

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт»
(государственный университет)**

КАФЕДРА «ВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА»

Лабораторная работа

**Масс спектроскопия остаточных газов
Квадрупольный масс-анализатор**

Москва – Долгопрудный 2013

Лабораторная работа по курсу «Вакуумная электроника»
**Масс спектроскопия остаточных газов. Квадрупольный масс- анализатор. –
М.: МФТИ, 2013**

Составители: Никитин Н.Е., Стариков П.А., Чуприк А.А., Шешин Е.П., Щука А.А.

Содержание

1. Общие сведения	3
2. Статические и динамические масс-анализаторы. Краткий обзор.	4
3. Квадрупольный масс-анализатор	9
4. Описание лабораторной установки.	10
5. Порядок выполнения работы	11
6. Измерение масс-спектров остаточных газов	13
7. Лабораторное задание	17
8. Приложение. Элементарная теория квадрупольного масс-спектрометра	18
9. Вопросы для повторения	24

Масс-спектрометрия – метод исследования пробы вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы. Масс-спектрометрия измеряет массу иона, или, точнее, отношение массы иона к его заряду - m/Z (m – масса иона, измеренная в атомных единицах массы – а.е.м.; Z – заряд иона, измеренный в элементарных зарядах $Z = \frac{Q}{e}$) Анализ вещества происходит по следующим этапам:

1. Превращение нейтральных частиц – атомов или молекул в заряженные частицы – ионы;
2. Разделение образовавшихся ионов в пространстве в соответствии с их отношением m/Z .
3. Измерение интенсивности пучка направленно движущихся ионов с определенным отношением m/Z .

Зависимость количества ионов от величины m/Z представленная в виде графика или таблицы, называется *масс-спектром вещества*. Приборы, в которых регистрация ионов осуществляется *электрофизическими методами*, называются *масс-спектрометрами*, а приборы с регистрацией ионов на *фотопластинках* - *масс-спектрографами*.

1. Общие сведения

Начало развитию масс-спектрологии положено опытами Дж.Дж.Томсона (1898), по определению отношения заряда к массе для «катодных лучей» (т.е. электронов) - в этих опытах и был открыт электрон и измерено его отношение заряда к массе. Позднее (1910г.), Дж.Дж.Томсон ставил опыты по разделению пучков ионов по массам с помощью электрических и магнитных полей, и регистрировал разделенные пучки на фотопластинках, создав таким образом первый в истории физики масс-спектрограф. Им были получены масс-спектры молекул кислорода, азота, угарного газа, углекислого газа и фосгена. Год спустя с помощью своего масс-спектрографа Томсон открывает изотопы неона: неон-20 и неон-22. Первый масс-спектрометр построен А. Демпстером в 1918 г. Ф.Астон в 1919 г исследовал изотопический состав большого числа элементов; его работы положили начало изотопной масс-спектрологии. Первый промышленный серийный масс-спектрометр создал А. Нир в 1940. В 1948 году был создан первый масс-спектрометр с время-пролётным масс-анализатором. В 1952 году сотрудник МФТИ В.Л. Тальрозе впервые наблюдал сигнал метония CH_5^+ при повышенном давлении метана в ионизационной камере. Впоследствии это открытие применяют для аналитических целей и создадут ионный источник с химической ионизацией. В 1953 году В.Пауль патентует квадрупольный масс-анализатор и ионную ловушку...

Современные газовые масс-спектральные приборы состоят из источника ионов, разделителя ионов (масс-анализатора), коллектора (приемника ионов), устройства обработки данных, а также системы вакуумной откачки (рис. 1). Газовые масс-спектрометры работают в

условиях высокого вакуума (10^{-5} - 10^{-6} Торр и выше), что необходимо для уменьшения рассеяния ионного пучка на молекулах остаточных газов – в противном случае снижается разрешающая способность масс-спектрометра. Часто ионный источник и масс-анализатор имеют разные системы откачки и соединяются между собой каналом такого размера, который достаточен лишь для прохождения ионного луча. Такая конструкция предохраняет от ухудшения вакуума в объеме анализатора при внезапном повышении давления в источнике ионов

В современных масс-спектрометрах для сбора данных и управления масс-спектрометром применяются компьютеры, которые позволяют проводить исследования по заранее заданной программе с оптимизацией условий анализа в процессе работы прибора.



Рис.1. Блок-схема масс-спектрометра

Для введения вещества в ионный источник существует специальное устройство, называемое *системой напуска исследуемого вещества*. Система напуска обеспечивает ввод дозированных количеств исследуемого вещества, его минимальное термическое разложение (т.е. сохранение его химического состава при ионизации), и (желательно) автоматическую смену образцов без нарушения вакуума. В частности, система ввода газов и легколетучих веществ представляет собой холодные или обогреваемые стеклянные (или металлические) резервуары с вязкостными или молекулярными натекателями, через которые газообразное вещество поступает в область ионизации.

Ионный источник предназначен для образования газообразных ионов исследуемого вещества и формирования ионного пучка, который направляется далее в масс-анализатор. Один из наиболее распространенных методов ионизации – бомбардировка нейтральных атомов пучком электронов. Этот способ впервые применил П. Ленард (1902).

Чувствительность и разрешающая способность масс-спектрометра.

1. Различают абсолютную и относительную чувствительности масс-спектрометров. За абсолютную чувствительность принимают минимальное парциальное давление исследуемого газа, которое регистрируется в масс-спектрометре при отношении сигнал/шум равном 1:1. За относительную чувствительность принимают минимальное отношение числа зарегистрированных ионов к полному числу атомов введенной пробы (в долях, или в процентах), которые обеспечивают регистрацию выходного сигнала при том же отношении сигнала к шуму.

2. Другая важная характеристика масс-анализатора – его *разрешающая способность*, или *разрешающая сила* R . Она характеризует способность анализатора разделять ионы с незначительно отличающимися друг от друга массами и определяется отношением значения массы иона M к ширине его спектрального пика ΔM (выраженной в атомных единицах массы – а.е.м.) на определенном уровне высоты пика (обычно 50%): $R = M / \Delta M$. Напр., $R = 10000$ означает, что масс-анализатор может разделять ионы с массами 100,00 и 100,01 а.е.м.

2. Статические и динамические масс-анализаторы. Краткий обзор

Различают статические и динамические масс-анализаторы. В статических анализаторах ионы разделяются в постоянных, или медленных, т.е. практически не

изменяющихся за время движения ионов электрических и/или магнитных полях. Пучки ионов с разными значениями m/Z движутся в таком анализаторе по различным траекториям и фокусируются в разных точках фотопластинки. В приборах с электрической регистрацией сигнала траектории частиц с определенным отношением m/Z фокусируются на узкой щели (апертуре) детектора. При плавном изменении электрического и магнитного полей анализатора происходит *сканирование* спектра, т.е. последовательная фокусировка на щели пучков ионов с различными значениями m/Z .

В *динамических анализаторах* разделение ионов происходит под воздействием переменного электромагнитного поля с периодом изменения, сравнимым со временем пролета ионов через масс-анализатор. Ионы с различными значениями m/Z разделяются, в конечном счете, по времени пролета ими определенного расстояния.

Среди статических анализаторов наиболее часто применяются статические масс-анализаторы с однородным магнитным полем (одинарная фокусировка) или с комбинацией электрического и магнитного полей (двойная фокусировка). В масс-анализаторах с одинарной фокусировкой (рис.3) первичный пучок ионов выходит из апертуры шириной S_1 в виде расходящегося луча и далее в магнитном поле разделяется на пучки ионов с различными значениями m/Z .

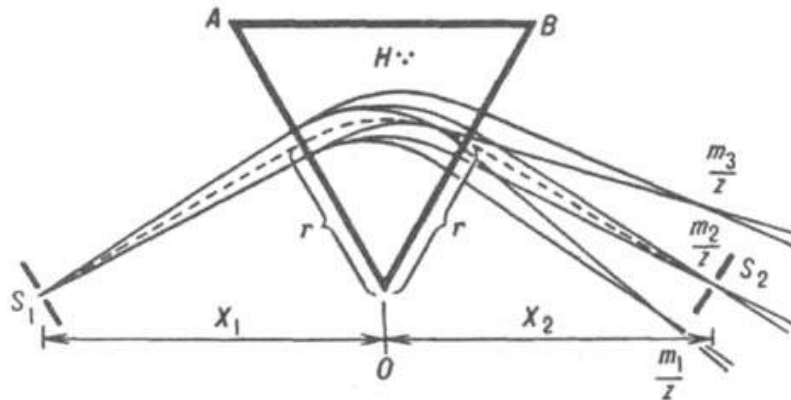


Рис. 3.

Масс-анализатор с однородным магнитным полем: S_1 и S_2 - апертуры источника и детектора ионов; OAB - область однородного магнитного поля H , перпендикулярного плоскости рисунка; $\frac{m_1}{Z}, \frac{m_2}{Z}, \frac{m_3}{Z}$ - пучки ионов с разными m/Z ; r - радиус центральной траектории ионов.

Под действием магнитного поля, силовые линии которого направлены перпендикулярно направлению движения ионного пучка, ионы движутся по дуге окружности радиусом

$$r = \left(\frac{2Vm}{ZH^2} \right)^{1/2} \quad \text{где } V - \text{напряжение, ускоряющее ионы, } m - \text{масса иона, } Z - \text{заряд иона, } H -$$

напряженность магнитного поля. Ионы с одинаковой кинетической энергией, но с разными массами или зарядами проходят через анализатор по различным траекториям. Обычно сканирование спектра осуществляется путем изменения напряженности магнитного поля H при постоянном напряжении V . Разброс по кинетической энергии ионов, вылетающих из ионного источника, а также несовершенство фокусировки магнитной системы приводят к уширению ионного пучка, то есть к ухудшению разрешающей способности. Для статических масс-анализаторов $R = r/(S_1 + S_2 + d)$, где S_1 и S_2 - соответственно, ширина входной и выходной апертур, d - уширение пучка в плоскости выходной щели. Для повышения разрешающей способности R такого прибора следует, как видно из приведенной формулы, уменьшать размеры апертур, и увеличивать радиус траектории ионов. Однако, уменьшение размера щелей трудно осуществимо технически и, главное, существенно уменьшает ионный

ток, т.е. чувствительность прибора, поэтому обычно конструируют приборы с большим радиусом траектории ионов ($r = 200 — 300$ мм).

Разрешающая способность статического масс-анализатора с магнитным полем может быть повышена применением двойной фокусировки ионного пучка. В таких приборах ионный пучок пропускают сначала через отклоняющее электрическое поле специальной формы, в котором осуществляется формирование моноэнергетического пучка ионов и его пространственная фокусировка, а затем через магнитное поле, в котором ионы фокусируются по направлениям (рис. 4).

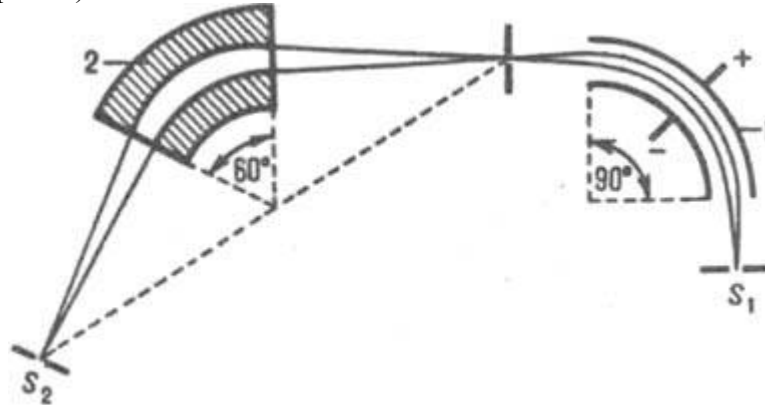


Рис. 4. Масс-анализатор с двойной фокусировкой: S_1 и S_2 - апертуры источника и детектора ионов; 1 - цилиндрический конденсатор; 2 - область магнитного поля. Пучок ускоренных ионов, вышедших из апертуры S_1 , последовательно проходит через электрическое поле цилиндрического конденсатора, который отклоняет ионы на 90° , затем через магнитное поле, отклоняющее ионы ещё на 60° , и фокусируется в апертуре S_2 коллектора ионов.

Динамические анализаторы. Существует более десятка типов динамических масс-анализаторов: времяпролетный, циклотронно-резонансный, магнитно-резонансный, радиочастотный, фарвитрон, омегатрон, квадрупольный, и др. Ниже рассмотрены наиболее широко применяемые типы приборов.

Времяпролетный масс-анализатор представляет собой пространство с однородным электрическим полем, в котором ионы движутся поступательно, разделяясь по скоростям движения (рис. 7). Электрическое поле создается приложением к сеткам разности потенциалов V

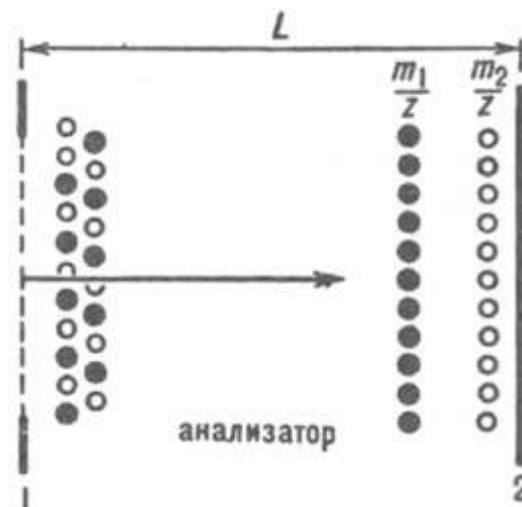


Рис. 5. Схема время-пролетного масс-анализатора: 1 - сетка; 2 - детектор. Пакет ионов с массами m_1 и m_2 (чёрные и белые кружки), инжектированный в анализатор через сетку 1, движется в дрейфовом пространстве 2 так, что тяжёлые ионы (m_1) отстают от лёгких (m_2); 2 — коллектор ионов.

Ионы, из ионного источника, приложением кратковременного электрического импульса инжектируются («впрыскиваются») в виде ионного пакета сквозь сетку в анализатор. В процессе движения исходный ионный пакет под действием однородного электрического поля расслаивается на группы (пакеты); каждый пакет состоит из ионов с одинаковыми значениями m/Z . Скорость дрейфа отслоившихся ионных пакетов и, следовательно, время их пролета через анализатор длиной L вычисляется по ф-ле:

$$t = L \sqrt{m/2eV} \quad (V - \text{напряжение}).$$

Сигнал с коллектора ионов поступает на регистрирующий прибор – осциллограф с высоким временным разрешением, и визуализируется на экране осциллографа в виде кривой, содержащей пики, отвечающие пакетам ионов с различными m/Z . Такая кривая и образует масс-спектр. Для современных времяпролетных масс анализаторов $R = 5000 — 10000$. Первый пролетный масс анализатор создан А. Камероном и Д. Эггерсом (США, 1948), а в СССР - Н. И. Ионовым (1956).

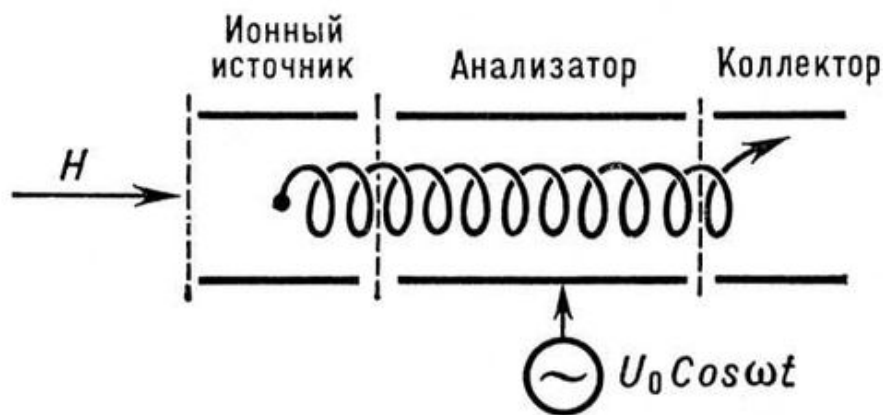


Рис.6. Циклотронный масс-анализатор

Циклотронно-резонансный масс-анализатор - ячейка в виде прямоугольного параллелепипеда или куба, помещенная в постоянное однородное магнитное поле. Кроме того, в объеме масс-анализатора создается возмущающее переменное электрическое поле. Ионы, попадая в ячейку, движутся в ней по спиральной траектории (циклотронное движение) с частотой $\omega_c = \frac{eZB}{mc}$, где H - напряженность магнитного поля. Т. е. группы ионов с различными значениями m/Z имеют различные значения циклотронной частоты. При совпадении циклотронной частоты данной группы ионов с частотой возмущающего переменного электрического поля происходит резонансное поглощение этими ионами электромагнитной энергии. Такие резонансные ионы движутся по раскручивающимся спиральным траекториям и попадают на коллектор.

На применении циклотронно-резонансного масс-анализатора основан метод ион-циклотронного резонанса, который используют для определения массы ионов, в частности молекулярных ионов, образующихся при ионно-молекулярных реакциях в газовой фазе; Первый масс-спектрометр ион-циклотронного резонанса построен Г. Соммером, Г. Томасом и Дж. Хиплом (США, 1950). Для детектирования используют высокочувствительные (электронметрические) усилители, позволяющие измерять ионные токи до 10^{-14} А, электронные умножители и сцинтилляционные детекторы с фотоумножителем, которые обеспечивают счет отдельных ионов (ток 10^{-19} А) и имеют малую постоянную времени.

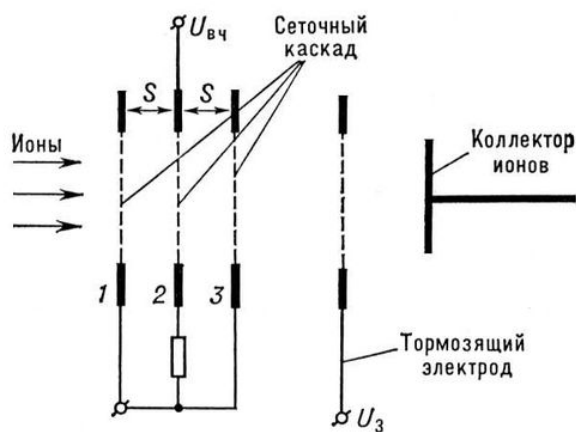


Рис.7. Радиочастотный масс-анализатор

Радиочастотный масс-анализатор. В радиочастотном масс-анализаторе. (рис. 7) ионы приобретают в ионном источнике одинаковую энергию eV и проходят через *сеточный каскад*. Каскад представляет собой три плоскопараллельные сетки 1, 2, 3, расположенные на равном расстоянии друг от друга. К средней сетке относительно двух крайних приложено высокочастотное электрическое поле $U_{вч}$ с частотой ω . При заданной энергии ионов eV и фиксированной частоте этого поля только ионы с определённым отношением m/Z пересекают сетку 2 в момент смены знака поля и проходят между сетками 2 и 3 также в ускоряющем поле. Таким образом, они получают максимальный прирост энергии и попадают на коллектор. Ионы с другим отношением m/Z , проходя эти каскады, либо тормозятся полем, т. е. теряют энергию, либо получают недостаточный прирост энергии и отбрасываются в конце пути от коллектора высоким тормозящим потенциалом U_3 . Масса таких «резонансных» ионов определяется соотношением: $m = a \frac{V}{S^2 \omega^2}$, где a - постоянная прибора - некоторый численный коэффициент, зависящий от геометрии сеток; S — расстояние между сетками. Перестройка анализатора на регистрацию ионов с другим отношением m/Z осуществляется изменением либо начальной энергии ионов, либо частоты ω высокочастотного поля.

В фарвитроне (рис. 8) ионы образуются непосредственно в самом анализаторе при ионизации молекул электронами, летящими с катода, и совершают колебания вдоль оси прибора между электродами 1 и 2.

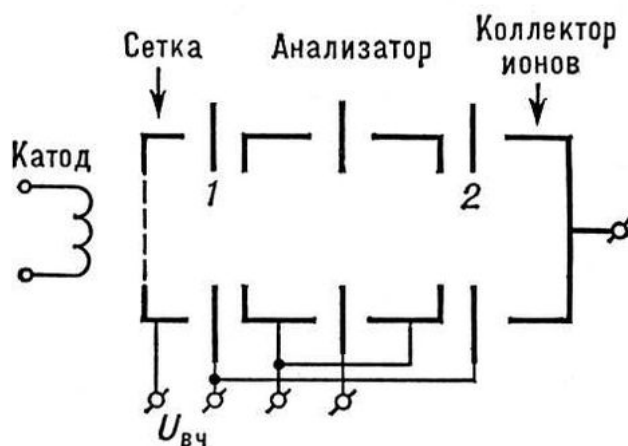


Рис. 8. Фарвитрон: 1 и 2 — электроды, между которыми колеблются ионы.

При совпадении частоты этих колебаний ω с частотой переменного напряжения $U_{вч}$, подаваемого на сетку, ионы приобретают дополнительную энергию, преодолевают

потенциальный барьер и попадают на коллектор. Условие резонанса имеет вид: $\omega = a\sqrt{U_0/m}$, где a — постоянная прибора (коэффициент, зависящий от размера и формы электродов).

Омегатрон (рис. 9) представляет собой комбинацию циклотронного анализатора и фарвитрона. Здесь ионы также образуются непосредственно в самом анализаторе при ионизации молекул газа электронами, летящими с катода, и под действием постоянного магнитного поля H движутся по циклотронным траекториям. Одновременно в объеме создается переменное высокочастотное электрическое поле E .

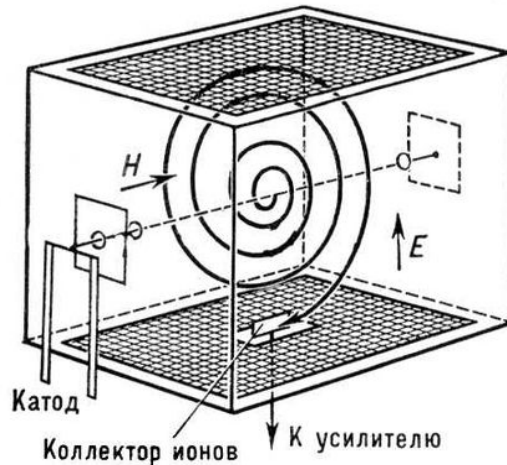


Рис. 9. Анализатор омегатрона.

Ионы, циклотронная частота которых совпадает с частотой ω поля E , приобретают дополнительную энергию, в результате чего движутся по раскручивающейся спирали и достигают коллектора. Масса этих ионов удовлетворяет соотношению: $m = a \frac{H}{\omega}$, где a — постоянная прибора.

3. Квадрупольный масс-анализатор

Квадрупольный масс-анализатор относится к анализаторам с динамическим принципом действия. Он представляет собой *квадрупольный конденсатор* (рис.10), т.е. состоит из четырех параллельных стержней (электродов). Между соседними электродами приложены: постоянное напряжение U_0 и переменное высокочастотное напряжение амплитудой U_{10} и частотой Ω : $U_1 = U_{10} \cos \Omega t$.

Ионы, вылетевшие из ионного источника, движутся в камере анализатора с постоянными скоростями вдоль оси Oz и одновременно под действием электрических полей, создаваемых этими напряжениями, они движутся по сложным траекториям в плоскости xOy . В зависимости от соотношений между величинами U_0, U_{10}, Ω и m/Z движение ионов в плоскости xOy может быть либо устойчивым, либо неустойчивым. В первом случае траектории ионов в плоскости xOy ни в какой момент времени не выходят за пределы некоторой области, задаваемой величинами U_0, U_{10}, Ω и m/Z . Такие ионы, двигаясь вдоль оси Oz , беспрепятственно проходят через квадрупольный конденсатор и попадают на коллектор, расположенный на оси симметрии конденсатора за его пределами. В случае же неустойчивого движения ионов, отклонение их траекторий от оси симметрии быстро нарастает во времени и на коротком отрезке траектории достигает такой величины, что ионы попадают на стержни и разряжаются на них. Таким образом, «устойчивые» ионы дают

вклад в ток коллектора, а «неустойчивые» ионы дают вклад в ток электродов квадрупольного конденсатора. Тем самым оказывается возможным разделять ионы по величине m/Z .

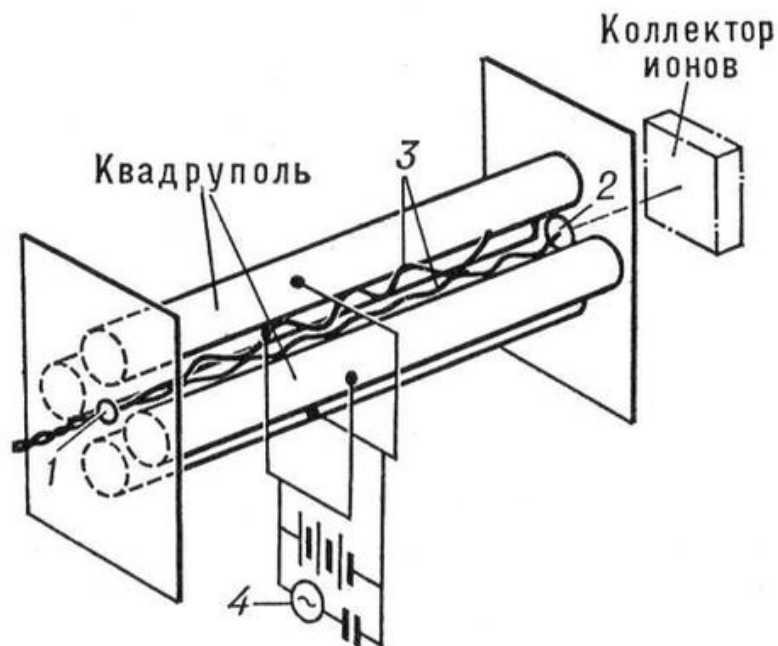


Рис. 10. Схема квадрупольного масс-анализатора: 1 – входное отверстие (апертура) пучка ионов; 2 – выходная апертура; 3 – траектории ионов в анализаторе; 4 – источник постоянного напряжения и генератор переменного напряжения.

Устойчивостью, или, неустойчивостью траекторий ионов можно управлять. Т.е. одну и ту же группу ионов с определенным отношением m/Z можно «сделать» устойчивой или же наоборот, неустойчивой, изменяя постоянное напряжение U_0 между электродами, а также амплитуду и частоту (U_{10} и Ω) переменного напряжения. Этим осуществляется *сканирование* масс-спектра исследуемых ионов. В современных квадрупольных масс-анализаторах (как например в установке VTS – Vacuum Training System) сканирование по масс-спектру, процедура отбора устойчивых ионов и вычисление для них величины m/Z полностью автоматизирована и происходит под управлением персонального компьютера по специально созданным программам.

Первый квадрупольный прибор был построен В. Паулем и Х. Штайнведем (ФРГ, 1953). В современных квадрупольных масс-спектрометрах разрешающая способность достигает значения $R = 10000$.

4. Описание лабораторной установки

Лабораторная установка состоит из следующих основных узлов (рис.11):

а) Системы VTS в которую входит:

1. Форвакуумный насос
2. Высоковакуумный турбомолекулярный насос
3. Вакуумная магистраль
4. Вакуумные вентили.
5. Квадрупольный масс-анализатор
6. Исследуемый объем
7. Блок электронного управления
8. Система натекания исследуемого газа

9. Емкостной вакуумметр

10. Цифровой дисплей – индикатор вакуума.

б) **Персонального компьютера**, содержащего программный пакет «Easy Scan», предназначенный для считывания, обработки и визуализации экспериментальных результатов.

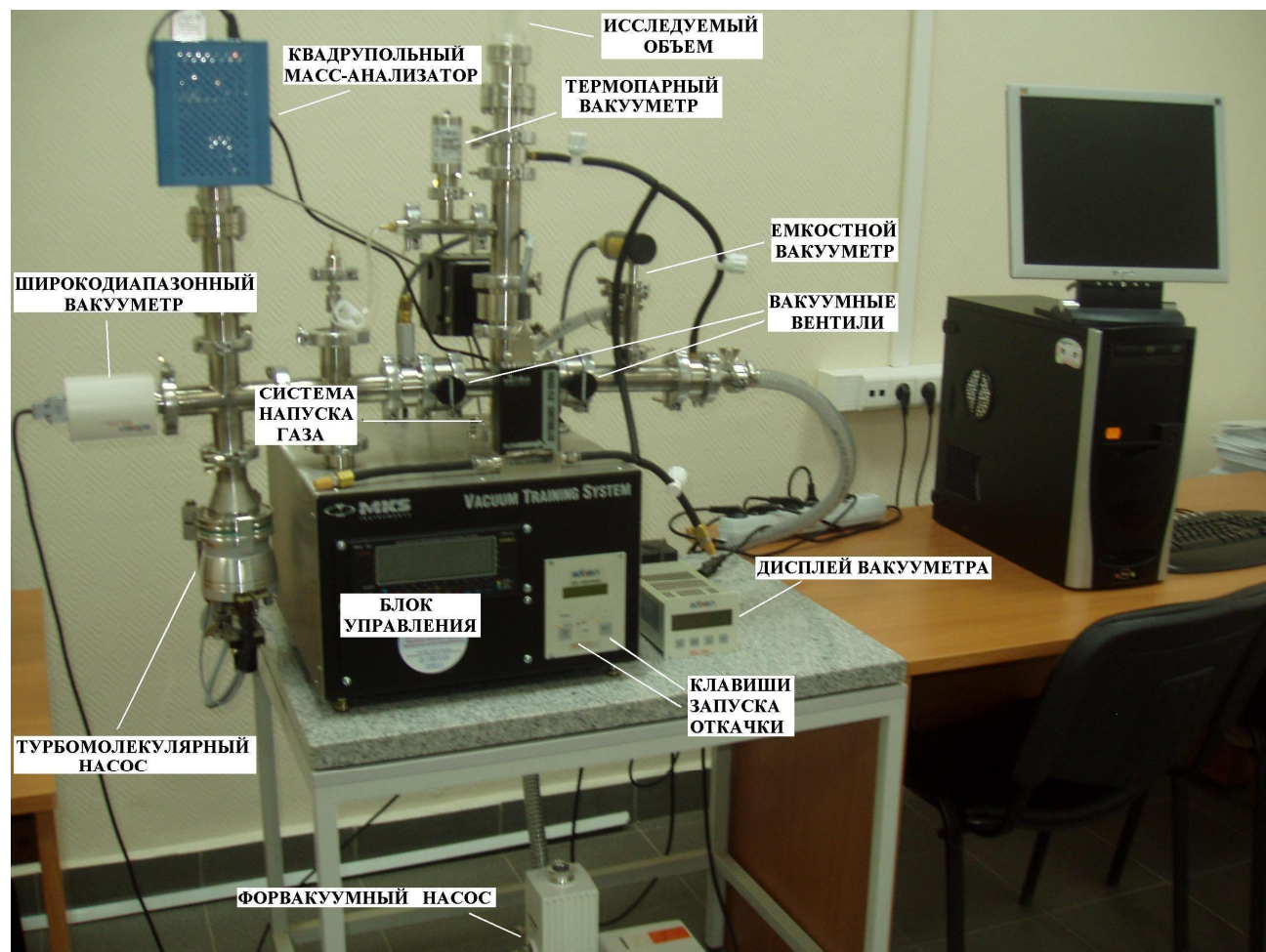




Рис.11. Внешний вид лабораторной установки

5. Порядок выполнения работы

Вначале следует включить вакуумную часть установки и произвести откачку системы до вакуума не хуже, чем 10^{-4} Торр. При запуске вакуумной установки следует руководствоваться описанием-инструкцией по работе на установке VTS: «**Методы получения вакуума. Лабораторная работа по курсу: Вакуумная электроника**» - /автор П.А.Стариков/. Далее необходимо включить компьютер. Управление вакуумной установкой и квадрупольным масс анализатором осуществляется с компьютера по следующей методике:

1. В корневой директории диска C:\ следует открыть папку «!vacuum» и последовательно запустить две программы  SCADA_server.exe ,  SCADA_client.exe . В результате на дисплее откроется следующее окно:

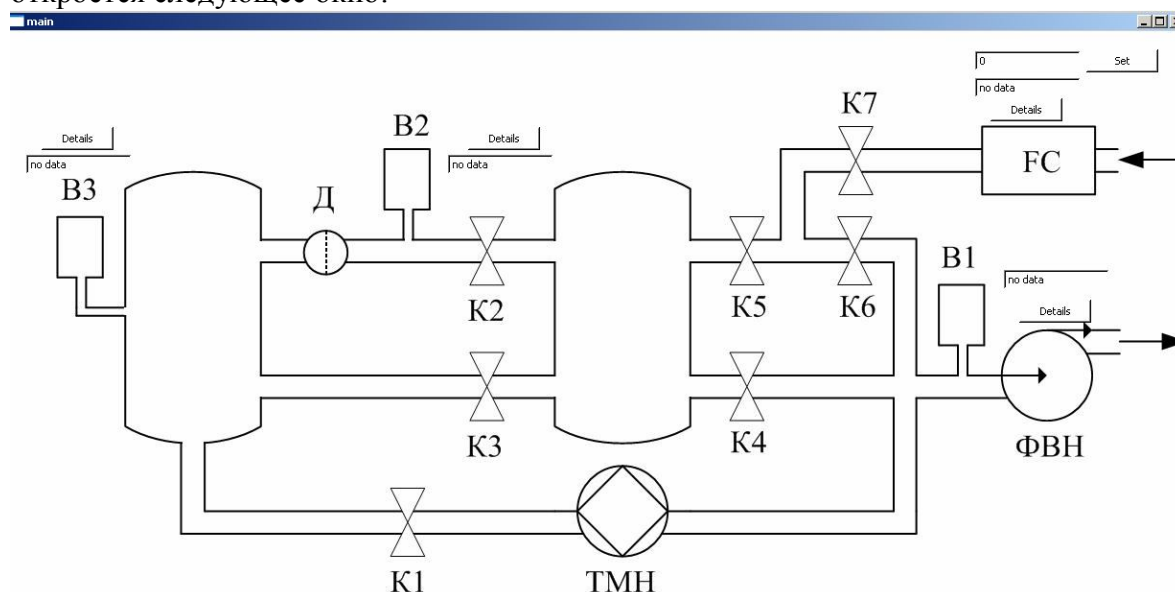


Рис.12

Здесь на этой схеме (рис.12) применяются следующие обозначения:

- ФВН – форвакуумный насос;
- ТМН – турбомолекулярный насос;
- Д, K1- K6 – вакуумные вентили;
- B1, B2, B3 – соответственно вакууметры: емкостной, термопарный и ионизационный;
- FC (Flow Control) – «управление натеканием» - устройство для напуска исследуемого газа.

Далее, если щелкнуть по кнопке «Details» расположенной, например, около надписи B2, откроется окно:

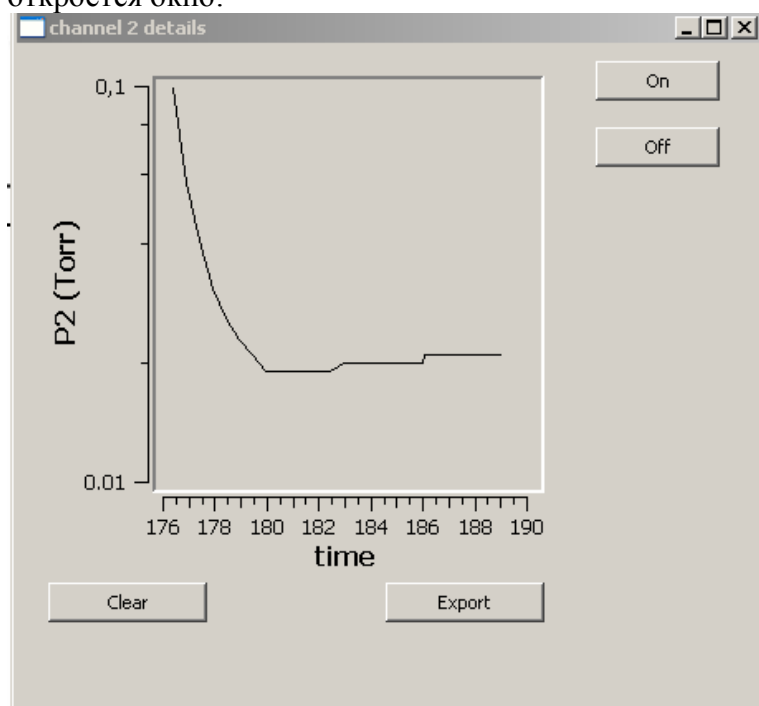


Рис.13.

Здесь на графике (рис.13) по оси ординат откладываются показания термопарного вакуумметра В2 в реальном времени t (ось абсцисс). Для включения вакуумметра следует нажать кнопку «On». Аналогичным образом включаются и визуализируются показания вакуумметров В1 и В3.

Для включения системы натекания исследуемого газа следует нажать кнопку «Details» расположенную около надписи FC; откроется окно:

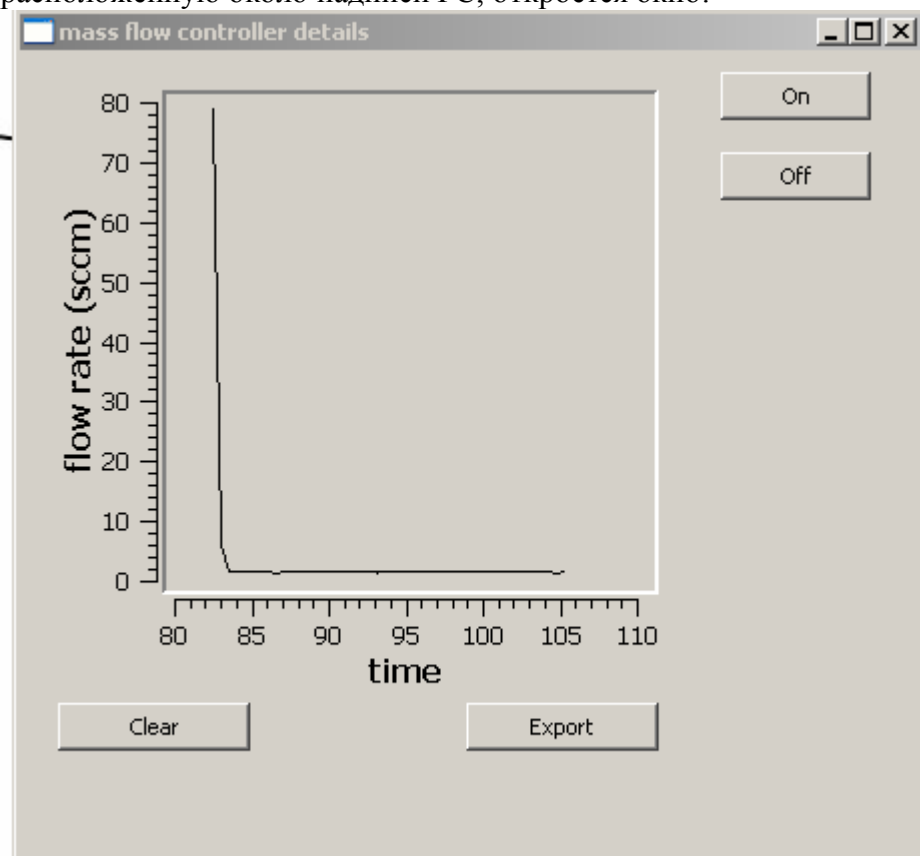


Рис.14.

Кнопка «ON» включает натекатель; на графике показана величина скорости потока в стандартных единицах **sccm** в реальном времени. Кнопка «Set» вместе с установлением позволяет задать требуемую скорость натекания.

6. Измерение масс-спектров остаточных газов

Для включения программного пакета, управляющего работой квадрупольного масс анализатора следует запустить программу «EasyView», расположенную на рабочем столе компьютера. Откроется окно:

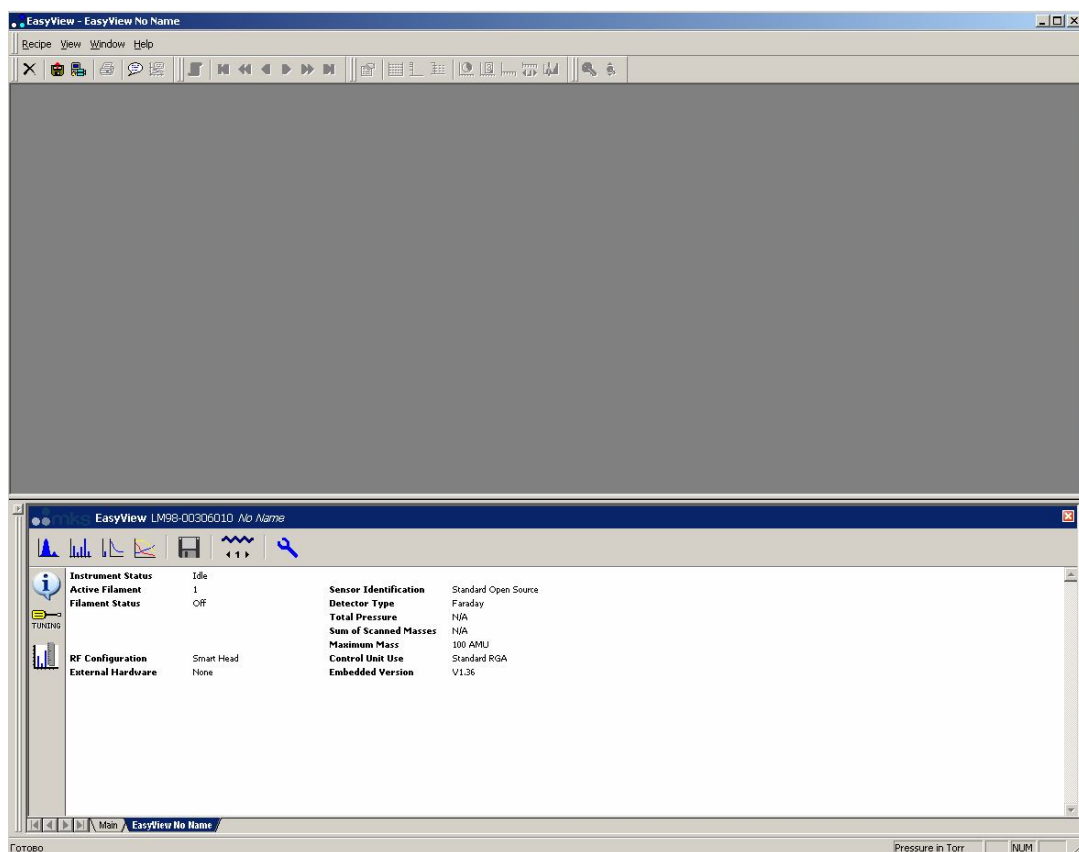


Рис. 15.

Далее следует включить накал катода масс-спектрометра щелчком по значку на рис. Прибор готов к измерениям. (рис.16)

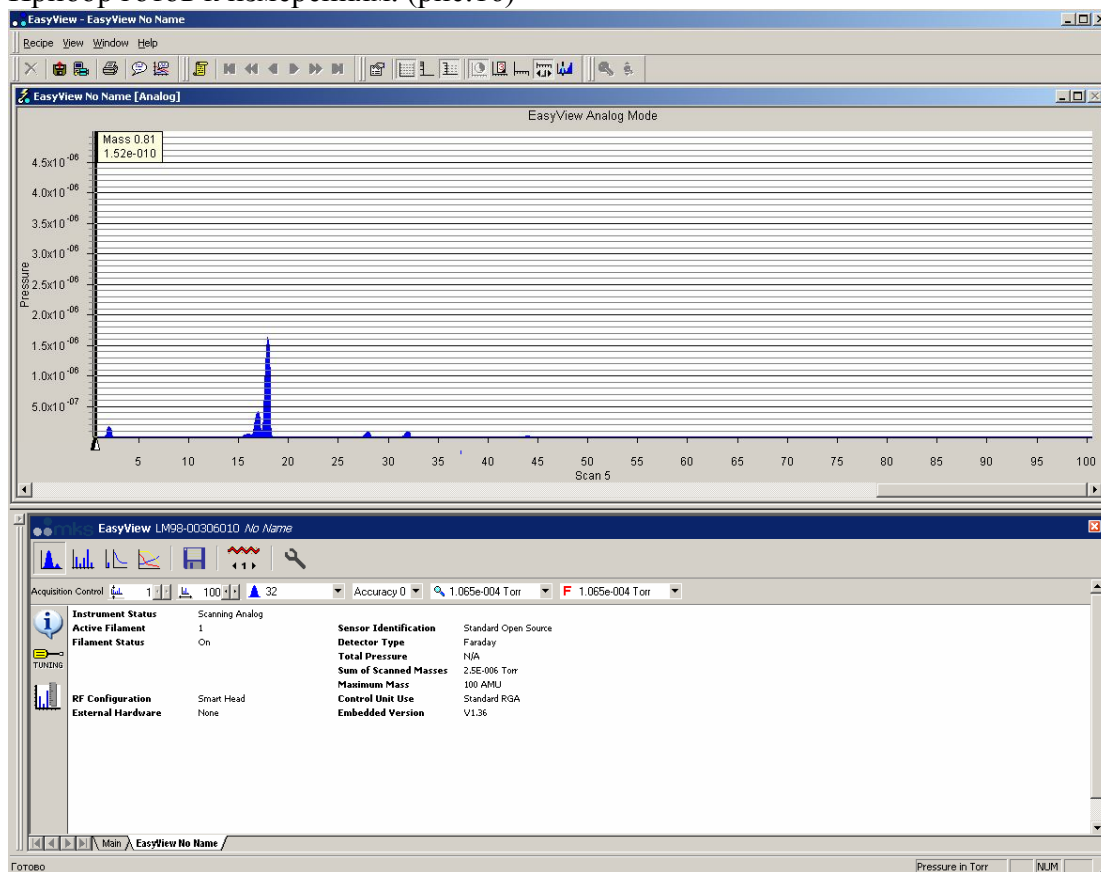



Рис.16.

Измерения масс-спектра остаточных газов в аналоговом режиме.

Для запуска сканирования, в аналоговом режиме следует нажать кнопку  в меню команд. На дисплее появится график (рис.17). По горизонтальной оси указана масса ионов в а.е.м. - атомных единицах массы (*amu* – *atom mass units*). Разрешающая способность масс спектрометра в этом режиме составляет около 1 а.е.м., а пики спектральной кривой имеют Гауссову форму. Нажатием кнопок (рис.17) можно установить по оси ординат либо линейный (рис.16), либо логарифмический масштаб

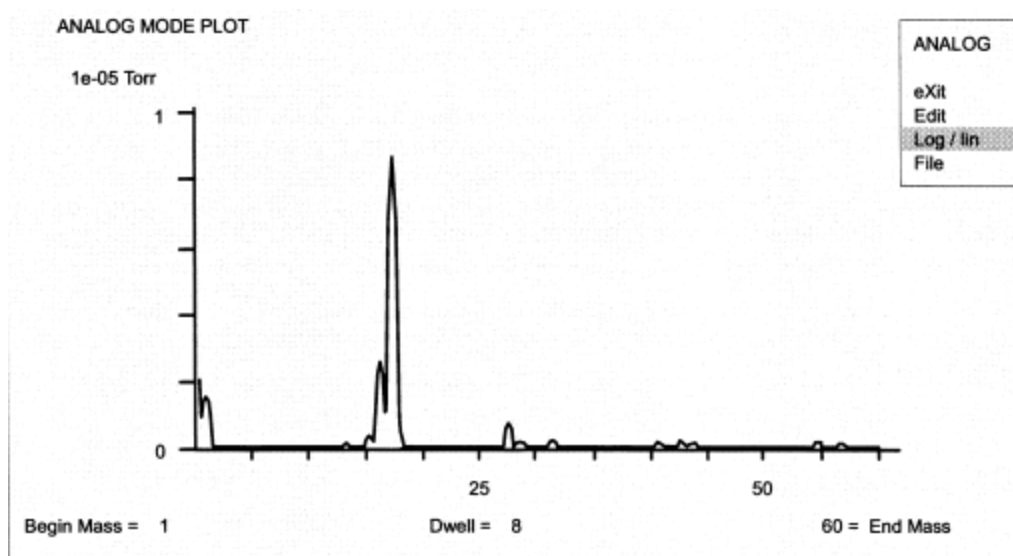
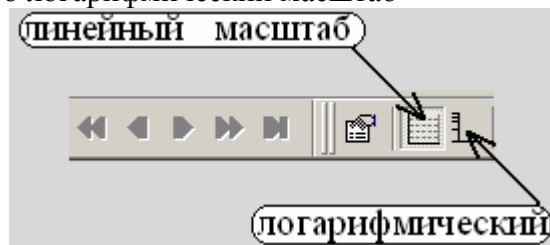


Рис.17.

Рис.17. Масс-спектр остаточных газов, изображенный в линейном масштабе.

При переключении масштаба (по оси ординат) в логарифмический на графике проявляются компоненты с малой концентрацией (рис.18).

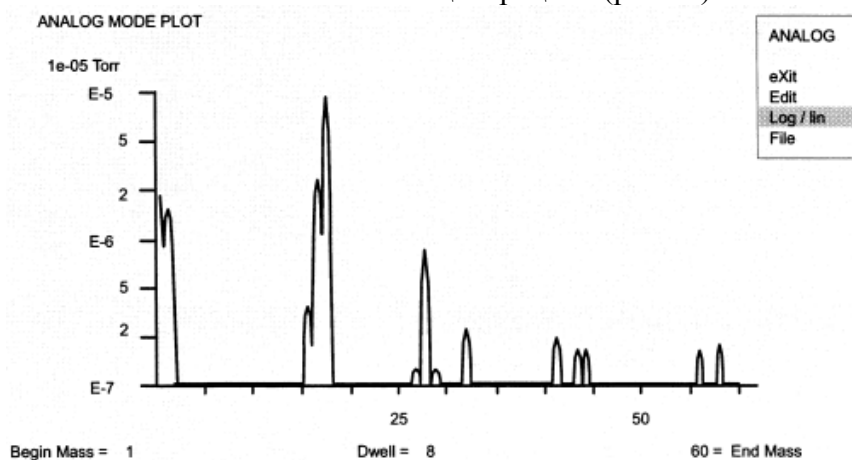


Рис.18. Масс-спектр остаточных газов, изображенный в логарифмическом масштабе.

Масс- спектр представленный в виде диаграммы (гистограммы) Рис.19. В таком представлении каждому интервалу масс длиной в 1 а.е.м. отвечает одна диаграммная линия. (в аналоговом режиме такому интервалу отвечает 10 точек). Поэтому сканирование спектра в диаграммном режиме происходит существенно быстрее, чем в аналоговом. На рис 19 изображена гистограмма в логарифмическом (по давлению) масштабе.

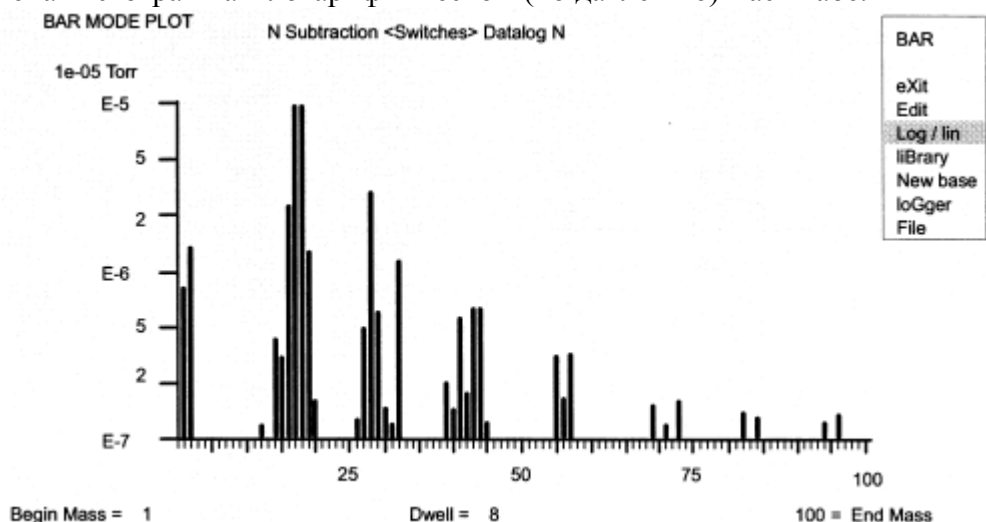


Рис.19. Гистограмма масс-спектра остаточных газов

Из диаграммы, представленной на рис. 19-20 видно, что основной пик в спектре соответствует ионам воды (водяного пара)

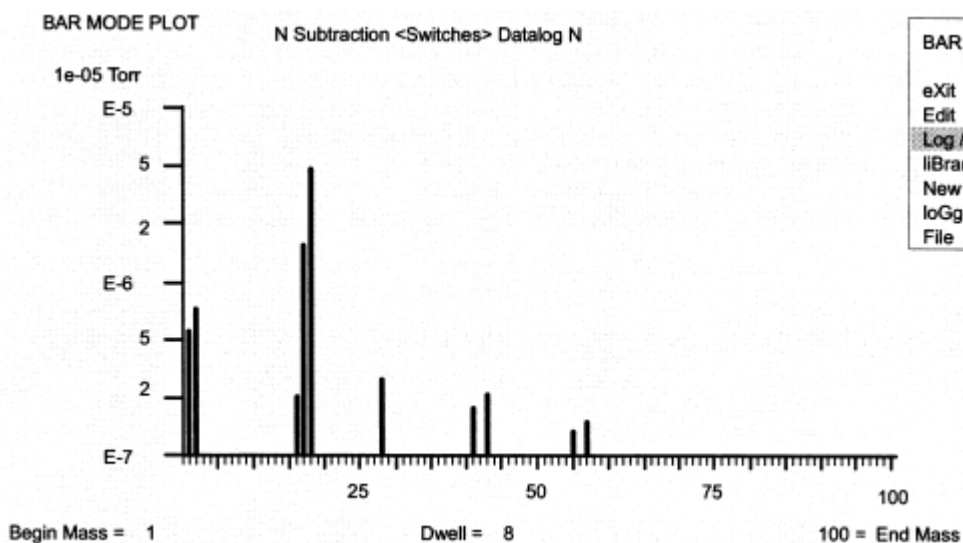


Рис.20. Гистограмма масс-спектра в логарифмическом масштабе

Временная масс-спектрометрия. Временной режим снятия масс-спектра позволяет получить информацию о парциальном давлении какой-нибудь определенной выбранной компоненты остаточных газов (или даже нескольких компонент одновременно) в ходе вакуумирования системы. Режим временной масс-спектропии позволяет контролировать одновременно до 16 парциальных компонент с разными значениями массы. На рис. 21 представлен график зависимости от времени парциального давления компоненты с массой равной 18 (т.е. воды).

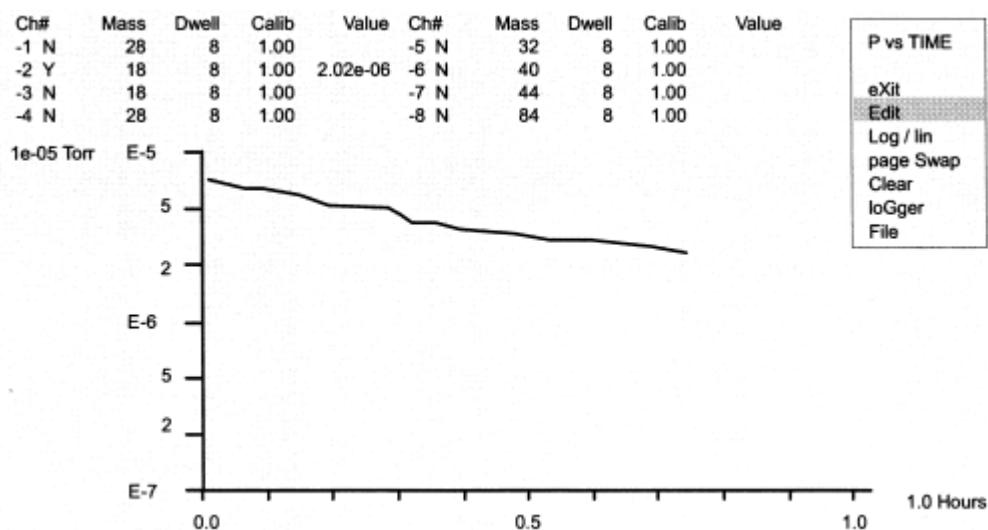


Рис.20. Временная масс-спектрограмма

7. Лабораторное задание

- 1) Исследовать масс-спектр остаточных газов в вакуумной установке
- 2) Напустить в вакуумный объем один из трех газов (по указанию преподавателя): He, Ne, Ar и исследовать масс-спектр образовавшейся газовой смеси.
- 3) В полученных масс-спектрах идентифицировать максимальное количество пиков (расшифровать спектры).

Литература

1. Описание-инструкция по работе на установке VTS: «Методы получения вакуума».

/Лабораторная работа по курсу: Вакуумная электроника» - П.А.Стариков/.

2. Шешин Е.П. Вакуумные технологии : Учебное пособие. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009
3. Методы исследования материалов и структур электроники. В книге Щука А.А. Электроника -Издание, перераб. и доп. –СПб.: БХВ- Петербург, 2008
4. Методы диагностики и анализа наносистем. В книге Щука А.А. Нанoeлектроника –М.: Физматкнига, 2007
5. Масс-спектрометрия. В книге Нолтинг Б. Новейшие методы исследования биосистем. – М.: Техносфера, 2005

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Элементарная теория квадрупольного масс-анализатора.

Действие квадрупольного масс-анализатора основано на хорошо известном и широко применяемом на практике явлении параметрического резонанса в колебательных системах (осцилляторах).

1. Параметрический резонанс в осцилляторах

1°. **Качественная картина параметрического резонанса.** Рассмотрим параметрическое возбуждение в колебательных системах на простейшем примере математического маятника,

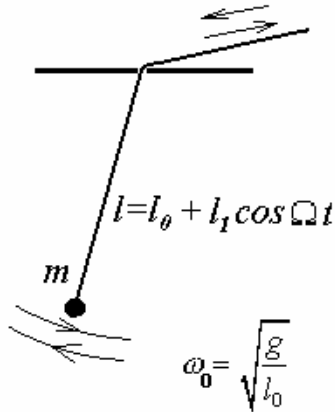


Рис.1. Параметрический резонанс в математическом маятнике

Уравнение движения маятника при фиксированной длине нити имеет вид (II закон Ньютона):

$$ml \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -mg \sin \varphi \quad (\text{ф.1}); \quad (\varphi - \text{угол на который нить отклоняется от положения равновесия}).$$

Если считать угол отклонения малым ($\varphi \ll 1$; $\sin \varphi \approx \varphi \approx \frac{x}{l}$; x – горизонтальное отклонение

от положения равновесия), то получим из (ф.1) $\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{g}{l_0} x$, или: $\frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega_0^2 x$ (ф.2). При этом

собственная частота колебаний маятника равна $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l_0}}$, а период колебаний $T = 2\pi \sqrt{\frac{l_0}{g}}$.

Пусть теперь длину нити маятника изменяют во времени по периодическому закону

$$l(t) = l_0 + l_1 \cos \Omega t = l_0 \left(1 + \frac{l_1}{l_0} \cos \Omega t \right) \quad (\text{рис. 1}). \quad \text{Тогда, если уменьшать длину нити в нижнем}$$

положении маятника, и увеличивать ее в крайних положениях, то работа внешней силы за период оказывается положительной и амплитуда колебаний начнет возрастать. Иными словами, при параметрическом резонансе увеличение энергии колебаний достигается не периодической возмущающей силой, приложенной в направлении движения грузика m , а путем периодического изменения параметра системы, т.е. длины нити l . При этом период, с которым изменяется длина нити равен половине периода колебаний осциллятора.

Соответственно частота такого возмущения Ω равна удвоенной частоте собственных колебаний. В теории параметрического резонанса периодическое изменение параметра колебательной системы называется *накачкой*, частота такого изменения Ω – *частотой*

накачки, а отношение $\frac{l_1}{l_0}$ – *глубиной накачки*. /Можно провести аналогичное рассмотрение

для пружинного маятника (грузик на пружине), колебательного контура, состоящего из конденсатора и катушки индуктивности и т.п. Общее название для таких систем –

осциллятор. Все осцилляторы, независимо от их физической природы описываются одними и теми же дифференциальными уравнениями типа (ф.2), отличающимися только обозначениями. И во всех осцилляторах можно наблюдать параметрическое возбуждение, если периодическим образом изменять некоторый параметр осциллятора/

Параметрический резонанс в осцилляторах существенно отличается от обычного резонанса. Обычный (непараметрический) резонанс, возникает, как хорошо известно, в том случае, когда частота Ω периодической внешней возмущающей силы совпадает с собственной частотой ω_0 осциллятора. При этом поведение колебательной системы описывается *неоднородным дифференциальным уравнением* второго порядка с постоянными коэффициентами и с правой частью, равной периодической возмущающей силе $F(t)$.

Например, для математического маятника: $m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = F(t)$; $F(t) = F_0 \cos \Omega t$; $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l_0}}$.

При совпадении частоты Ω внешней возмущающей силы с собственной частотой ω_0 осциллятора начинается неограниченная (теоретически) раскачка колебаний, т.е. резонанс.

Процессы же в колебательных системах с параметрическим возбуждением описываются *однородными дифференциальными уравнениями* (т.е. с нулевой правой частью), но с коэффициентами, периодически зависящими от времени:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m \frac{g}{l_0 + l_1 \cos \Omega t} x = 0.$$

В отличие от обычного резонанса, параметрический резонанс в колебательной системе возникает не при единственном значении частоты периодической возмущающей силы, а при многих значениях частоты накачки Ω , а именно, в тех случаях, когда период накачки T_n кратен половине периода T_C собственных колебаний.: $T_{PEЗ}^n \approx n T_C / 2$ (ф.3) (или, то же самое, $\Omega_{PEЗ}^n = 2\omega_0 / n$; $n = 1, 2, 3, \dots$). Иными словами, при параметрическом возбуждении осциллятора существует *бесконечный набор резонансных частот* $\Omega_{PEЗ}^n = 2\omega_0 / n$ (ф.4).

Существенно, что при конечной (не бесконечно малой) глубине накачки возбуждение системы происходит и не при точном совпадении частоты накачки Ω с резонансной частотой $\Omega_{PEЗ}^n = 2\omega_0 / n$. То есть, те значения частоты накачки, при которых происходит параметрическое возбуждение, образуют, как говорят, *квазидискретный спектр*, состоящий из бесконечного числа *областей (или зон) неустойчивости*. Натуральное число n называют *номером зоны параметрического возбуждения*. Схематически картина зон параметрического возбуждения изображена на рис.2. Здесь по оси абсцисс отложена частота накачки Ω ; метками изображены резонансные частоты накачки $\Omega_{PEЗ}^n = 2\omega_0 / n$; $n = 1, 2, 3, \dots$. По оси

ординат отложена глубина накачки $q = \frac{l_1}{l_0}$. В заштрихованных областях (зонах неустойчивости) и происходит параметрическое возбуждение колебательной системы (параметрический резонанс). Вне заштрихованных областей возбуждение отсутствует. И как видно из рисунка, при бесконечно малой глубине накачки ($q \rightarrow 0$) зона генерации также становится бесконечно узкой (вырождается в линию). При увеличении глубины накачки q зона генерации уширяется.

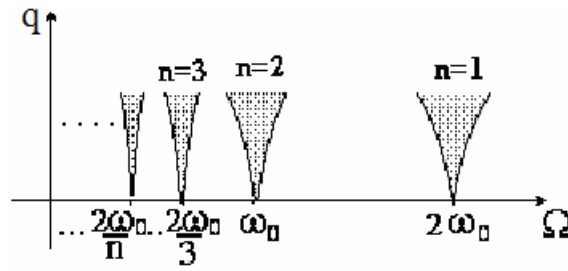


Рис.2. Зоны генерации (заштрихованные области) при параметрическом возбуждении (без потерь энергии).

2°. **Параметрическое возбуждение при диссипации энергии.** При отсутствии потерь в колебательной системе (т.е. в отсутствие затухания), параметрический резонанс возникает при любой, сколь угодно малой глубине накачки (рис. 2). Но в реальных системах из-за потерь энергии (например, на трение) резонанс может возникнуть только при достижении некоторой пороговой глубины накачки, когда мощность накачки начнет превосходить рассеиваемую мощность. При этом существенно изменяется форма зон параметрического возбуждения (рис.3)

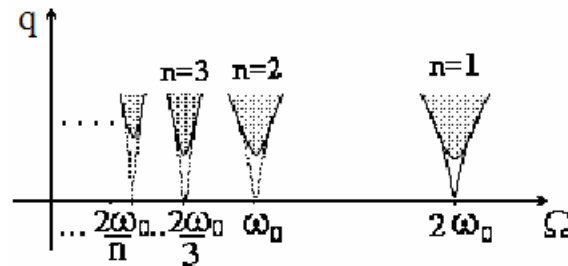


Рис.3. Зоны возбуждения при диссипации энергии

3°. **Уравнения Матье.** Рассмотрим дифференциальное уравнение осциллятора (ф-ла п.3) при периодическом изменении параметра $l(t) = l_0 + l_1 \cos(\Omega t)$. Будем считать, что глубина накачки q – мала, т.е. $l_1 \ll l_0$. Такое приближение соответствует реальным условиям работы колебательных систем с параметрическим возбуждением. Тогда уравнение () с учетом указанного условия можно заменить на приближенное путем следующих преобразований:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{g}{l(t)} x \Rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{g}{l_0 + l_1 \cos \Omega t} x \Rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{g}{l_0 \left(1 + \frac{l_1}{l_0} \cos \Omega t \right)} x \Rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} \approx -\frac{g}{l_0} \left(1 - \frac{l_1}{l_0} \cos \Omega t \right) x$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 (1 + q \cos \Omega t) x = 0. \quad (\text{ф.5}). \quad \text{Напомним, что здесь } \omega_0^2 = \frac{g}{l_0} \text{ — собственная частота}$$

маятника. Величина $q = \frac{l_1}{l_0}$ и представляет собой глубину накачки. Уравнения типа (ф.5)

называются *уравнениями Матье*, а их решения – *функциями Матье*. Функции Матье являются *специальными функциями математической физики*. Свойства функций Матье хорошо изучены и подробно описаны в литературе по специальным функциям. В частности, известно представление функции Матье в виде ряда Фурье по комплексным экспонентам:

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \{ A_{2k} \exp(\mu t) \exp(2ikt) + B_{2k} \exp(-\mu t) \exp(-2ikt) \} \quad (\text{ф.6})$$

где A_{2k} и B_{2k} – коэффициенты ряда, задаваемые начальными условиями; $\mu = \alpha + i\beta$ – в общем случае комплексное число, которое называется *характеристическим показателем*.

Характеристический показатель полностью определяется коэффициентами a и q уравнений (5). Из представления функции Матье в виде ряда Фурье (5) легко увидеть что:

1) Ряд (ф.6) неограниченно возрастает при $t \rightarrow \infty$, если характеристический параметр содержит вещественную часть $\alpha \neq 0$; мнимая часть, т.е. величина β при этом не существенна. В таком случае, говорят, что решение уравнений (ф.6) *неустойчиво*. Неустойчивость функции Матье и представляет собой монотонное увеличение функции $x(t)$ во времени, т.е. именно параметрический резонанс. Решение устойчиво (нет резонанса), если μ - чисто мнимая величина

4°. **Нахождение резонансных частот уравнения Матье.** Рассмотрим уравнение Матье для осциллятора с параметрическим возбуждением.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 (1 + q \cos \Omega t) x = 0; \quad (\text{см. } \Phi.5)$$

Напомним, что решение уравнения (ф.5) $x(t)$ является функцией времени и параметрически зависит от Ω и q – частоты и глубины накачки; величина ω_0 – постоянный коэффициент – частота собственных колебаний осциллятора в отсутствие накачки (при $q=0$). Будем решать это уравнение по теории возмущений, считая глубину накачки q малым параметром: $q \ll 1$. Для этого разложим искомое решение уравнения (ф.5) в ряд по степеням q :

$$x(t) = x_0(t) + qx_1(t) + q^2x_2(t) + q^3x_3(t) + \dots \quad (\Phi.7)$$

здесь $x_0(t)$, $x_1(t)$, $x_2(t)$... функции, соответственно, нулевого, первого, второго... и т.д. приближения.

Подставляя (III.2) в исходное уравнение (III.1) и приравнявая нулю коэффициенты при одинаковых степенях q^n , получим цепочку уравнений теории возмущений для функции, соответственно, нулевого, первого,

второго...и т.д. приближений. Для сокращения записи заменим обозначение $\frac{d^2x}{dt^2}$ на \ddot{x} и опустим обозначение аргумента (t):

$$\left\{ \begin{array}{ll} \ddot{x}_0 + \omega_0^2 x_0 = 0; & (\phi.8.0) \\ \ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 = \omega_0^2 \cos(\Omega t) x_0; & (\phi.8.1) \\ \ddot{x}_2 + \omega_0^2 x_2 = \omega_0^2 \cos(\Omega t) x_1; & (\phi.8.2) \\ \dots\dots\dots & \\ \ddot{x}_n + \omega_0^2 x_n = \omega_0^2 \cos(\Omega t) x_{n-1}; & (\phi.8.n) \end{array} \right. \quad (\phi.8)$$

В нулевом приближении общим решением уравнения (ф.8.0) является, как хорошо известно, функция:

$x_0(t) = a \cos \omega_0 t + b \sin \omega_0 t$. Здесь a и b - постоянные, определяемые начальными условиями. Мы выберем

функцию $x_0(t)$ в другом, более удобном для наших целей, виде:

$$x_0(t) = A \cos(\omega_0 t + \varphi_0), \quad (\Phi.9)$$

где $A = \sqrt{a^2 + b^2}$ – амплитуда; $\varphi_0 = \arctg \frac{a}{b}$ – начальная фаза.

Найдем функцию $x_1(t)$ первого приближения. Для этого подставим (ф.9) в правую часть уравнения (ф.8.1):

$$\ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 = -\omega_0^2 A \cos(\Omega t) \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (\Phi.10)$$

Дифференциальное уравнение ((ф.9)) для функции $x_1(t)$ можно интерпретировать, как уравнение вынужденных колебаний осциллятора с собственной частотой ω_0 под действием внешней силы, равной

$F(t) = -\omega_0^2 A \cos(\Omega t) \cos(\omega_0 t + \varphi)$. Выражение для $F(t)$ можно преобразовать в сумму двух гармонических составляющих по формулам тригонометрии:

$$\begin{aligned}
 F(t) &= -\omega_0^2 A \cos(\Omega t) \cos(\omega_0 t + \varphi) = \\
 &= \frac{-\omega_0^2 A}{2} \left\{ \cos[(\omega_0 - \Omega)t + \varphi] + \cos[(\omega_0 + \Omega)t + \varphi] \right\}
 \end{aligned}
 \quad (\text{ф.11})$$

И тогда, вследствие линейности уравнения (ф.11) его частное решение есть сумма частных решений для каждой из этих составляющих. /Нас в данном случае интересует только поведение частного решения неоднородного уравнения(ф.10). А общее решение однородного уравнения (ф.11) одинаково для всех уравнений (ф.8.) и имеет вид (ф.9). Частное решение неоднородного уравнения (ф.11) легко отыскивается и равно:

$$x_1(t) = \frac{A\omega_0^2}{2} \left\{ \frac{\cos[(\omega_0 - \Omega)t + \varphi]}{\left[\omega_0^2 - (\omega_0 - \Omega)^2 \right]} + \frac{\cos[(\omega_0 + \Omega)t + \varphi]}{\left[\omega_0^2 - (\omega_0 + \Omega)^2 \right]} \right\} \quad (\text{ф.11})$$

Как видно из выражения (ф.11) при определенных значениях частоты накачки Ω знаменатель функции $x_1(t)$ стремится к нулю. Это и означает неограниченный рост амплитуды колебаний $x_1(t)$, т.е. резонанс; (при этом, разумеется, перестает выполняться приближение $q \ll 1$, что для наших целей несущественно, поскольку нас интересует устойчивость решения, а не само решение уравнения (ф.10)). Это происходит, как легко видеть, в двух случаях: 1) когда $\Omega \rightarrow 0$. Но такой тривиальный случай не представляет интереса; $\Omega = 0$ означает, что параметр в уравнении (т.е. например длину нити маятника) просто изменили на постоянную величину l_1 . 2) либо, когда $\Omega - \omega_0 \rightarrow \omega_0$, т.е., $\Omega \rightarrow 2\omega_0$. И тем самым мы получили *первую* (с номером $n = 1$) *резонансную частоту параметрического возбуждения*. Выражения для следующих резонансных частот $\Omega_{PEZ}^n = 2\omega_0 / n$; $n = 2, 3, \dots$ получаются при рассмотрении следующих порядков теории возмущений. В самом деле, если подставить решение (ф.11) в правую часть уравнения (ф.8.2) для x_2 , то в результате умножения $\cos[(\omega_0 - \Omega)t + \varphi]$ на $\cos \Omega t$ появятся последующие резонансные частоты.

Заметим, что в силу цепочки (ф.8) амплитуда колебаний в зонах с номером n убывает как n^{-1} . Отсюда следует, что наиболее эффективное параметрическое возбуждения колебаний осциллятора имеет место в первой зоне генерации, которая обычно и применяется на практике.

Приведенный выше метод теории возмущений позволяет найти резонансные частоты, однако он не позволяет найти форму зоны возбуждения. Для нахождения кривой $q(\Omega)$, разделяющей возбужденные и невозбужденные состояния системы требуется более тонкий анализ.

4°. Параметрический резонанс в квадрупольном масс-анализаторе. На рис.4. изображен квадрупольный конденсатор (вид с торца стержней). Будем считать электрическое поле не зависящим от продольной координаты z .

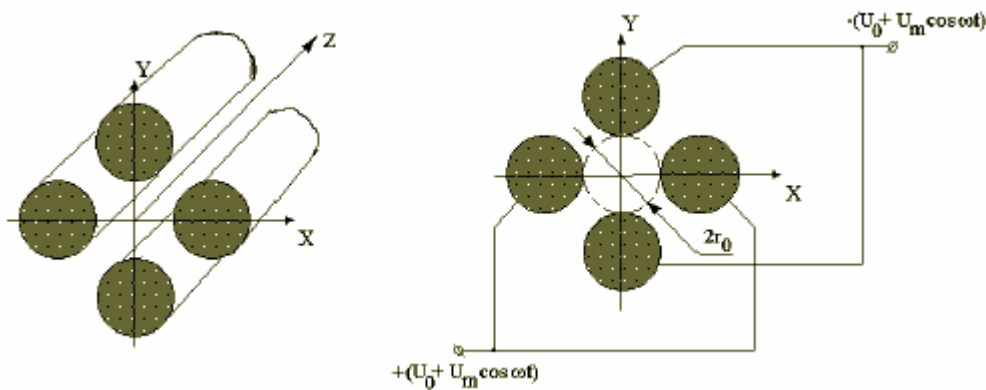


Рис.4. Геометрия квадрупольного масс-анализатора

Тогда электрический потенциал в поле квадрупольного конденсатора будет иметь вид: $\varphi = U_0 \frac{x^2 - y^2}{2R_0^2}$ (ф.12), где U_0 – разность потенциалов, приложенная между двумя параллельными стержнями; R_0 – расстояние от оси системы до оси любого стержня.

Напряженность электрического поля при известном потенциале дается выражением

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi, \text{ т.е.: } E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{U_0 x}{R_0^2}; \quad E_y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{U_0 y}{R_0^2}; \quad E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad (\text{ф.13})$$

Если ионы исследуемого вещества направить в конденсатор вдоль оси z с некоторой произвольно направленной начальной скоростью, то их движение будет описываться уравнениями II закона Ньютона:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{e U_0 x}{R_0^2}; \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{e U_0 y}{R_0^2}; \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (\text{ф.14})$$

Если теперь к стержням квадрупольного конденсатора кроме постоянного напряжения U_0 приложить еще и переменное напряжение с амплитудой U_Ω и с частотой (накачки) Ω так, что суммарное напряжение равно $U_0 + U_\Omega \cos \Omega t$, то уравнения движения принимают вид:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \left(\frac{e U_0}{m R_0^2} + \frac{e U_\Omega}{m R_0^2} \cos \Omega t \right) x = 0; \quad \frac{d^2 y}{dt^2} - \left(\frac{e U_0}{m R_0^2} + \frac{e U_\Omega}{m R_0^2} \cos \Omega t \right) y = 0; \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (\text{ф.15})$$

Введем безразмерные величины: $\omega_0^2 = \frac{e U_0}{m R_0^2}; \quad q = \frac{U_\Omega}{U_0};$ (ф.16)

тогда уравнения движения (3) принимают вид уравнений Матье:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 (1 + q \cos \Omega t) x = 0; \quad \frac{d^2 y}{dt^2} - \omega_0^2 (1 + q \cos \Omega t) y = 0; \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (\text{ф.17})$$

Как и в любой системе с параметрической накачкой резонанс имеет место при таких значениях Ω и q , которые лежат в зонах неустойчивости.

5°. Определение масс исследуемых ионов. Разрешающая способность квадрупольного масс-анализатора.

Обычно для измерения масс на практике используется первая зона неустойчивости.

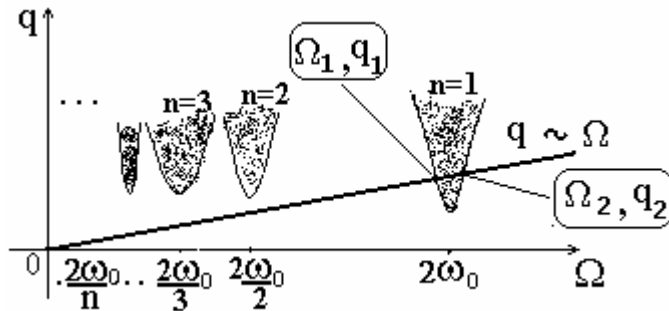


Рис.14. Разрешающая способность квадрупольного анализатора.

Для определения отношения массы исследуемых ионов к заряду иона программа «EasyView» одновременно изменяет частоту накачки Ω и глубину накачки q , т.е. сканирует плоскость (q, Ω) по некоторой прямой $q \sim \Omega$, проходящей через начало координат, как показано на рис.14. При этом фиксируются значения q_1, Ω_1 и q_2, Ω_2 которые являются пограничными между устойчивыми и неустойчивыми состояниями иона. По значениям q_1, Ω_1 и q_2, Ω_2 вычисляются «массы» m_1 и m_2 соответствующие точкам пересечения прямой с границами области устойчивости. На коллектор не попадут все те ионы, массы которых лежат в интервале $m_1 < m < m_2$. Уравнения (4) позволяют определить границы интервала масс ионов (m_1, m_2) , не пропускаемых квадрупольным фильтром:

$$m_1 = \frac{4eU_{\Omega_1}}{q_1 r_0^2 \Omega_1^2}, \quad m_2 = \frac{4eU_{\Omega_2}}{q_2 r_0^2 \Omega_1^2} \quad (\text{ф.18})$$

Далее программа «EasyView» изменяет угол наклона прямой $q(\Omega)$, и сокращает интервал (m_1, m_2) до такого малого значения, чтобы ионы только определенной массы m не проходили через него, а разряжались на электродах. Это значение m и выводится в масс-спектр на дисплее компьютера.

Вопросы для повторения

1. Какие известны масс-спектрометры (по материалам данного пособия). Каковы физические принципы их работы?
2. Какими преимуществами обладает квадрупольный масс анализатор по сравнению с другими анализаторами, рассмотренными в данном описании?
3. Чем отличается параметрический резонанс в осцилляторе от обычного резонанса? Что такое резонансная частота параметрического возбуждения, чем она отличается от собственной частоты осциллятора? Что такое зона параметрического возбуждения. Сколько таких зон может быть?
4. Объясните (на языке классической механики), как раскачать качели? По какому параметру происходит накачка? При каком условии возникает резонанс? Почему работа внешних сил равна нулю, а средняя за период колебаний энергия качелей увеличивается при резонансе. Почему изменяется момент импульса качелей? Какие силы вызывают изменение импульса? Как влияют начальные условия на устойчивость движения качелей?
5. Какие траектории ионов в квадрупольном анализаторе называются устойчивыми, а какие – неустойчивыми? Какие параметры анализатора определяют устойчивость траектории?
6. Почему квадрупольные масс-анализаторы работают, как правило в первой зоне неустойчивости?
7. Имеется плоский конденсатор емкостью C . Одна пластина конденсатора заряжена зарядом Q , другая – зарядом $3Q$. Чему равен заряд конденсатора? Чему равно напряжение на конденсаторе?
8. Что такое квадрупольный конденсатор? Чем он отличается от обычного конденсатора? Нарисовать картину силовых линий и эквипотенциальных поверхностей в квадрупольном конденсаторе.
9. Вывести формулу (ф.12) для потенциала поля в квадрупольном конденсаторе.
10. Написать уравнение Матье для параметрической системы. Чем это уравнение отличается от уравнения осциллятора?
11. Что такое чувствительность масс-анализатора? В каких единицах она измеряется?
12. Что такое разрешающая способность масс-анализатора? Какие факторы влияют на разрешающую способность?
13. Каким элементам, или соединениям химических элементов соответствуют линии масс-спектра с массовыми числами 15, 17, 28?