

10; 12

© 1990 г.

ТРАНСМИССИЯ И РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ В РЕЖИМЕ СЕПАРАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ОБЛАСТИ СТАБИЛЬНОСТИ КВАДРУПОЛЬНОГО ФИЛЬТРА МАСС

Г. И. Шагимуратов, Н. В. Коненков, С. С. Силаков, Г. А. Могильченко

Представлены результаты исследования режима сепарации ионов в промежуточной области стабильности КФМ, локализованной вблизи параметров $a=3.0$ и $q=3.2$. На основе численного расчета параметров эллипсов захвата определены трансмиссия КФМ, установлены эффективная апертура анализатора и допустимые значения скоростей влета ионов, рассмотрены эффекты фокусировки ионного пучка. Результаты эксперимента подтверждают качественно теоретические выводы. Предполагаемые области применения исследуемого режима — ВИМС, тандемная масс-спектрометрия, а также газовый анализ с повышенной разрешающей способностью.

Для ряда приложений, таких как тандемная масс-спектрометрия [1], масс-спектрометрия вторичных ионов [2], могут оказаться полезными ионно-оптические свойства ряда областей стабильности квадрупольного фильтра масс. К ним относим возможность сепарации по массам с относительно большим разбросом по энергиям анализируемых ионов и хорошей разрешающей способностью.

В данной работе исследуются характеристики режима сепарации ионов в области стабильности, локализованной вблизи параметров $a=3$ и $q=3.2$ [3]. Указанную область будем называть промежуточной, поскольку ее границы определяются характеристическими уравнениями первой и второй областей стабильности [4].

Некоторые характеристики этой области изучались теоретически ранее [3], но практического применения режим сепарации в промежуточной области не нашел [5]. Причиной этому, видимо, являлись необходимость использования более высоких рабочих напряжений (в 4.6 раза по сравнению с обычным режимом), конечность полосы пропускания ($q/\Delta q \geq 34$) вследствие «природной» топологии данной области, наличие более сильных краевых полей.

1. Рабочая область стабильности

На рис. 1 показана рабочая область промежуточной зоны стабильности, где возможна аппаратурная перестройка полосы пропускания Δm фильтра масс

$$R \equiv \frac{m}{\Delta m} = \frac{q_M}{\Delta q} = \frac{0.170}{\lambda_M - \lambda} = \frac{1.100}{a_M - a_q}. \quad (1)$$

Здесь R — относительная разрешающая способность, m — масса иона, $q_M = 3.23408$ и $a_M = 3.16429$ — координаты вершины диаграммы стабильности, Δq — полоса пропускания по оси q , $\lambda = a/2q = U/V$ — отношение постоянной составляющей напряжения U к амплитуде V ВЧ напряжения на электродах анализатора; $a = 2\lambda q$ — линия сканирования, $a_q = 2\lambda q_M$. Координаты a_q и q_M характеризуют положение центра полосы пропускания КФМ.

На рис. 1 приведены также изолинии характеристических показателей β_x и β_y , определяющих спектральный состав колебаний ионов по осям x и y КФМ. Для положительных ионов ось x проходит через вершины противоположных электродов фильтра масс, на которые подается положительный потенциал.

2. Параметры эллипсов захвата

Для определения условий ввода ионов в анализатор, расчета трансмиссии КФМ используем метод анализа фазового объема стабильных траекторий ионов на основе численного расчета параметров A , B , Γ эллипсов захвата [6].

На рис. 2, *a*, *б* представлены зависимости параметров A , B , Γ эллипсов захвата для x - и y -траекторий от начальной фазы влета ξ_0 , рассчитанные матричным методом [4] с шагом $\Delta\xi = \pi/400$, где $\xi =$

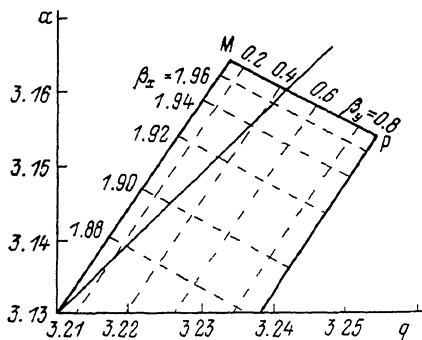


Рис. 1. Рабочая область промежуточной зоны стабильности.

$a = 2 \lambda q$ — линии сканирования ($\lambda = 0.4875$).

$= \omega t/2$ — безразмерный параметр времени, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота ВЧ поля.

Характер изменения A , B , Γ от фазы влета ξ_0 аналогичен для x -траекторий второй области стабильности, а для y -траекторий — первой области [6]. Поэтому с точки зрения понной оптики промежуточная область представляет собой «смесь» двух областей.

3. Условия ввода ионов

Для согласования источника ионов с фильтром масс важно знание эффективной апертуры КФМ и допустимых значений начальных скоростей \dot{x}_0 и \dot{y}_0 . Расчет начальных величин координат ионов x_0 и y_0 и скоростей \dot{x}_0 , \dot{y}_0 в зависи-

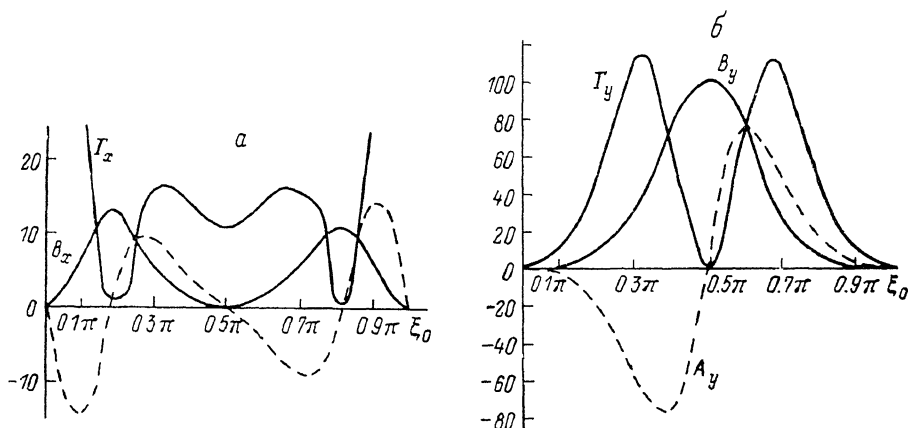


Рис. 2. Параметры эллипсов захвата в зависимости от фазы влета ионов.

$a = 3.14429$, $q = 3.23408$, $\beta_y = 0.503$, $\beta_x = 1.933$.

мости от разрешающей способности R (1) производим, используя выражение для максимального значения амплитуды u_{\max} колебаний иона, выраженного через начальные условия ввода u_0 , \dot{u}_0 [6],

$$u_{\max} = [B_{\max} (\Gamma u_0^2 + 2A u_0 \dot{u}_0 + B \dot{u}_0^2)]^{0.5}, \quad (2)$$

где B_{\max} — максимальное значение B (ξ_0) (рис. 2), $u = x$ или y .

В выражении (2) предполагается, что время сортировки ионов велико.

Рассмотрим две физические ситуации: 1) на вход анализатора падает параллельный пучок ($u_0=0$), 2) на вход анализатора падает узкий пучок ионов под некоторым углом ($u_0 \neq 0$). В соответствии с (2) для двух указанных условий получим

$$u_0 = \frac{r_0}{\sqrt{B_{\max}}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{d\xi_0}{\sqrt{\Gamma(\xi_0)}}, \quad (3)$$

$$\dot{u}_0 = \frac{r_0 f}{\sqrt{B_{\max}}} \int_0^{\pi} \frac{d\xi_0}{\sqrt{B(\xi_0)}}, \quad (4)$$

где r_0 — радиус поля анализатора [5] (радиус вписанной окружности между вершинами электродов). В (3) и (4) отражено усреднение величин u_0 и \dot{u}_0 по периоду фазы влета ξ_0 .

Рассчитанные значения x_0 , \dot{x}_0 и y_0 , \dot{y}_0 от величины R , определяемой в соответствии с выражением (1), показаны на рис. 3. Шаг интегрирования методом трапеций в (3) и (4) составлял $\Delta \xi_0 = \pi/20$. Из рис. 3 следует, что при небольших R допустимые значения начальных положений ионов по оси x в два раза больше, чем по y . При дальнейшем уменьшении полосы пропускания при

$$R \simeq 3000 \quad x_0 = y_0. \quad (5)$$

Начальные скорости \dot{x}_0 и \dot{y}_0 отличаются более чем на два порядка. Обработка результатов рис. 3 дает, что при $R \geq 100$

$$x_0 = 0.65 (\Delta m/m)^{0.48}, \quad \dot{x}_0 = 0.35 r_0 f (\Delta m/m)^{0.27}, \quad (6)$$

$$y_0 = 0.28 r_0 (\Delta m/m)^{0.28}, \quad \dot{y}_0 = 0.15 r_0 f (\Delta m/m)^{0.53}. \quad (7)$$

Для сравнения приведем аналогичные оценки для обычного режима сепарации [4]

$$x_0, y_0 = 0.56 r_0 (\Delta m/m)^{0.5}, \quad (8)$$

$$\dot{x}_0, \dot{y}_0 = r_0 f (\Delta m/m)^{0.5}. \quad (9)$$

Сравнение (6), (7) с (8), (9) показывает, что для получения 100%-ной трансмиссии при высокой разрешающей способности фильтра масс (без учета краевых полей) условия захвата по поперечным скоростям и начальным положениям выше, чем в первой области из-за более слабой зависимости $\dot{x}_0(R)$ и $y_0(R)$.

4. Трансмиссия фильтра масс

Трансмиссия T характеризует долю прошедших ионов через КФМ при исходном распределении начальных координат и скоростей. Величина T рассчитывалась по формуле

$$T = \left(\sum_{i=1}^P \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N T_{ij}^x T_{ik}^y \right) / PMN, \quad (10)$$

где $P = 20$ — число интервалов разбиения начальной фазы ξ_0 влета ионов; T_{ij}^x и T_{ik}^y — элементы матриц, определяемые как

$$T_{ij}^x = \begin{cases} 1, & \text{если } x_{\max} < r_0, \\ 0, & \text{если } x_{\max} \geq r_0, \end{cases} \quad T_{ik}^y = \begin{cases} 1, & \text{если } y_{\max} < r_0, \\ 0, & \text{если } y_{\max} \geq r_0, \end{cases} \quad (11)$$

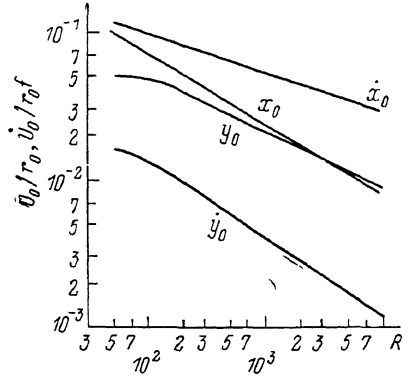


Рис. 3. Максимальные значения координат и скоростей в зависимости от разрешающей способности R .

i — номер интервала $\Delta \xi_0 = \pi/20$ фазы влета; j, k номера начальных координат и скоростей по осям x и y соответственно.

В расчетах выбиралось $M=N=40$, что обеспечивало моделирование потока ионов с числом 32 000 за время, равное периоду ВЧ поля.

На рис. 4 представлены зависимости трансмиссии T от фазы влета ξ_0 ионов при различных значениях разрешающей способности R . Сплошным линиям соответствует ввод параллельного оси анализатора пучка ионов ($\dot{u}_0=0$) квадратного сечения с площадью $\gamma=0.1\%$ квадратной апертуры $4r_0^2$. При небольших величинах R эффективно идет захват ионов при фазах влета $0, \pi/2, \pi$. В отличие от первой области [6] максимум трансмиссии при высоких R приходится на фазу $\pi/2$.

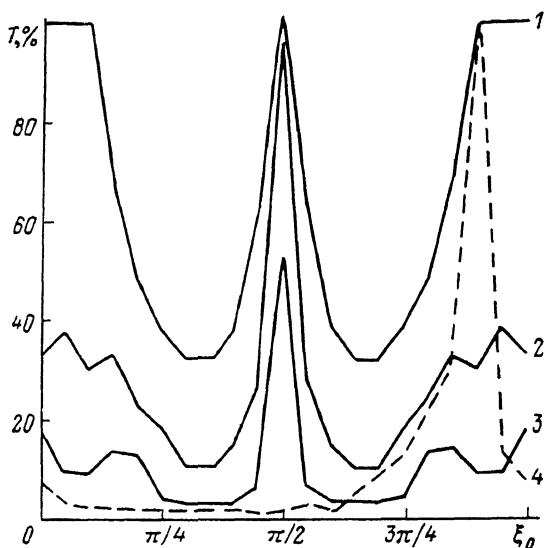


Рис. 4. Зависимость трансмиссии T от фазы влета ионов при различных значениях разрешающей способности.

$\gamma=0.1\%$; 1 — 55, 2 — 300, 3 — 2000, 4 — 4000; $\dot{u}_0=-2u_0$.

Фокусировка ионов на вход анализатора моделировалась заданием распределения начальных скоростей по закону $\dot{u}_0 = -r u_0$. Зависимость $T(\xi_0)$ для случая $p=2$ и $R=4000$ представлена штриховой кривой 4. Максимум трансмиссии в этом случае приходится на $\xi_0 = 9\pi/10$ и смещается на $\xi_0 = \pi/10$ при $p=-2$. Полученный результат указывает на эффективность фокусировки пучка на вход анализатора, что иллюстрируется на рис. 5. Влияние фокусировки отчетливо выражено при высоких значениях R . Анализ показывает, что чем больше эффективная площадь сечения пучка и выше R , тем отчетливее проявление максимума на зависимости $T(p)$ (рис. 5). Здесь наиболее сильно происходит захват ионов по координате x , когда параметр A_x максимален при $\xi_0 = \pi/10$ и $\xi_0 = 9\pi/10$ (рис. 2, а).

На рис. 6 приведены зависимости $T(R)$ при различных значениях эффективной апертуры пучка квадратного сечения для случая $\dot{u}_0=0$. Сравнение данных рис. 5 с результатами работы [6] для первой области показывают, что трансмиссия в рассматриваемой области в 3 раза ниже, чем в обычном режиме сепарации.

5. Экспериментальные результаты

В экспериментальных исследованиях использовался КФМ с цилиндрическими электродами длиной 275 мм и диаметром 16 мм. Диаметр входной диафрагмы КФМ составляет 4 мм. Использовался источник ионов простой конструкции, содержащий двухэлементную экстрагирующую линзу. ВЧ генератор имел рабочую частоту 1 МГц и выходную амплитуду ВЧ напряжения до 3.2 кВ.

На рис. 7 представлены зависимости интенсивности массового пика ионов N_2^+ от разрешающей способности $R_{0.5}$, определенной по 50%-му уровню высоты, для двух режимов: кривая 1 — обычный, 2 — промежуточной области.

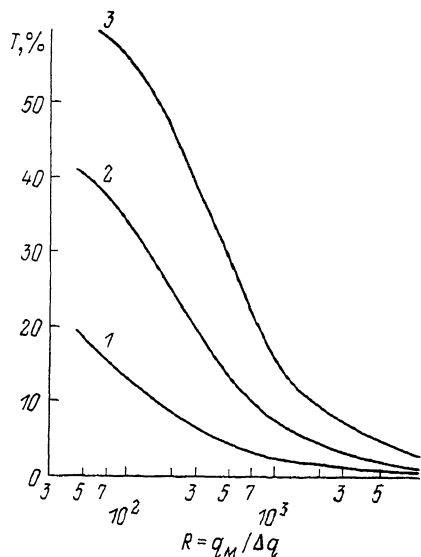
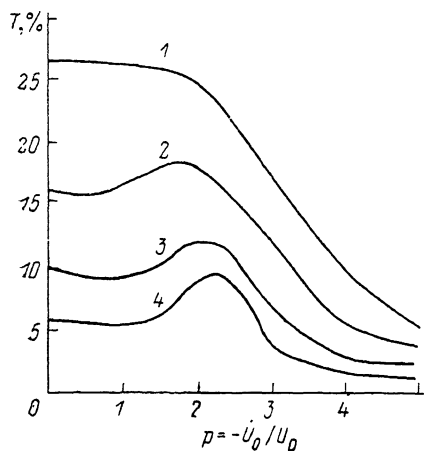


Рис. 5. Трансмиссия как функция параметра фокусировки p при различных величинах R .
1 — 500, 2 — 1000, 3 — 2000, 4 — 4000; $\eta = 0.1$ %.

Рис. 6. Зависимость трансмиссии от разрешающей способности при различных значениях параметров $\eta = x_a^2/r_0^2 \cdot 100$ %.
1 — 1, 2 — 0.25, 3 — 0.1 %; $\alpha_0 = 0$.

Давление остаточной атмосферы вакуума 10^{-5} Па, ток эмиссии электронов на анод источника ионов для кривой 1 20 мкА, для кривой 2 40 мкА при ускоряющей разности потенциалов соответственно 10 и 15 В. В соответствии с результатами численного анализа более высокая трансмиссия анализатора, работающего при высоких значениях разрешающей способности. В обычном режиме предельное значение разрешающей способности при указанных условиях составляет 470 (рис. 7), в то время как в режиме сепарации промежуточной области более 2000. Укажем здесь, что при энергиях ионов 18 эВ достигалась предельная разрешающая способность на ионах N_2^+ 60—90 М в режиме работы промежуточной области. Разрешающая способность в обычном режиме (рис. 7, кривая 1) ограничена временем сортировки, характеризуемая числом n периодов ВЧ поля пребывания стабильного иона в анализаторе [4],

$$R = n^2/h_1,$$

где в нашем случае $h_1 \approx 9$.

Это говорит о хорошем согласовании источника ионов и анализатора, поскольку, как правило, $h_1 = 12-30$ [4] и зависит от ряда факторов. Для промежуточной области, выбирая не лучший вариант $R=2000$ при энергии ионов 15 В, находим оценку $h < 1.3$. Таким образом, в режиме анализа промежуточной области при заданной разрешающей способности необходимое время сорти-

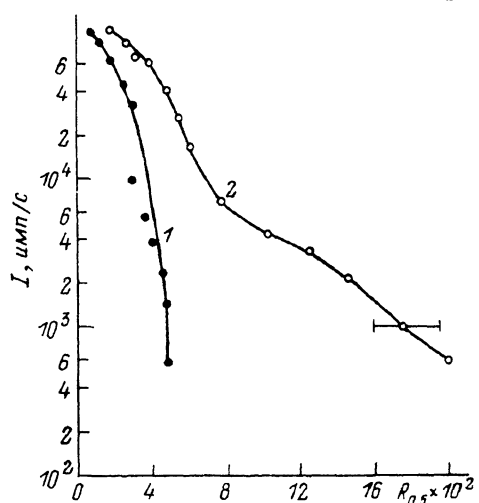


Рис. 7.

ровки ионов на порядок ниже, чем в первой области (обычный режим), что обусловлено более сильной зависимостью изменения характеристических показателей β_x и β_y в рабочей области параметров a , q (рис. 1). Эти свойства области рис. 1 позволяют при обычных длинах анализаторов производить масс-анализ с высоким разрешением и большим разбросом по энергиям 10—100 эВ анализируемых ионов, что важно при сборе вторичных ионов в методе ВИМС. При хорошей трансмиссии КФМ в режиме работы промежуточной области легко наблюдается спектр масс легких ионов, начиная с $m=1$ а. е. м.

Влияние краевых постоянных полей оценивалось косвенно по пропусканию ионов Xe^+ с энергией 8 эВ. Достигается разрешающая способность $R_{0,5} = 3000$.

Выводы

1. Трансмиссия КФМ в режиме сепарации в промежуточной области в три раза хуже, чем в обычном режиме.

2. Максимум захвата ионов при малой полосе пропускания соответствует начальным фазам влета в случае параллельного пучка $\pi/2$, сходящегося и расходящегося при $\pi/10$ и $9\pi/10$.

3. Оптимум параметра p фокусировки составляет ≈ 2 .

4. Эффективная апертура КФМ в промежуточной области выше, чем в первой.

5. Время сортировки ионов при заданной разрешающей способности меньше на порядок, чем в обычном режиме.

6. Наличие более сильных краевых полей не является критичным для реализации указанного режима.

7. Несмотря на ограниченность сверху полосы пропускания КФМ, легко осуществляется наблюдение спектра масс ионов с массой $m=1$ а. е. м.

Таким образом, считаем, что результаты настоящей работы подтверждают практическую значимость режима сепарации в промежуточной области для целей ВИМС, тандемной масс-спектрометрии, а также газового анализа с повышенной разрешающей способностью.

Список литературы

- [1] *Glish C. L., McLuckey S. A.* // *Analyt. Instrum.* 1986. Vol. 15 (1). P. 1—36.
- [2] *Черепин В. Т.* Ионный зонд. Киев: Наукова думка, 1981. 327 с.
- [3] *Dawson P. H.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1974. Vol. 11. N 6. P. 1151—1153.
- [4] *Dawson P. H.* *Quadrupole mass spectrometry and its applications.* Amsterdam, 1976. 274 p.
- [5] *Слободенюк Г. М.* Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 267 с.
- [6] *Dawson P. H.* // *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* 1974. Vol. 14. P. 317—337.

Поступило в Редакцию
1 ноября 1988 г.