

УДК 621.384.8

Герасимов В.А., Шелпакова И.Р. Искажение зарядового состава ионов при их переносе в искровом ионном источнике масс-спектрометра // Научное приборостроение. Л., Наука, 1987.

На масс-спектрометре с искровым ионным источником исследован зарядовый состав ионов по сечению ускоренного пучка. Экспериментально показано, что из-за фокусирующего эффекта отверстия в ускоряющем электроде отношение интенсивностей токов ионов разной зарядности меняется по сечению пучка в пределах порядка величины. Размеры неоднородностей в пучке соизмеримы с геометрическими размерами коллимирующих щелей ионного источника, поэтому в зависимости от юстировки вытягивающего отверстия относительно этих щелей меняется содержание многозарядных ионов в регистрируемом масс-спектре. Библиогр.4 назв. Ил.4.

В.А.Герасимов, И.Р.Шелпакова

ИСКАЖЕНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА ИОНОВ ПРИ ИХ ПЕРЕНОСЕ В ИСКРОВОМ ИОННОМ
ИСТОЧНИКЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Ранее [1] мы отмечали, что невоспроизводимость соотношения ионов разной зарядности в регистрируемых масс-спектрах может быть обусловлена неравномерным их распределением по сечению ускоренного пучка и недостаточной воспроизводимостью оборки съемных элементов в источнике ионов искрового масс-спектрометра. Действительно, из общих соображений следует ожидать, что электрическое ускоряющее поле, провисающее через вытягивающее отверстие в зону свободного разлета искровой плазмы, собирает и фокусирует пучок ионов таким образом, что при дальнейшем следовании ионы с повышенной зарядностью ($Z > 1$) или с относительно малой начальной энергией концентрируются в центральной части ускоренного пучка, а на его периферии остаются однозарядные и высокоэнергетичные ионы. На рис.1 в качестве примера представлены рассчитанные на ЭИМ^{*} траектории однозарядных ионов, выходящих с поверхности образца под одинаковым углом ($\lg \alpha_0 = 0.1$) к ионно-оптической оси источника, но отличающихся начальными энергиями E_0 . По мере

* Расчеты выполнены Л.Н.Галль и Г.Д.Черкашиной по программе КСИ-БЭСМ.

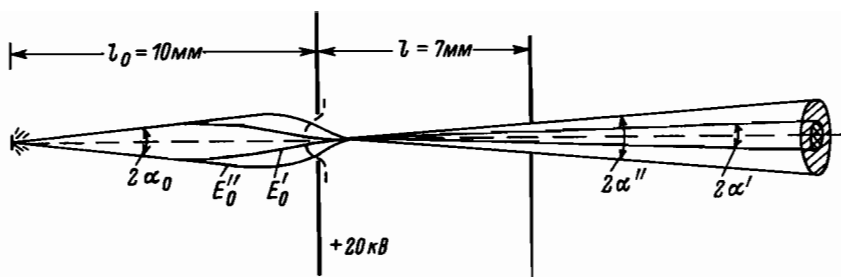


Рис.1. Фокусировка ионов вытягивающим отверстием ускоряющего электрода (20 кВ) ($E_0' < E_0$).

уменьшения E_0 уменьшается угол α отклонения траекторий ускоренных ионов от осевой линии пучка. При прочих равных начальных параметрах (E_0 , α_0 , масса) следует ожидать, что эффект концентрирования ионов в приосевой области ускоренного пучка будет тем больше, чем выше кратность ионизации атома: $\lg \alpha = f(E_0/Z)$. Это утверждение справедливо, если остаточный потенциал на электродах после искрового разряда несущественно влияет на величину E_0 , а ускорение ионов по механизму Плотто [2] также незначительно. В противном случае $E_0(Z) = Z E_0(Z=1)$ и тогда отклонение траекторий ускоренных ионов не должно зависеть от их заряда: $\lg \alpha = f(Z E_0/Z) = f(E_0)$, а соотношение ионов разной зарядности в этом случае должно быть постоянно по всему сечению ускоренного пучка.

До настоящего времени при изучении аппаратных искажений результатов анализа и обсуждении проблем воспроизводимости и правильности метода искровой масс-спектрометрии (ИМС) не учитывался эффект фокусировки ионного пучка как возможный источник погрешностей метода. В работе [3], где изучалось распределение однозарядных ионов по сечению ускоренного пучка, обнаружено, что в центральной части пучка повышено содержание легких ионов (B^+ , C^+ , O^+), а на периферии пучка — относительно более тяжелых ионов (nC^+ , Sr^+ , Ba^+). Наблюдаемую картину авторы объясняют аналогичным распределением ионов в искровом канале.

В настоящей работе экспериментально исследован зарядовый состав ионов по сечению ускоренного пучка.

Методика эксперимента

Работа выполнена на масс-спектрометре MS-702 с искровым источником ионов, оборудованным авторегулятором межэлектронного промежутка, который стабилизирует напряжение обсыкивания образца. Униполярной высокочастотной искрой обсыкивали стандартный образец ВНИМСО (сталь, комплект 46, № 464) с помощью танталового противоэлектрода, который служил катодом. Расстояние между искрой и ускоряющим электродом с вытягивающим отверстием устанавливали ~ 10 мм. С целью отбора ионов с направления наибольшей интенсивности потока [4] положение искры смещали на 1–1.5 мм вверх от оси прибора. Диаметр вытягивающего отверстия 2 мм. Для уменьшения "провисания" ускоряющего поля в зону свободного разлета ионов типовую тонкостенную (~ 0.2 мм) диафрагму с вытягивающим отверстием заменили толстостенной (~ 2 мм). В процессе эксперимента эта диафрагма могла перемещаться с помощью дополнительного манипулятора перпендикулярно оси источника в плоскости ускоря-

щего электрода. Таким образом, на заземленной границе ускоряющего промежутка щель (0.5×1) мм², отстоящая на 7 мм от ускоряющего электрода, "освещалась" последовательно различными участками ускоренного пучка ионов. Далее, на расстоянии ~ 30 мм от ускоряющего электрода, пучок коллимировался объектной щелью (0.125×1) мм² и проходил в анализатор. (Указанные размеры соответствуют типовому блоку коллимирующих щелей, который используется при выполнении аналитических работ).

В другом варианте диафрагма с вытягивающим отверстием могла поворачиваться относительно оси, проходящей горизонтально через вытягивающее отверстие в плоскости ускоряющего электрода. В результате при неизменном положении центра вытягивающего отверстия изменялся угол между начальными траекториями ускоренных ионов в пучке и осью ионно-оптической системы. Соответственно щель на заземленной границе ускоряющего промежутка "освещается" последовательно различными участками падающего на нее пучка.

Соотношение токов много- и однозарядных ионов рассчитывали по интенсивности линий масс-спектра на фотопластине без поправки на изменение чувствительности фотоэмульсии к многозарядным ионам.

Результаты и их обсуждение

Из рис.2 видно, что изменения интенсивности линий ионов основы Fe и при-

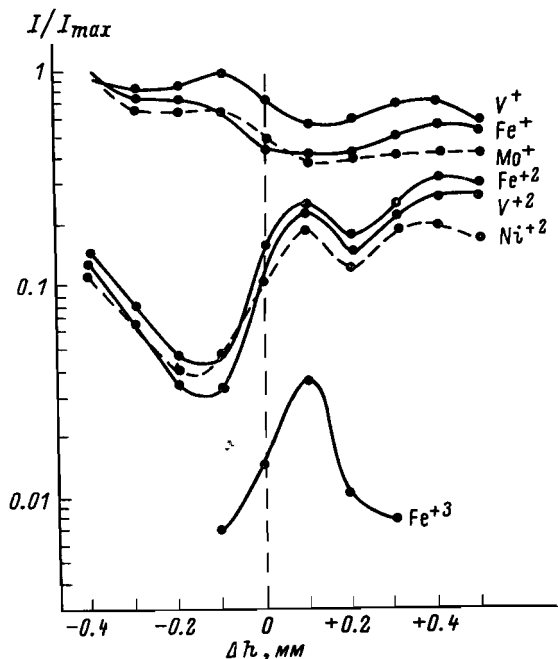


Рис.2. Зависимость интенсивности линий масс-спектра от смещения (Δh) вытягивающего отверстия относительно ионно-оптической оси источника. Шаг смещения — 0.1 мм.

месеи одинаковой зарядности подобны, в то время как при сопоставлении интенсив-

ностей линий ионов разной зарядности наблюдаются существенные различия. Интенсивности нормированы к максимальному значению этой величины для каждого элемента.

Максимумы кривых $i^+ = f(\Delta h)$ и $i^{+2} = f(\Delta h)$ на рис.3 взаимно сдвинуты из-за наклонного падения исходного потока

ионов — искра смещена вверх от оси источника [4]. Максимум кривой общего ионного тока $i_\Sigma = f(\Delta h)$ занимает промежуточное положение между максимумами i^+ и i^{+2} , что вполне естественно, так как в центральной части пучка существенную долю i_Σ составляет ток ионов повышенной зарядности. Нормировка проводилась по отношению к максимуму ионного тока $i_{\Sigma, \max}$.

При смещении вытягивающего отверстия (диаметр ~ 2 мм) и соответственно ускоренного пучка на 0.5 мм вверх или вниз относительно оси ионно-оптической системы источника общий ионный ток изменяется почти на порядок величины (рис.4, а), а уменьшение в 2 раза происходит при смещении на ± 0.2 мм. В случае отклонения диафрагмы на угол $\beta = \pm 3^\circ$ от параллельности с заземленной границей ускоряющего промежутка общий ионный ток также уменьшается на порядок величины (рис.4, б). При этом смещение центра ускоренного ионного пучка относительно оптической оси прибора не превышает

$$\ell \tan \beta = \pm 0.2 \text{ мм} (\ell = 7 \text{ мм, см.рис.1}).$$

Уменьшение i_Σ в 2 раза происходит при отклонении

диафрагмы на $\pm 1^\circ$ от осесимметричного положения, т.е. при смещении центра ускоренного пучка от оси источника на величину порядка $\ell \tan (\pm 1^\circ) \approx 0.1$ мм. Результаты измерения i_Σ при последовательном смещении положения вытягивающего отверстия свидетельствуют о соизмеримости поперечного сечения пучка ускоренных ионов с размерами коллимирующих щелей и возможными величинами погрешности их сборки.

Форма кривых I^{+2}/I^+ для основы и примесей (Ti, V, Cr, Ni, Nb, Mo) в главных чертах одинакова, однако в целом существенно отличается от формы кривых i_Σ за счет асимметрии ветвей по разные стороны от осесимметричного положения. По-видимому, это обусловлено некоторым перераспределением ионов разной зарядности в разлетающемся потоке плазмы из-за асимметричного расположения обыскриваемых электродов [4] при зондовом методе.

Фокусирующий эффект вытягивающего отверстия возрастает с повышением кратности заряда ионов. Характеристики I^{+3}/I^+ для ионов железа, показанные на рис.4, имеют четко выраженный максимум, а изменение величины I^{+3}/I^+ в указанном диапазоне смещений вытягивающего отверстия достигает двух порядков величины. Таким образом, экспериментально выявлена неоднородность ускоренного ионного пучка на примере распределения ионов разной зарядности по сечению пучка, обусловленная близкими начальными энергиями таких ионов: $E_0(x) \approx E_0(x=1)$. Перераспределение ионов в пучке по зарядовому признаку и последующее коллимирование пучка

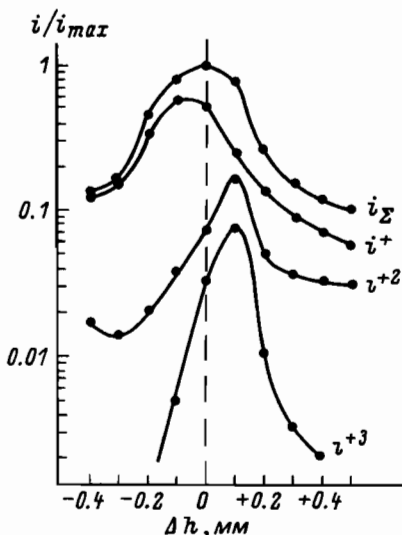


Рис.3. Зависимость общего тока ионов железа i_Σ и его составляющих от смещения (Δh) вытягивающего отверстия относительно ионно-оптической оси источника.

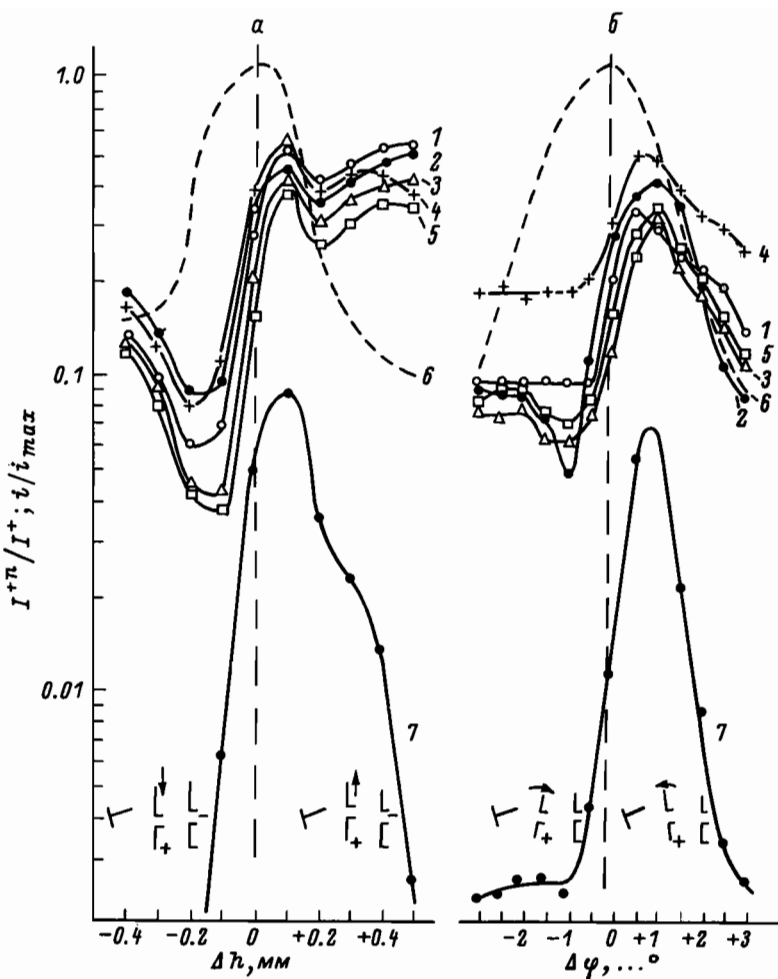


Рис.4. Общий ионный ток и отношения интенсивностей линий многозарядных ионов к интенсивностям линий однозарядных ионов этих же элементов в зависимости от смещения (а) и наклона (б) вытягивающего отверстия относительно оси ионно-оптической системы. Стрелками показано направление смещения и поворота.

1 - $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+}$; 2 - $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+2}$; 3 - $\text{Cr}^{+2}/\text{Cr}^{+}$; 4 - $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+}$; 5 - $\text{V}^{+2}/\text{V}^{+}$; 6 - $i_{\Sigma}/i_{\Sigma, \max}$; 7 - $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$.

объектной щелью приводит к искажению информации относительно зарядового состава ионной плазмы. Дискриминация ионов по массам из-за различия начальных энергий таких ионов (например, при равенстве скоростей разлета) и фокусирующего эффекта вытягивающего отверстия не имеет столь же четко выраженного характера, как в случае с ионами разной зарядности. По-видимому, такой эффект маскируется другими малоизученными факторами. Этот вопрос предполагается исследовать в дальнейшем.

В заключение следует отметить, что в случае с типовой для MS-702 тонкостенной (~ 0.2 мм) диафрагмой с вытягивающим отверстием крутизна кривых i_{Σ} , I^{+2}/I^{+} получается в 2-3 раза меньше. Это объясняется тем, что при тонкостенной диафрагме ускоряющее поле, существенно провисая в зону разлета ионов, собирает эти ионы не только из прямопадающего на вытягивающее отверстие потока, но

и с других направлений. Поэтому на периферии поперечного сечения ускоренного пучка относительно повышено содержание многозарядных и низкоэнергетичных ионов, поступающих в собирающее поле вытягивающего отверстия с боковых направлений. Отечественный масс-спектрометр МХЗЗОИ имеет толстостенную диафрагму с вытягивающим отверстием. Вопрос о роли фокусирующего эффекта в конкретных конструкциях приборов может быть решен для каждого случая отдельно.

Таким образом, при переносе ионного пучка в источнике ионы с повышенной зарядностью концентрируются в центральной части ускоренного пучка за счет фокусирующего эффекта вытягивающего отверстия в ускоряющем электроде. Содержание ионов различной зарядности в регистрируемом масс-спектре не отражает реального распределения их по зарядности в плазме ионного разряда и зависит от юстировки положения ионки и вытягивающего отверстия относительно коллимирующих щелей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И.Р., Герасимов В.А., Юделевич И.Г.// Ж.аналит.химии, 1981. Т.36, № 12. С.2299.
2. Плютто А.А.// Ж.эксперим.и теоретич.физики. 1960. Т.39, № 6. С.1589.
3. Viczian M., Cornides J. Second conference on SSMS and SIMS. Donovaly, Czechoslovakia. 1979. P. 19.
4. Герасимов В.А., Шелпакова И.Р., Рудая Н.С.// Ж.аналит.химии. 1979. Т.34, № 1. С.65.

А.Б.Кирпач, С.В.Лукашенко, В.А.Мартirosов

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОРАЗРЯДНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ФОТОИНИЦИИРОВАННЫХ ПРИБОРНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

В настоящее время исследования импульсных химических лазеров (ЛХИ), начатые сравнительно недавно [1], переживают период подъема. Интерес к изучению и применению ЛХИ определяется тем, что их излучение по спектральной яркости на много порядков превосходит любой другой источник излучения в области ближнего и среднего ИК диапазона, а именно здесь лежит энергия большинства химических связей. Кроме того, возможность перестройки резонатора и селекции отдельных линий генерации делает ЛХИ уникальным исследовательским инструментом в таких областях, как лазерохимия, спектроскопия молекулярных состояний, спектроскопия твердого тела, инфракрасная оптика, оптическое зондирование атмосферы.

В настоящее время разработан импульсный химический лазер ЛХИ-01, который является первым прибором такого типа в СССР. Высокая выходная энергия при относительно небольших размерах обеспечивает ЛХИ-01 хорошую конкурентоспособность по сравнению с аналогичными (по выходной энергии) лазерами, а уникальный спектральный диапазон (2.7-4.2, 9.6-10.6 мкм) обеспечивает лазеру применение в перечисленных областях. Кроме того, фотоиницирование активной среды позволяет применять кванту лазера для работ по флэш-фотолитзу разнообращных (в том числе и агрессивных) газов.

Цель настоящей работы - построение простой расчетной модели оптимизации системы фотоиницирования импульсного химического фторводородного лазера, разработка на ее основе макетной установки, экспериментальная проверка и выработка