad , \quad t_1 = \frac{1}{v_0}$$

Аналогичное уравнение движения пакета в осесимметричном секторе имеет вид

$$r_0 \frac{d^2\psi}{dt^2} = A \quad (3)$$

Решение (3) дает полуширину пика на выходе его из криволинейного участка, угол которого равен φ_0 :

$$\psi|_{t=t_1+t_2} = \frac{x_0}{r_0} + \frac{\Delta}{2r_0} (t_1 + t_2)^2 \quad (4)$$

где $t_2 = \frac{r_0\varphi_0}{g_0}$ (x_0 - средний радиус цилиндров). Наконец, составив и решив уравнение движения переднего фронта пакета при пролете его во втором прямолинейном участке пути, получим окончательную полуширину ионного пакета

$$x = x_0 + \frac{A}{2} (t_1 + t_2 + t_3)^2 \quad (5)$$

где $t_3 = \frac{l_2}{v_0}$. Если принять $t_1=t_3$ ($l_1=l_3=l$), то для полной ширины пакета получим

$$2x = 2x_0 + \frac{A}{\theta_0^2} (2l_1 + r_0\varphi_0) \quad (6)$$

Обозначим ширину импульсов на выходе, соответствующих массовых пиков через τ_i (рис.1)

$$\tau_i = \frac{2x_{oi}}{v_{oi}} + \frac{MA}{M_i v_{oi}^3} B^2 \quad (7)$$

где $v_{oi} = \sqrt{\frac{2e}{M_i}} U_0$ ($i=1,2,3$; U_0 - ускоряющее напряжение), $B=2l_1+r_0\varphi$.

Дисперсия (D) анализатора, под которой понимают разность времени прихода двух близких массовых пакетов (M_i и M_{i+1}) имеет вид

$$D = \frac{B}{\sqrt{2eU_0}} (\sqrt{M_{i+1}} - \sqrt{M_i}) \quad (8)$$

Из условия разделения двух массовых пиков можно написать [1]

$$D = \frac{1}{2} (\tau_i + \tau_{i+1}) \quad (9)$$

Поставив (7) и (8) в (9), получим

$$\frac{(2l + r_0\varphi_0) \frac{\sqrt{M_{i+1}} - \sqrt{M_i}}{\sqrt{M_{i+1}} + \sqrt{M_i}}}{x_0 + \frac{Ne^2(2l + r_0\varphi_0)^2}{8\epsilon_0 S U_0}} > 1 \quad (10)$$

Из условия (10) можно получить выражение для максимальной плотности токов пакетов, при которых еще возможно разделение двух массовых пиков M_i и M_{i+1} .

При удельной дисперсии $\gamma = \frac{D}{\tau_i} = 1$ оно имеет вид

$$\frac{j}{U_0^{3/2}} \leq \sqrt{\frac{32e}{M_i} \cdot \frac{\epsilon_0(BC - x_0)}{B^3 C}}$$

где $C = \frac{\Delta M}{4M}$ при $M_{i+1} - M_i \ll M_i, M_{i+1}$.

Зависимость удельной дисперсии и разрешающей способности анализатора от плотности тока ионов имеет вид:

$$\gamma = \frac{BC}{x} \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{M_i}{e} \cdot \frac{B^2}{8\sqrt{2}\epsilon_0} \cdot \frac{j}{U_0^{3/2}}}}$$

$$R = \frac{8\sqrt{2}R_0}{8\sqrt{2} + \sqrt{\frac{M_i}{e} \cdot \frac{B^2}{\epsilon_0}}}$$

где R_0 - разрешающая способность анализатора без учета пространственного заряда.

На рис.2 представлена зависимость удельной дисперсии анализатора от величины объемного заряда для разных x_0 .

Как видно из рисунка ход кривых качественно одинаков, и при значении тока, определяемого длиной дрейфового пути (B) и начальным энергетическим разбросом (x_0), удельная дисперсия приближается к 1, что соответствует нарушению условия (9). Это согласуется с основным условием работы времяпролетного масс-спектрометра высокого разрешения. Так, например, если при $x_0 = 1,74 \cdot 10^{-4}$ м плотность тока ионов, соответствующая нарушению условия (9) равна $4,76 \cdot 10^{-2}$ А/м², то при $x_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $j = 3,8 \cdot 10^{-3}$ А/м².

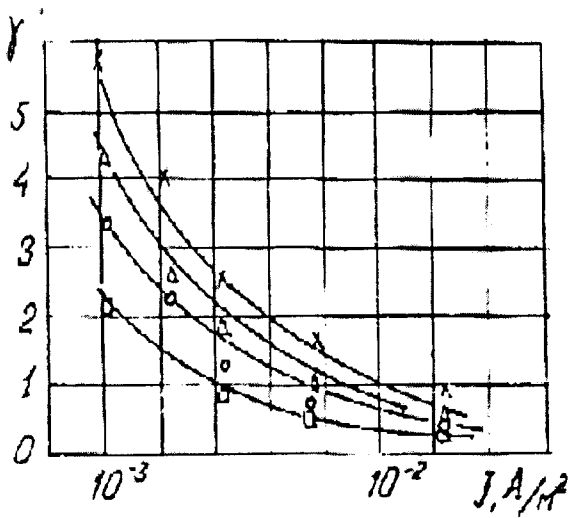


Рис.2. Зависимость удельной дисперсии от плотности ионного тока $x-x_0=1,7 \cdot 10^{-4}$, $\Delta - 2,4 \cdot 10^{-4}$ $0-7,0 \cdot 10^{-4}$.

На рис.3 приведена зависимость R/R_0 от тока ионов в пакете для различных сечений пакетов (S). Как видно из рисунка величина ионного тока, при котором влиянием пространственного заряда можно пренебречь ($R/R_0 > 0,7$) смещается в большую сторону с увеличением S .

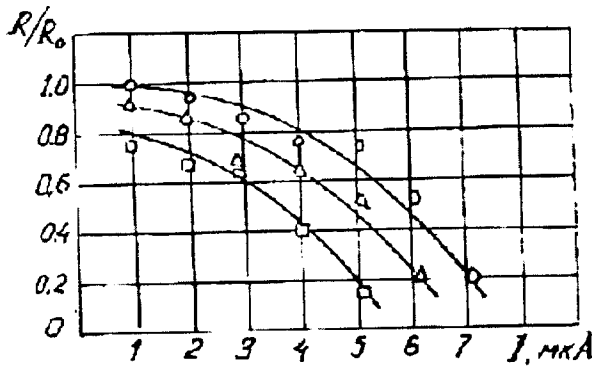


Рис.3. Зависимость разрешающей способности от тока ионов $0-S=4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$, $\Delta - 10^{-5} \text{ м}^2$, $\square - 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$.

Следовательно, с расширением щели источника влияние пространственного заряда начинает сказываться при больших значениях токов. Так если при ширине щели $d = 0,6$ мм разрешение практически постоянно до токов 30 мкА, то при $d = 1,0$ мм $J = 60$ мкА. Малые значения токов ионов, при которых вклад объемного заряда незначителен, обусловлены тем, что приведенные на рис.2 и 3 значения удельной дисперсии и разрешающей способности вычислены для уровней 10% максимальной амплитуды массовых пиков. Это, на наш взгляд, удобно для уверенного разделения двух пиков, сильно отличающихся по амплитуде.

Для оценки влияния пространственного заряда на уширение ионного пакета в поперечном направлении рассмотрим движение ионов в аксиально-симметричном участке дрейфового пространства под воздействием, как электрических полей самого цилиндрического конденса-

тора так и полей, обусловленных собственными зарядами ионов.

Известно, что на ионный пакет, движущийся в радиальном поле цилиндрического поля, действует квазиупругая возвращающая сила F_v , пропорциональная Δr - отклонению траектории иона от средней линии r_0 .

$$F_v = -2M_i \omega_0^2 \Delta r \quad (11)$$

где $\omega_0 = v_0/r$ - угловая скорость движения иона. Как было отмечено выше, действующая на ионы кулоновская сила пространственного заряда равна

$$F_k = eE_k = \frac{e\rho}{\epsilon_0} \Delta r \quad (12)$$

Вне луча $\Delta r > a$ (см. рис.4) кулоновская сила постоянна и равна

$$F_{k_0} = e \frac{\rho}{\epsilon_0} \cdot a$$

Ход зависимостей сил F_v и F_k от Δr представлен на рис.4.

Уравнение движения ионов внутри пакета теперь будет иметь вид

$$M \frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} = -2M\omega_0^2 \Delta r + e \frac{\rho}{\epsilon_0} \Delta r$$

или

$$\frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} + (2\omega_0^2 - \omega_p^2) \Delta r = 0 \quad (13)$$

где $\omega_p = \sqrt{\frac{e\rho}{\epsilon M_i}}$ - плазменная частота ионов, соответ-

ствующая концентрации ионов в пакете. Фокус получается при угле

$$\varphi = \frac{\pi}{\sqrt{2 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{2\omega_0^2} \right)}} \quad (14)$$

Это выражение отличается от известного условия фокусировки конденсатора Юза-Рожанского ($\varphi = \pi/\sqrt{2}$) и совпадает с выражением, полученным в [12].

При $\omega_p^2 < 2\omega_0^2$ увеличение плотности тока ионов приводит к увеличению φ , что должно приводить к уширению пакета в поперечном направлении при фиксированном положении второй и третьей диафрагм. При $\omega_p^2 > 2\omega_0^2$ знак при втором члене уравнения (13) ме-

няется, и пакет становится неустойчивым. Это обусловлено тем, что внутри пакета результирующая сила $F_p = F_a + F_k$ направлена от равновесной поверхности $\Delta r = 0$ и возрастает с увеличением Δr (рис.4).

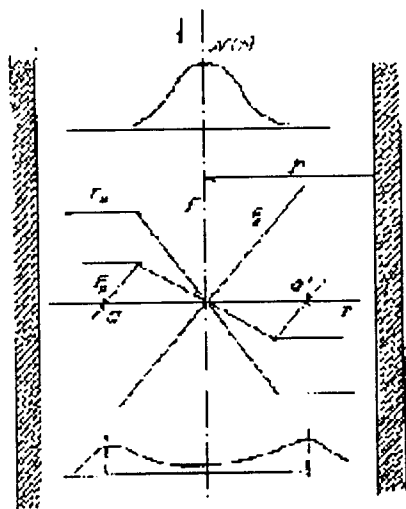


Рис.4. Силы, действующие на ионы в осесимметричном электрическом поле.

Если $F_k > F_a$, то положение ионов становится неустойчивым, и они будут отталкиваться от центра пакета.

Однако, за пределами пакета нарастание расталкивающей силы прекращается, тогда как возвращающая сила продолжает расти. В итоге получается две устойчивые точки, "аа", в окрестности которых результирующая сила направлена к этим точкам и возрастает по мере удаления от них. Это означает, что движущийся в аксиально-симметричном электрическом поле ионный пакет должен расщепляться на два устойчивых пакета, которые собираются вблизи поверхностей, проходящих через точки "аа" (см. рис.4).

Таким образом, условие $\omega_p^2 = 2\omega_0^2$ является критерием перехода к режиму, в котором пучок расщепляется. Определяемый из этого условия критический ток равен

$$\frac{i}{U_0^{3/2}} = 4\epsilon_0 \left(2 \frac{e}{M_i} \right)^{1/2} \frac{S}{r_0} \quad (15)$$

Экспериментальные исследования амплитуды массовых пиков на выходе анализатора показали, что, начиная с некоторого значения тока ионов, наблюдается уменьшение амплитуды с увеличением j . При достижении критического значения некоторые пики спектра исчезают вовсе.

Таким образом, чтобы избежать эффектов, обусловленных пространственным зарядом необходимо работать при токах, не превышающих значение, определяемое выражением (15).

[1] А.А. Сысов. "Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок", М.: Электроатомиздат, 1983.
 [2] Масс-спектрометрия и химическая кинетика. Сб. статей под ред. В.Л. Гальроза, М.: Наука, 1985, с.342.
 [3] Ю.А. Быковский, В.Н. Невоши. Лазерная масс-спектрометрия, М.: Энергоатомиздат, 1985, с. 128.
 [4] М.Р. Бедилов, Т.Б. Сатыбалдыев, Т.Г. Цой. Журн. анал. химии. Т.46, № 9, 1991, с.1742.
 [5] И.Д. Ковалев, К.Н. Малышев, П.А. Шмонин. Журн. аналит. химии. Т.53, №1, 1998, с.38.
 [6] В.А. Олейников, А.А. Сысов. Методика расчета и исследование фокусирующих свойств аксиально-сим-

метричных полей. ВИНТН препринт №2971-80ДСП от 11.07.80.
 [7] В.И. Каратаев, Б.А. Мамырин, Д.В. Шмик. ЖТФ Т41, №7, 197.
 [8] В.А. Олейников, А.А. Сысов, К.З. Нуриев, Р.А. Исмаилов. А.С. №1256101.
 [9] Б.А. Мамырин, Д.В. Шмик. ЖЭТФ Т.64 №1. 1973, с.82.
 [10] A.J.T. Holmes Beam Transport. Radiation Effects 1979. v. 44, p.47-58.
 [11] K.Z. Nuriev, N.A. Mamedov, T.K. Nurubeyli. Second international Symposium on Mathematical and computational Application Baku September 1-3 1999, p.84.
 [12] Г.Ю. Гомоюнова, И.Г. Козлов. ЖТФ Т. 38, 1968, с.581.

K.Z. Nuriyev, N.A. Məmmədov, T.K. Nurubəyli

İONLARIN HƏCMİ YÜKLƏRİNİN ENERJİ- VƏ KÜTLƏ ANALİZATORLARININ DİSPERSİYA XARAKTERİSTİKALARINA TƏSİRİ

Təqdim olunmuş məqalədə, tədqiq edilən ionların həcmi yüklərinin, hərəkət vaxtına görə fərqlənən kütlə spektrometrlərinin dispersiya xarakteristikalarına təsiri öyrənilərək, müəyyən edilməmişdir ki, ion cərəyanının müəyyən kritik qiymətindən aşağı qiymətlərdə həcmi yüklərin təsiri ilə əlaqədar olan effektlər müşahidə olunmur.

K.Z. Nuriev, N.A. Mamedov, T.K. Nurubeyly

THE INFLUENCE OF THE SPATIAL CHARGE OF IONS ON THE DISPERSE CHARACTERISTICS OF ENERGY-AND MASS-ANALYZERS

In this article the influence of own volume charge of ions on the dispersion-characteristics of the time-span mass-spectrometer and the drift space which includes axial-symmetrical electrical field are considered. It is shown, that the field of own volume charge in the ion packet causes the broadening of the packet in the longitudinal direction, which in turn leads to the deterioration of resolution and specific dispersion of mass-analyzer.

The expression for the value of maximal density of ion current, of which the selection of two mass peaks is yet possible, is obtained.

Дата поступления: 05.04.00

Редактор: А.М. Гашимов