

## 1.6. Масс-анализаторы

Опыты Томсона показали:

- Точное определение масс ионов и их сепарации по величине отношению  $q/m$  – важная задача атомной физики.
- У метода парабол есть не только достоинства, но и недостатки.

Один из них – малая «светосила».

Если не ограничивать угловой разброс частиц на входе в анализатор очень сильно, изображение парабол получается размытым.

Выбор между «разрешением» прибора ( $m_i / \Delta m_i$ ) и временем опыта. Нужно фокусировать пучок.

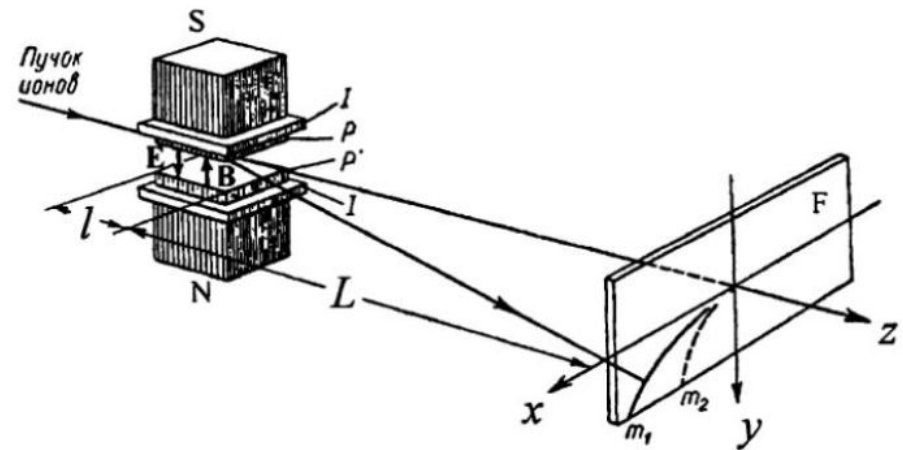
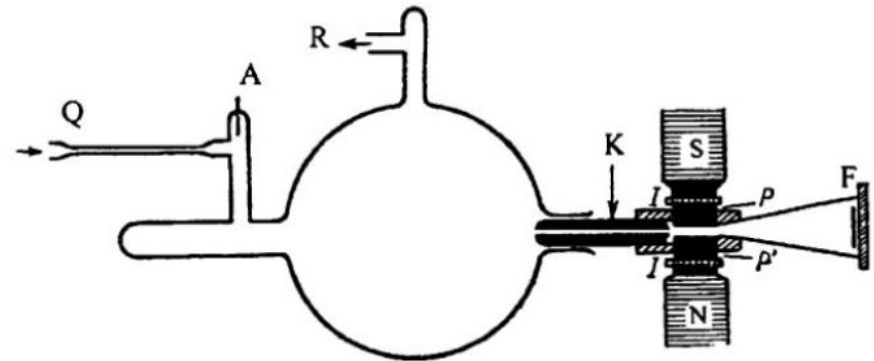
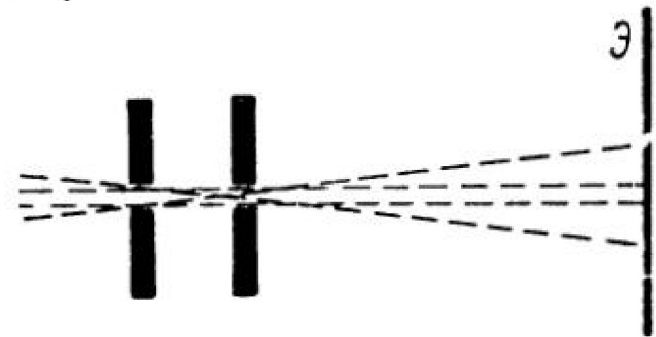


Схема установки Томсона для измерения  $e/m$  положительных ионов (1912 г.)

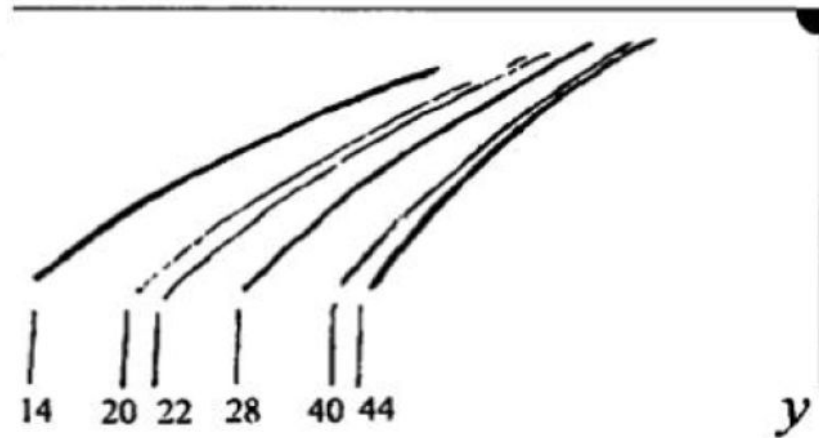


Второй недостаток:

ток частиц распределен по длине параболы. Разные части параболы соответствуют частицам разных энергий. Это не помогает различать массы, но снижает чувствительность метода.

Говорят о «дисперсии» одновременно по массам и по энергиям частиц. От дисперсии по энергиям хорошо бы уметь избавляться.

(Энергоанализаторы – отдельный класс приборов.)



Фрагменты парабол для смеси газов

Были разработаны (и разрабатываются) схемы масс-анализаторов с улучшенными параметрами разрешения и чувствительности.

## Масс-спектрограф Ф. Астона (1919).

Как и в приборе Томсона для изучения катодных лучей, здесь использованы скрещенные электрическое и магнитное поле.

Но они создаются в разных областях и разделены бесполевым пространством.

Это позволило добиться фокусировки ионов одной массы, но разных энергий, в узкой линии.

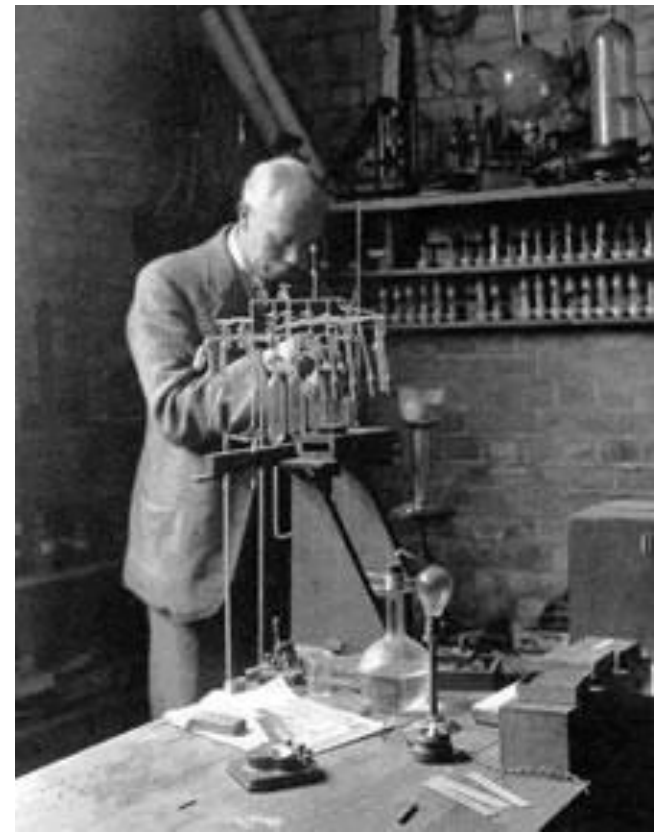


Схема спектрографа Ф. Астона:

1 - разрядная трубка;

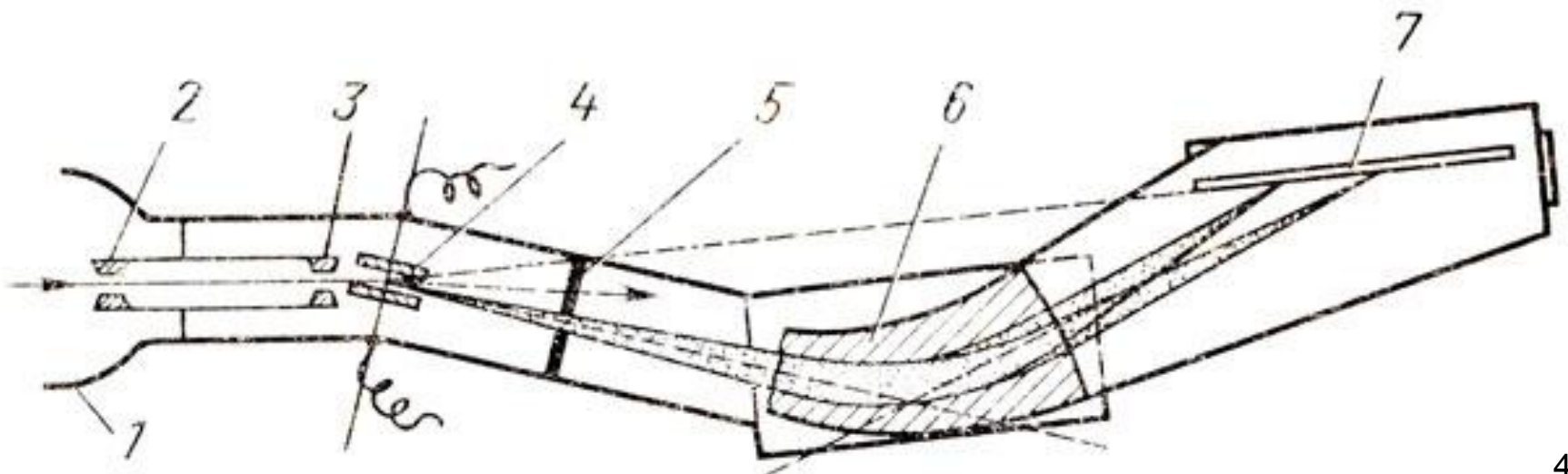
2, 3 - две щели, с помощью которых выделяется узкий пучок ионов;

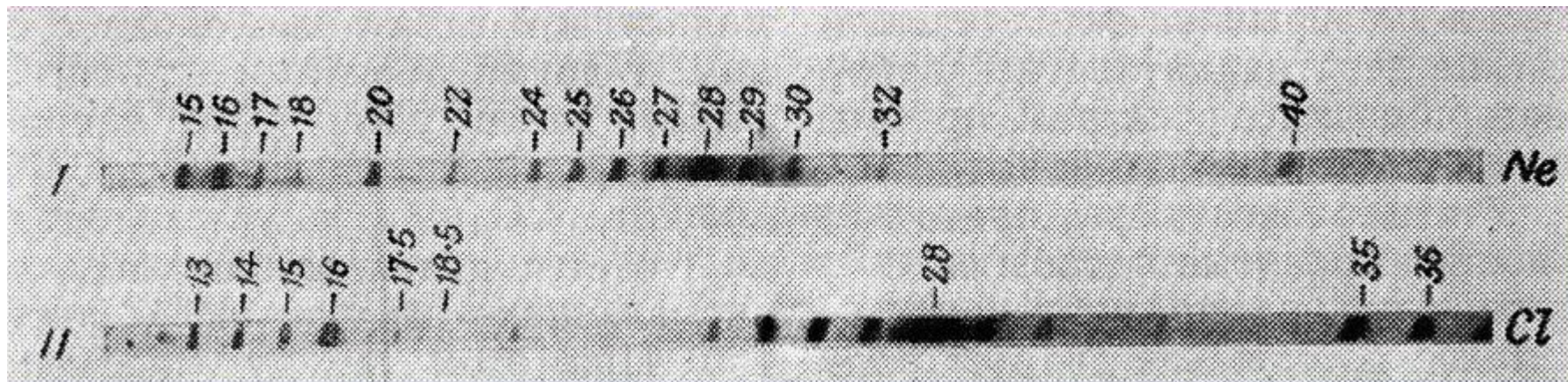
4 - конденсатор, отклоняющий на различные углы ионы с разными зарядами, скоростями и массами;

5 - диафрагма со щелью для выделения узкого пучка;

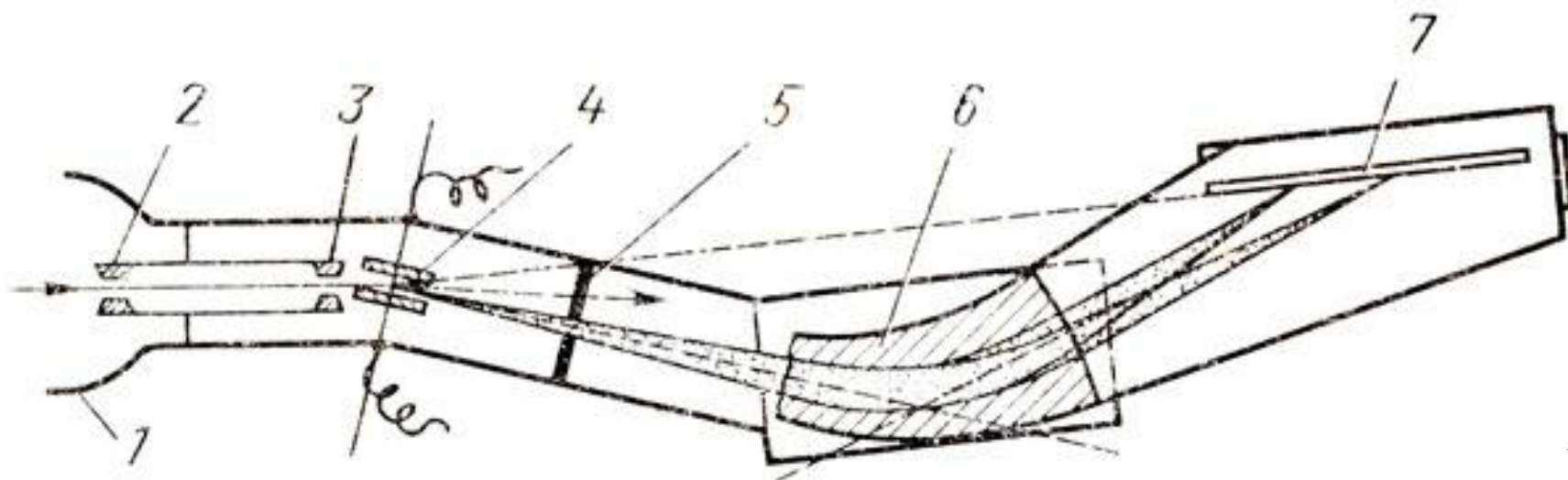
6 - полюсные наконечники электромагнита, отклоняющего пучок ионов;

7 - фотопластинка, на которой фокусируются ионы различных масс и зарядов.





Поскольку направления электрических и магнитных сил лежали в одной плоскости (в плоскости рисунка), изображения на фотопластинке имели вид серии линий.



Полная теория для данного прибора сложна.

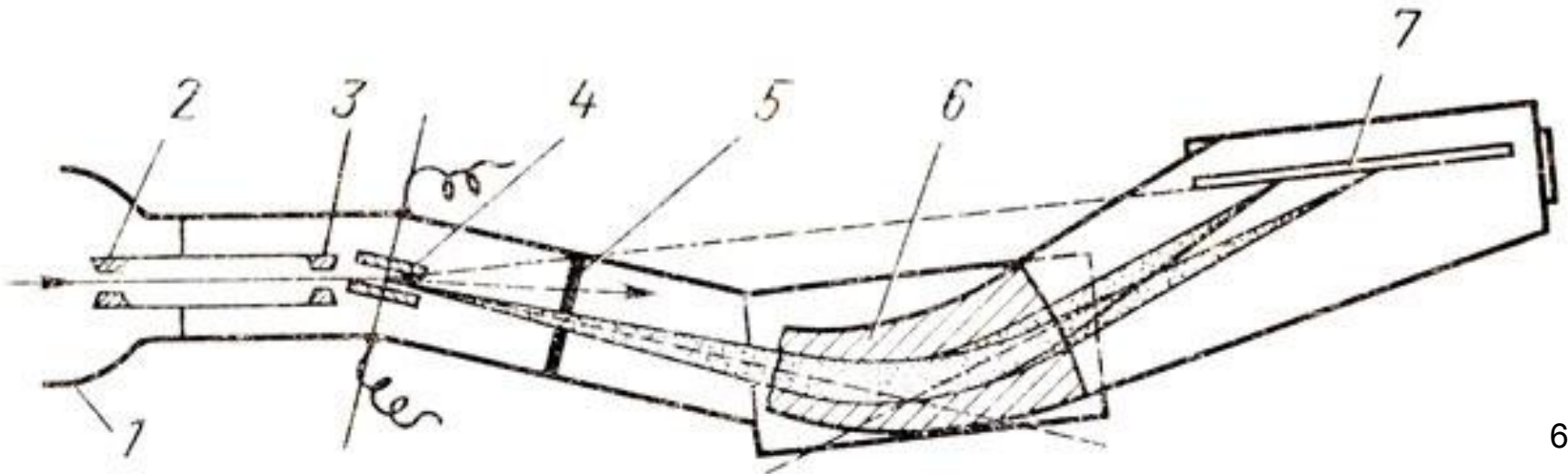
Для плоского конденсатора длиной  $l$  смещение на расстоянии  $L$  частицы с зарядом  $e$ , скоростью  $v$  и массой  $m$ :

$$Y_E = \frac{eEl}{mv^2} \left( L + \frac{l}{2} \right)$$

Выразим кинетическую энергию в единицах потенциала (ускоряющего напряжения):

$$\frac{mv^2}{2} = eU$$

Тогда:  $Y_E = \frac{e}{eU} K_E' \frac{K_E}{U}$  коэффициент, не зависящий от свойств иона.



$$Y_E = \frac{K_E}{U}$$

Электрическое поле плоского конденсатора диспергирует ионы по энергии.

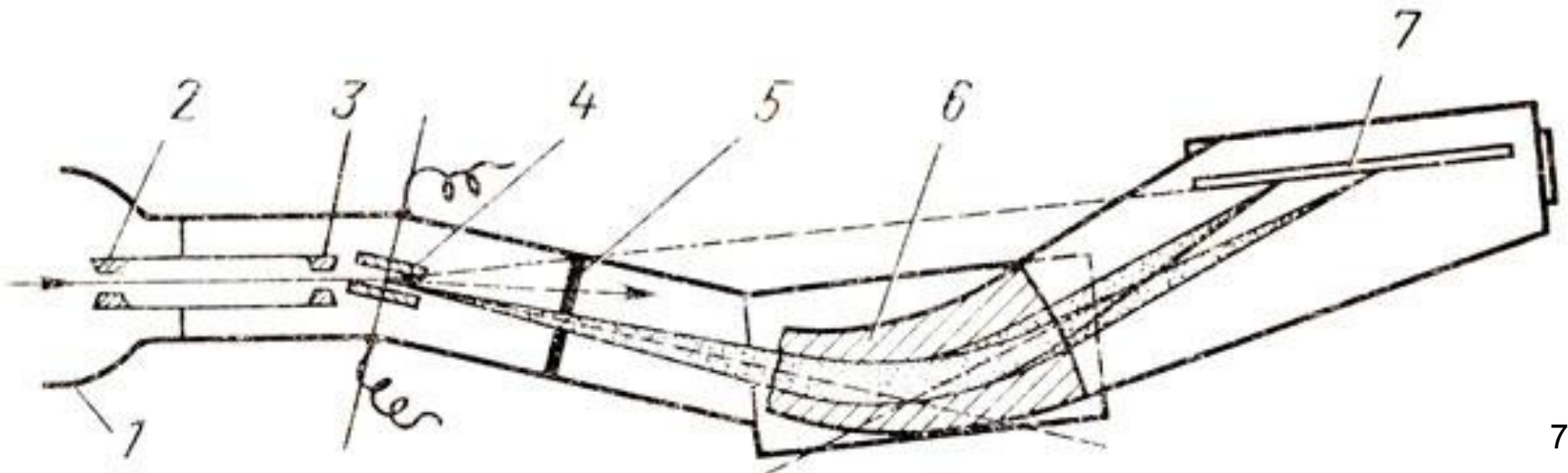
Но не диспергирует по массе.

Все ионы одной энергии (разных масс) после прохождения электрической части анализатора окажутся в одной точке.

Ионы большой энергии сместятся меньше, чем малой.

Получили расходящийся пучок ионов, где все массы не разделены, а перемешаны.

Это не то, что нужно – но далее идет область магнитного поля.



Смещение в магнитном поле (параксиальный случай):

$$Y_M = \frac{eBl}{mv} \left( L + \frac{l}{2} \right)$$

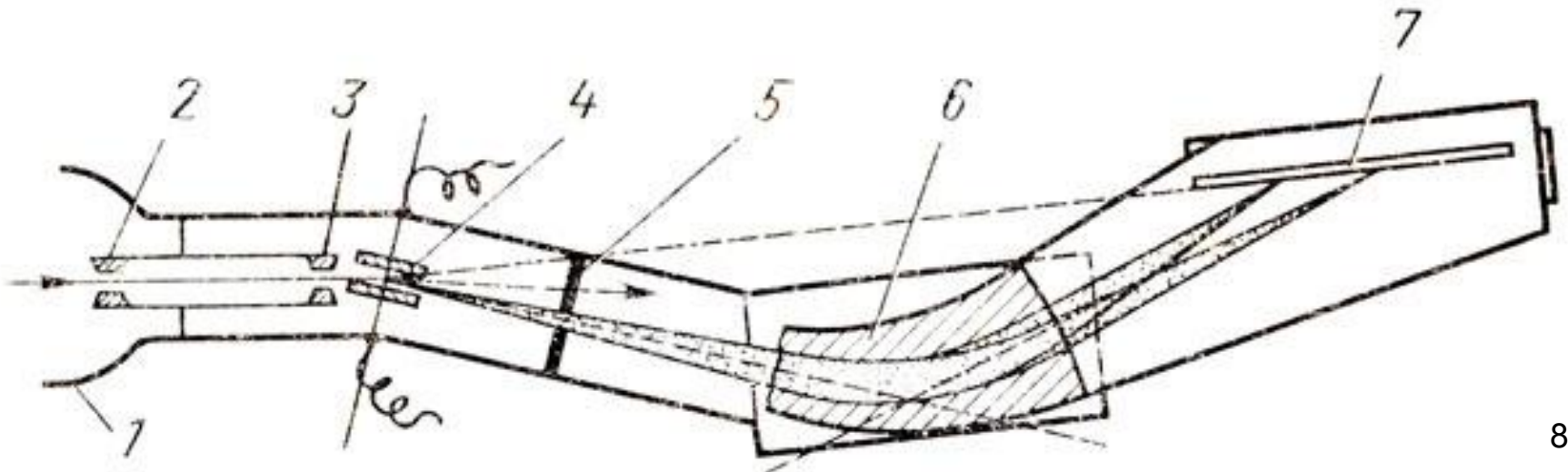
или

$$Y_M = \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{1}{\sqrt{U}} K_M$$

$K_M$  – не зависит от параметров иона.

Магнитное поле (поперечное) диспергирует ионы и по массе (удельному заряду), и по энергии.

Для ионов одной массы, действие магнитного поля на частицы малой энергии более сильно – как и для электрического поля.





Рассмотрим ионы одной из масс.

Их пучок на входе в магнитное поле расходится – ионы малых энергий отклонены от исходного направления движения сильнее.

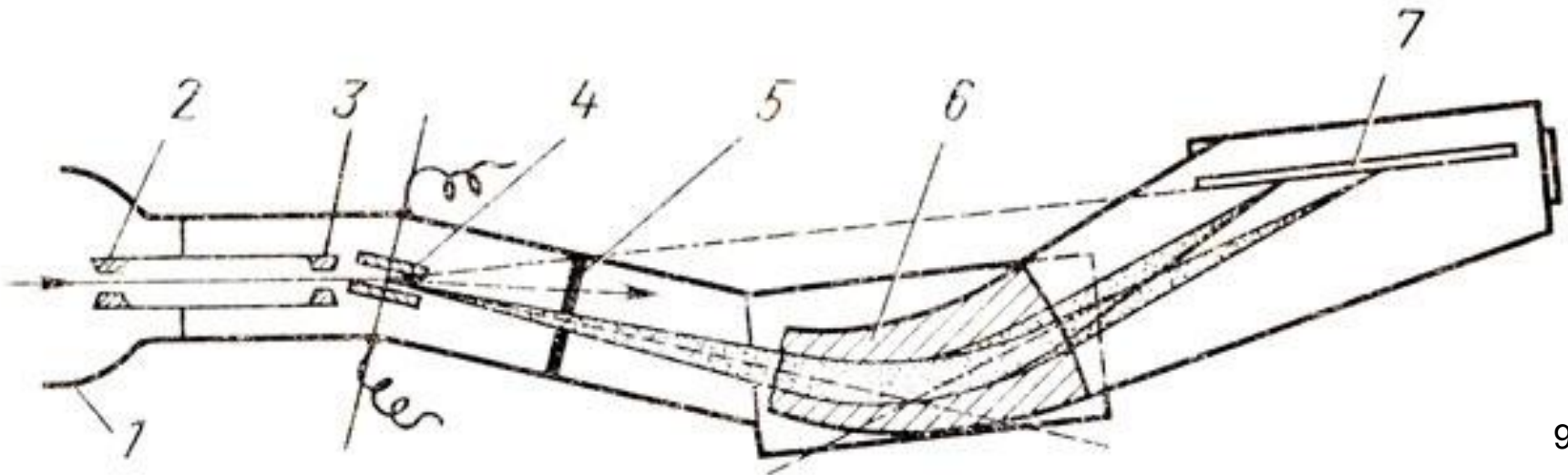
Направим магнитное поле так, и установим его величину такой, чтобы превратить расходящийся пучок в сходящийся.

Траектории быстрых и медленных ионов где-то пересекутся. Поток ионов данного сорта окажется сфокусирован в тонкую линию (?).

Возьмем ионы другой массы (например, большей). На них магнитное поле действует в меньшей степени, поэтому фокус окажется в другом месте.

Поставим фотопластинку в плоскости (?), проходящей через фокусы.

Получился масс-спектрограф Астона.



Обладает фокусировкой по энергии.

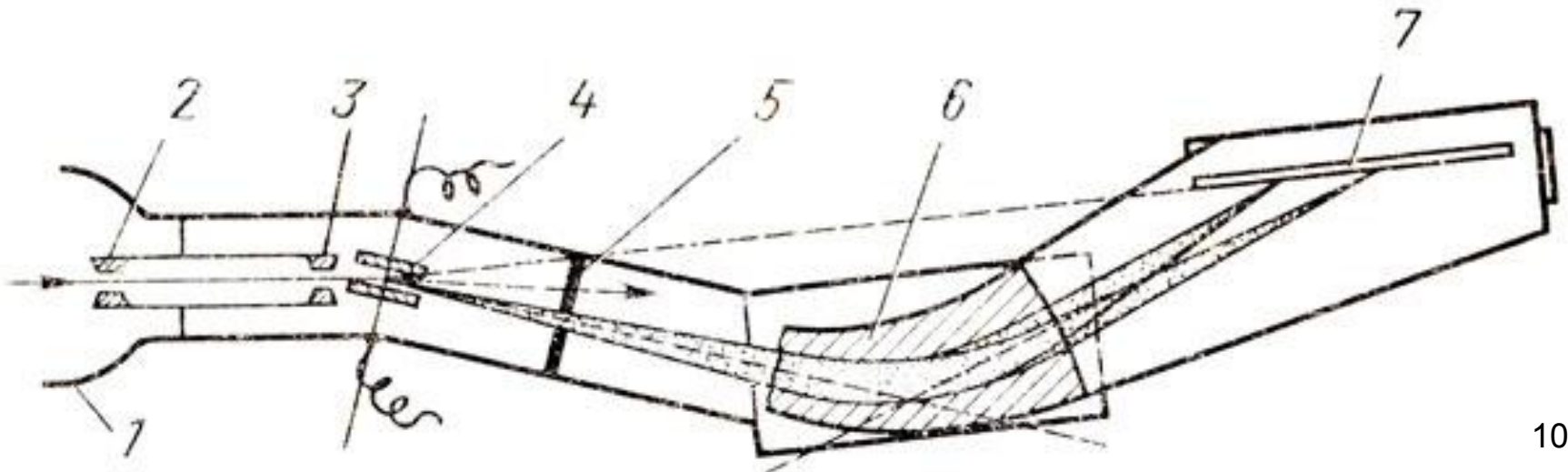
Поэтому можно использовать с источниками ионов, характеризующимися большим энергетическим разбросом.

Принцип:

зависимость траекторий от энергии в электрическом и магнитном поле (она всегда есть – в любых статических полях) взаимно компенсируется.

Зависимость траектории от массы – остается.

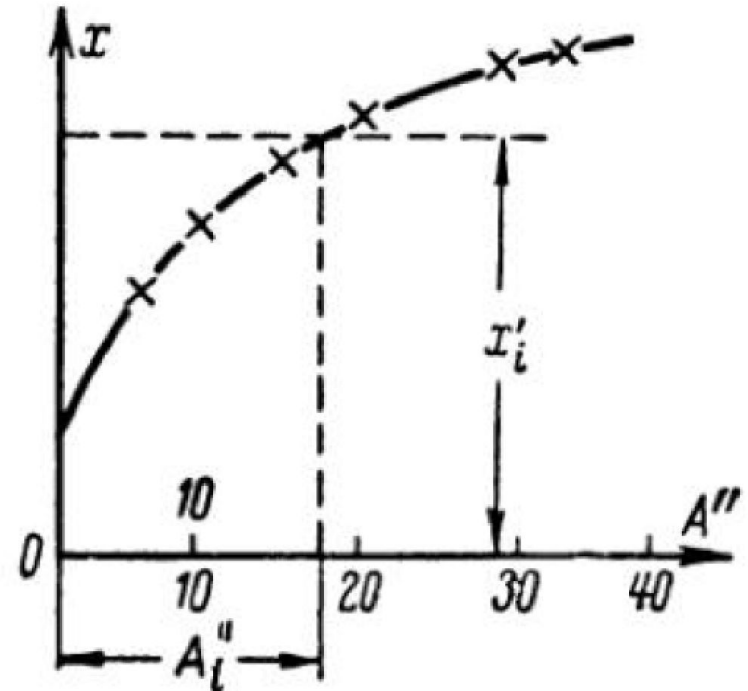
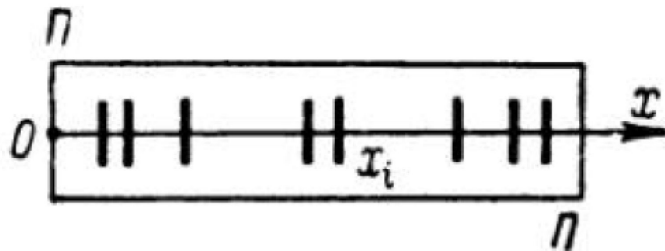
Не обладает фокусировкой по углу. Поэтому требует малого углового разброса анализируемого потока. Это существенный недостаток.



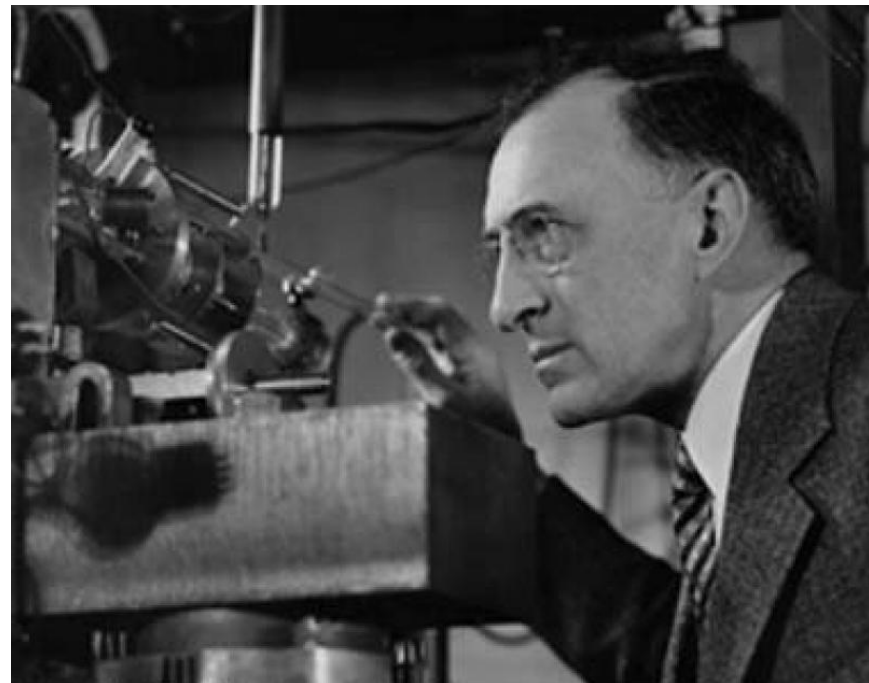
Еще один недостаток спектрографа Астона:  
необходимость эмпирической калибровки с использованием ионов  
известных масс.

Калибровочная кривая при этом нелинейна.

Калибровочная кривая спектрографа  
Астона – зависимость позиции линии  $x$  от  
массы (эффективного атомного веса, с  
учетом возможной многозарядности)  $A_i''$ . □



Этих недостатков лишен  
т.н. 180-градусный магнитный масс-  
анализатор (Демпстер, 1918) .



*Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950)*

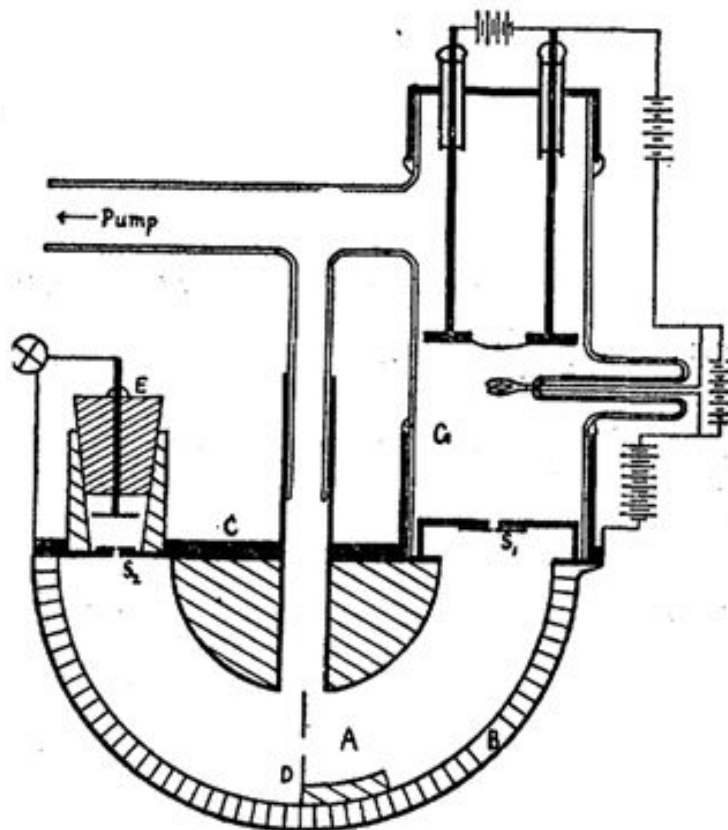


Fig. 1.

- В нем используется только магнитное поле.
- Предназначен для использования с моноэнергетическими потоками ионов.
- Есть угловая фокусировка.
- Простой принцип действия.

Движение заряженной частицы в поперечном магнитном поле -- по окружности.

Сила Лоренца постоянна и перпендикулярна скорости.

Уравнение движения:

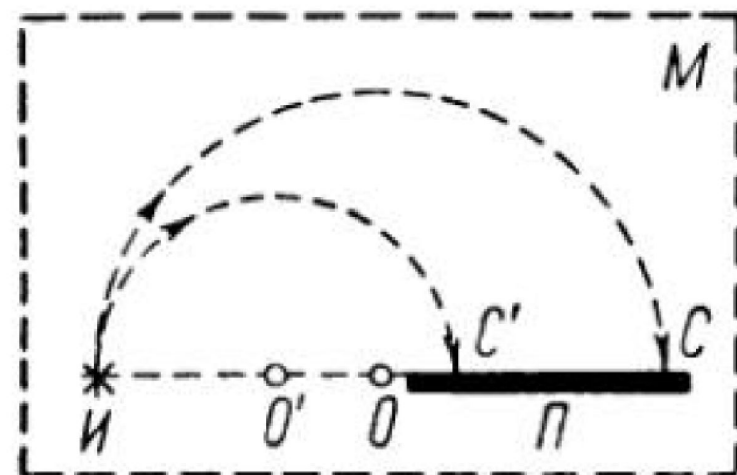
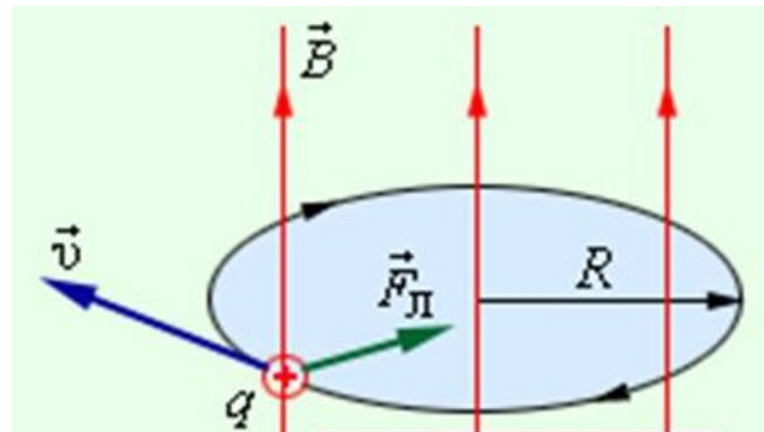
$$m a_{\text{цс}} = \frac{mv^2}{R} = evB$$

Ларморовский радиус пропорционален массе частицы:

$$R = \frac{m v}{q B}$$

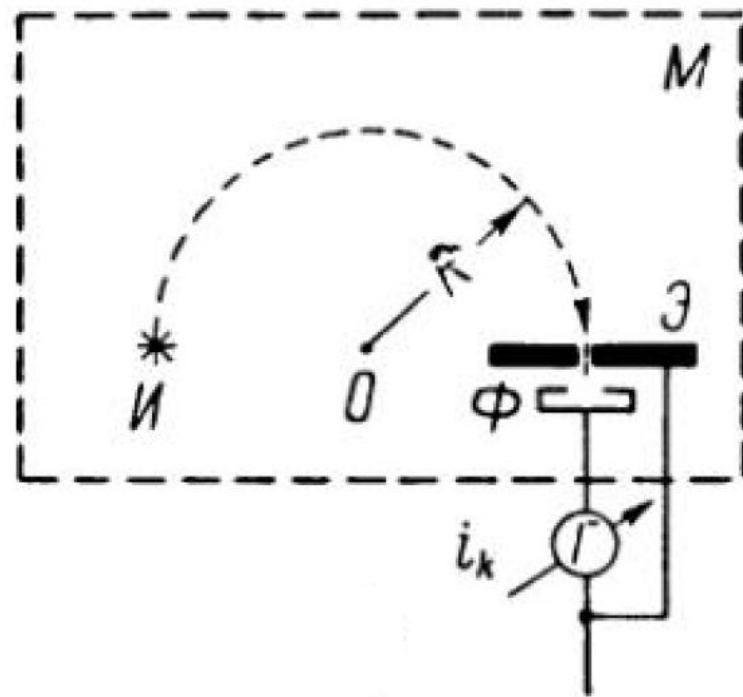
Устройство магнитного масс-спектрографа: □

Ионы разных масс (но одинаковой энергии или, реже, одинаковой скорости) движутся по круговым траекториям разного радиуса и попадают на регистрирующее устройство (фотопластинку, ПЗС-матрицу) в разных точках. Регистрируется спектр – набор линий.



Устройство магнитного масс-спектрометра: □

В каждый момент регистрируется ток ионов одной массы. «Выбрать» величину массы можно изменением величины магнитного поля либо энергии ионов (ускоряющего напряжения). Масс-спектр получают регистрацией тока при непрерывном изменении этой величины в некоторых пределах



Спектрограф удобнее для быстрого получения обзорных данных.

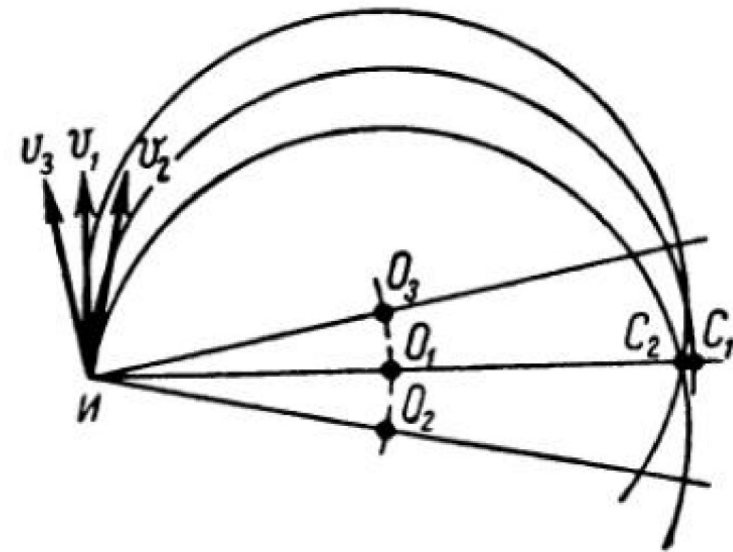
Спектрометр больше пригоден для сравнения абсолютных количеств ионов разной массы.

Кроме того, его можно использовать для выделения ионов определенного сорта – «магнитная сепарация».

Важное свойство магнитного масс-анализатора – пространственная фокусировка ионного потока.

Это позволяет увеличить допустимый угловой разброс во входящем потоке.

Траектории ионов, инжектированных под разными углами, сходятся у точки регистрации.



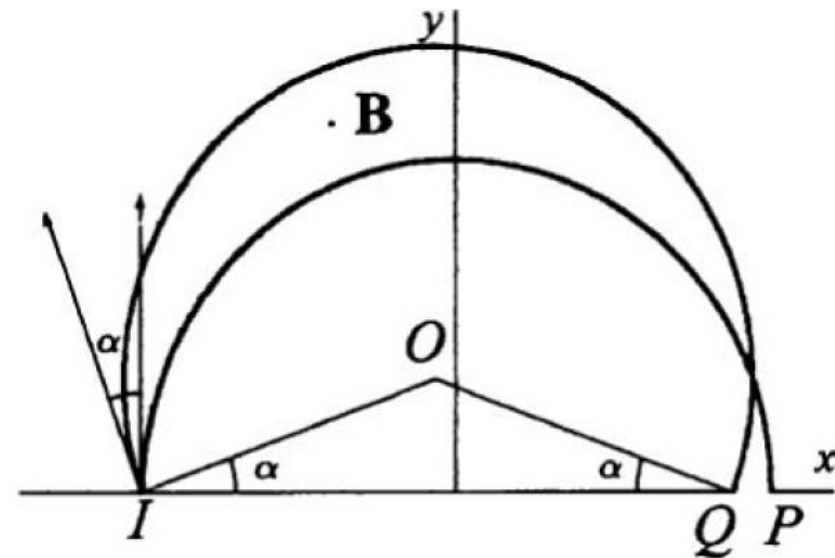
Простая геометрическая оценка для двух ионов: инжектированного по нормали к плоскости границы и под углом  $\alpha$  ( $\alpha \ll 1$ ).

Первый ион покинет прибор на расстоянии  $2R$  от точки влета, а второй – на расстоянии  $2R \cos \alpha$ .

Расстояние между этими точками:

$$2R(1 - \cos \alpha) \approx R\alpha^2$$

Это  $\ll \pi R \alpha$  -- расхождения прямолинейных траекторий на длине  $\pi R$



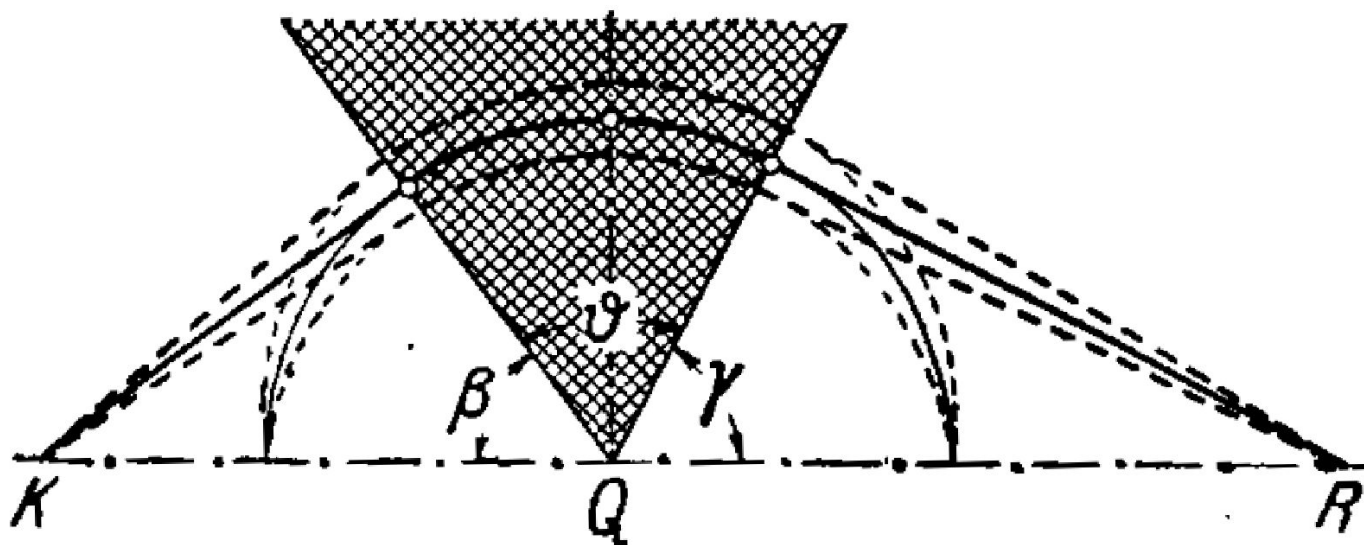
Полукруговая фокусировка в однородном поперечном магнитном поле

Описанный магнитный масс-анализатор – «с фокусировкой на  $\pi$  радиан» или «180-градусный».

Используют также анализаторы «с секторным полем». (Область поля на рисунке заштрихована).

Доказывается, что моноэнергетической пучок ионов одной массы, инжектированный из точки  $K$ , будет сфокусирован в точке  $R$ , лежащей на прямой, проходящей через  $K$  и вершину сектора  $Q$ .

То есть, при  $\beta + \vartheta + \gamma = \pi$ .



Популярна, в частности, схема с секторными полем  $\vartheta = 60^\circ$



В 1936 г. была предложена схема масс-анализатора с двойной фокусировкой – пространственной и энергетической.

Она позволила получить масс-спектры с рекордным разрешением и чувствительностью.

Идея сходна и идеей масс-спектрографа Астона:

последовательно использовать электрический и магнитный

анализаторы. Компенсировать дисперсию по энергии.

Дисперсия по массам магнитного анализатора при этом сохранится (у электрического ее нет).

Но:

требуется, чтобы электрический анализатор обеспечивал пространственную фокусировку. Плоский конденсатор (у Астона) ее не обеспечивает. Поэтому использовали цилиндрический конденсатор.

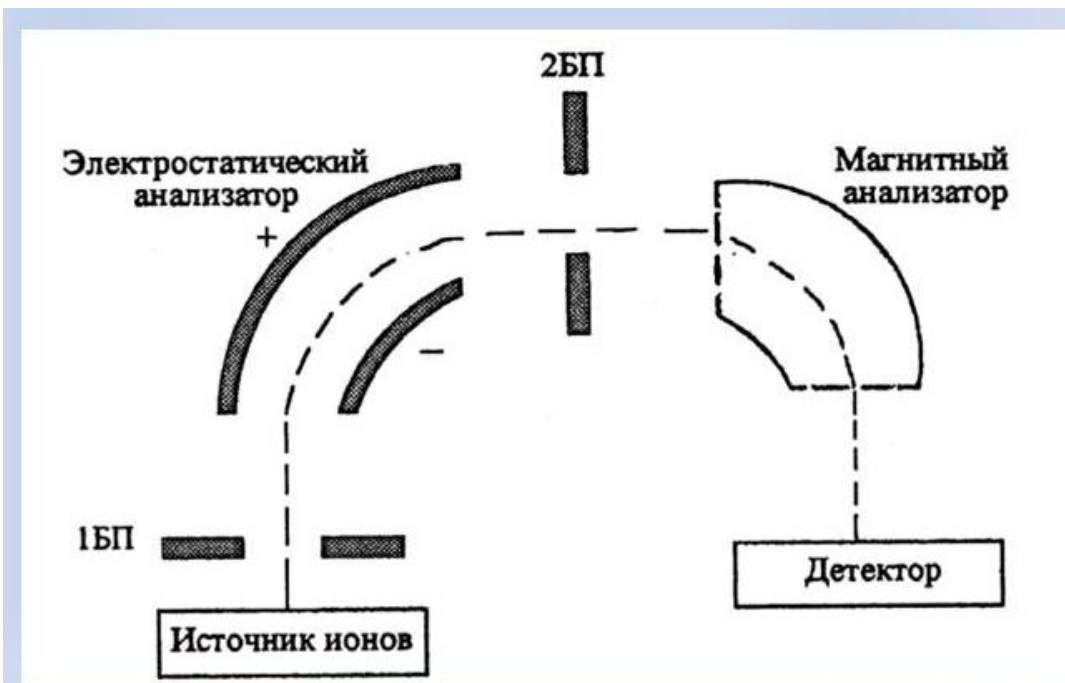


Рис. Схема масс-спектрометра с двойной фокусировкой ионов (БП – бесполевого пространство)

## Конденсатор Юза-Рожанского

с цилиндрическими обкладками.

Электрическая сила действует вдоль радиуса.

Для того, чтобы частицы со скоростью  $v_0$  и энергией  $eU_0$  двигались вдоль окружности  $r_0$ , должно выполняться условие:

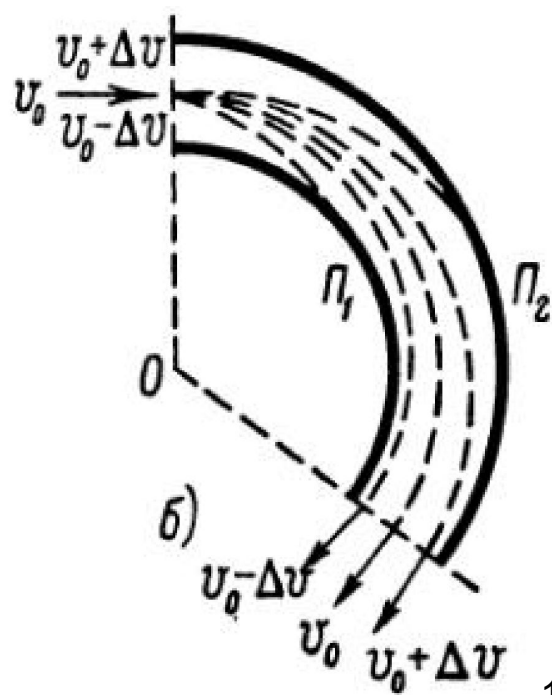
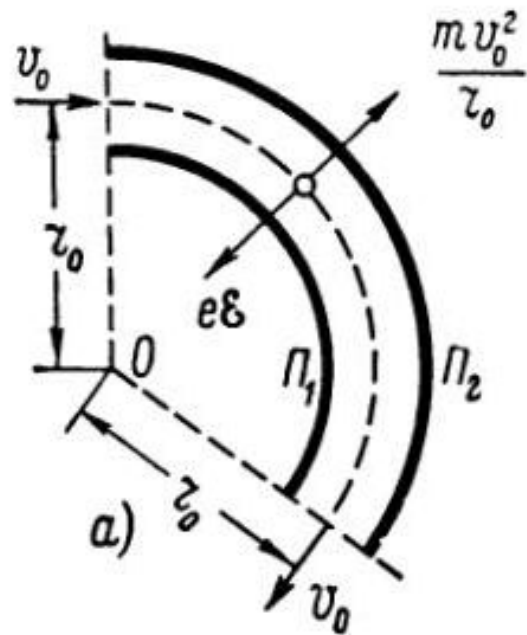
$$eE = \frac{mv_0^2}{r_0} \text{ или } \frac{2eU_0}{r_0} \quad E = \frac{2U_0}{r_0}$$

Здесь нет зависимости от массы частицы – ионы всех масс будут двигаться вместе.

(Как и для плоского конденсатора, отсутствует дисперсия по массам).

Для частиц большей энергии электрическая сила останется той же, а центробежная будет большей. Поэтому такие частицы отклонятся к внешней обкладке. Частицы с меньшей энергией – к внутренней.

То есть, имеется дисперсия по энергиям.



Вернемся к частице «равновесной» скорости  $v_0$ .

Пусть она инжектируется не перпендикулярно радиусу, а под небольшим углом к перпендикуляру.

Двигаясь к внешней обкладке против действия поля, она будет терять радиальную составляющую скорости.

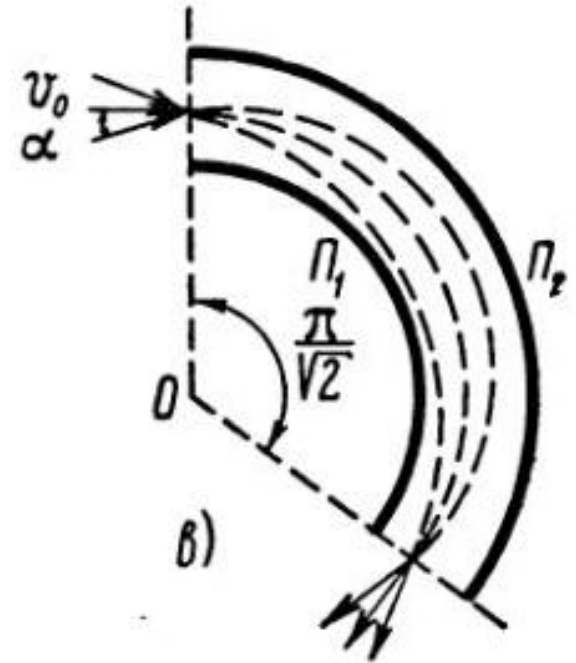
Затем эта составляющая изменит знак, и ион начнет удаляться от внешней обкладки.

Расчеты показывают, что траектории ионов, инжектируемых под любыми углами пересекутся в точке выхода из конденсатора, представляющего собой сектор с углом

$\frac{\pi}{\sqrt{2}} \approx 127^\circ$

Ионы с большей энергией также окажутся сфокусированы – ближе к внешней обкладке.

Ионы с меньшей энергией – ближе к внутренней.

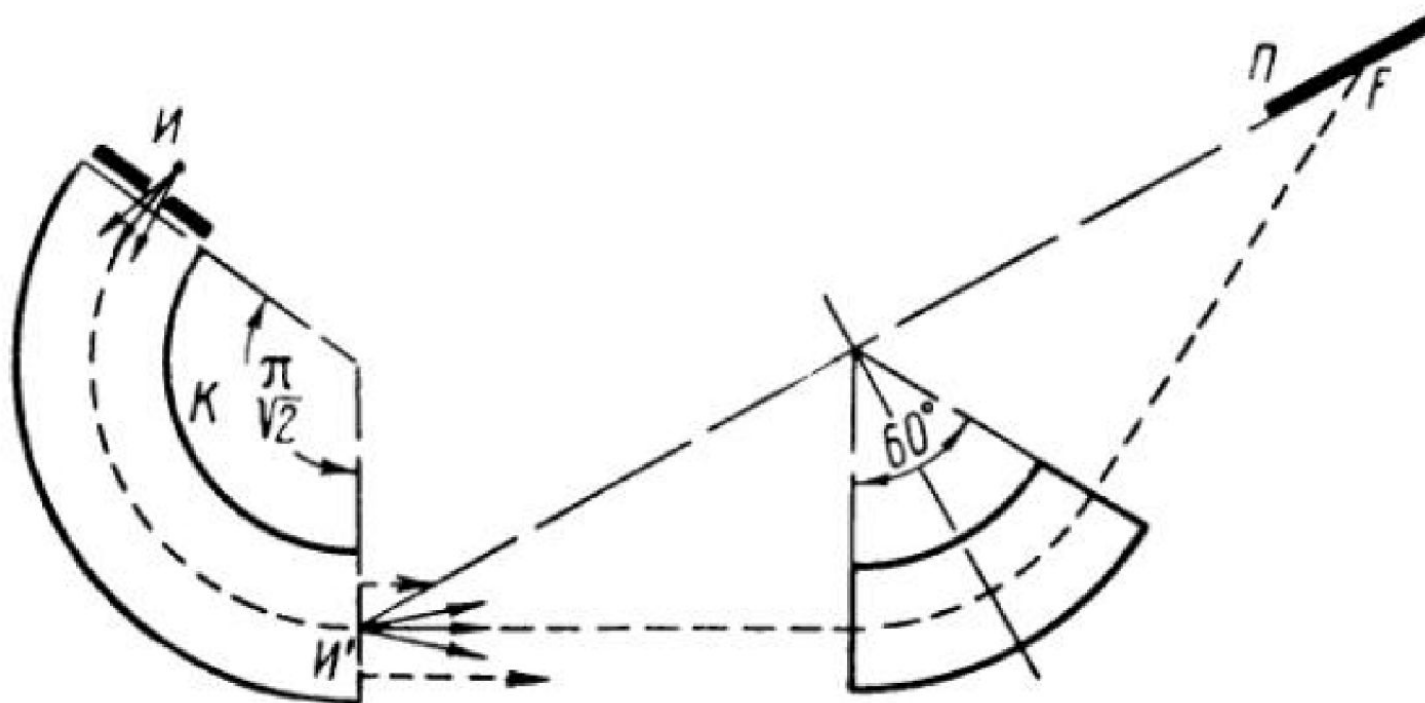


Вернемся к схеме масс-анализатора с двойной фокусировкой.

Он включает в себя конденсатор Юза-Рожанского и секторный магнитный анализатор.

Ионы из источника «И» попадают в конденсатор, имея некоторый разброс как по углу встрела, так и по энергии.

На выходе из конденсатора ионы каждой энергии (для любой массы и углов встрела) оказываются сфокусированы. Ионы большой энергии – на рисунке окажутся ниже, малой энергии – выше.

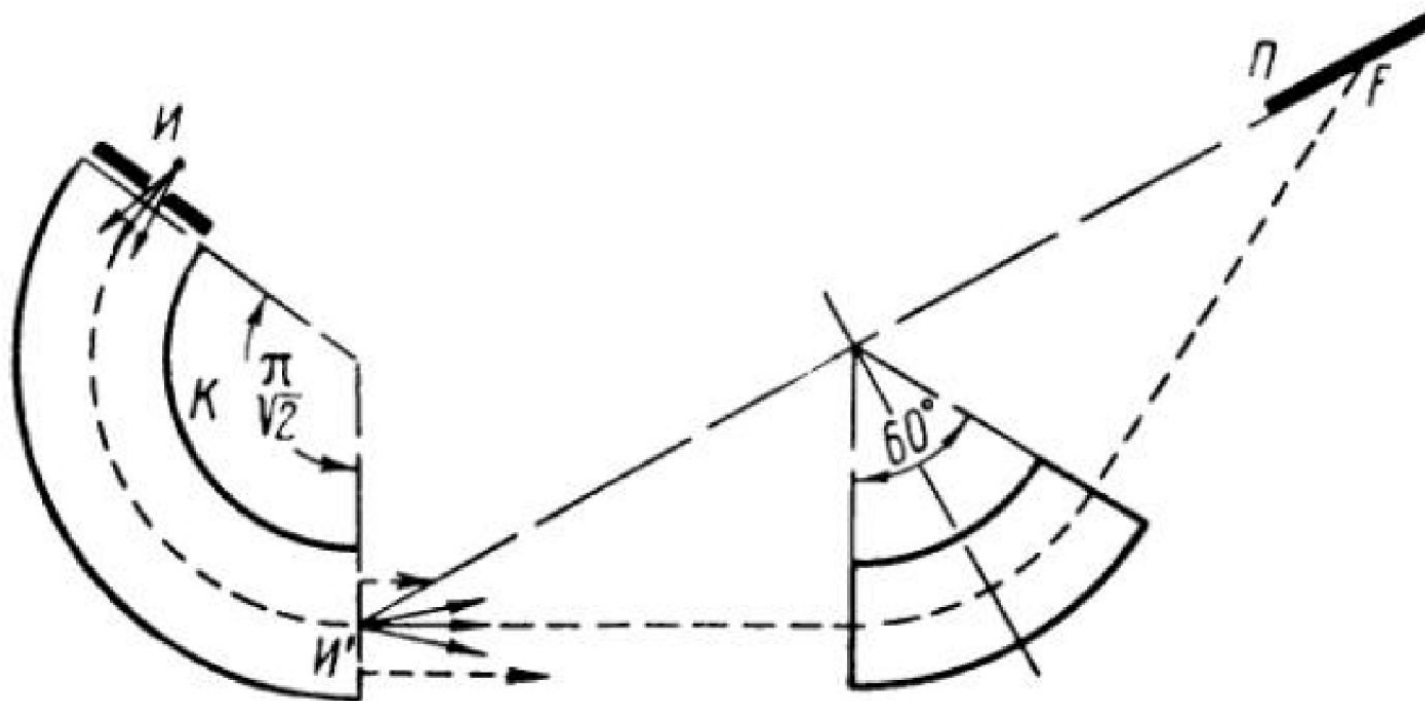


Рассмотрим сначала случай, когда массы всех ионов одинаковы.

Ионы из центральной части потока, пройдя секторное магнитное поле, будут сфокусированы им в точке «F».

Если бы ионы, вводимые в магнитное поле из нижней части потока, имели ту же энергию, точка их фокуса оказалась левее – на продолжении прямой, проходящей через точку их влета и вершину сектора. Но их энергия выше, поэтому действие магнитного поля на них будет более слабым. И они также окажутся в точке «F».

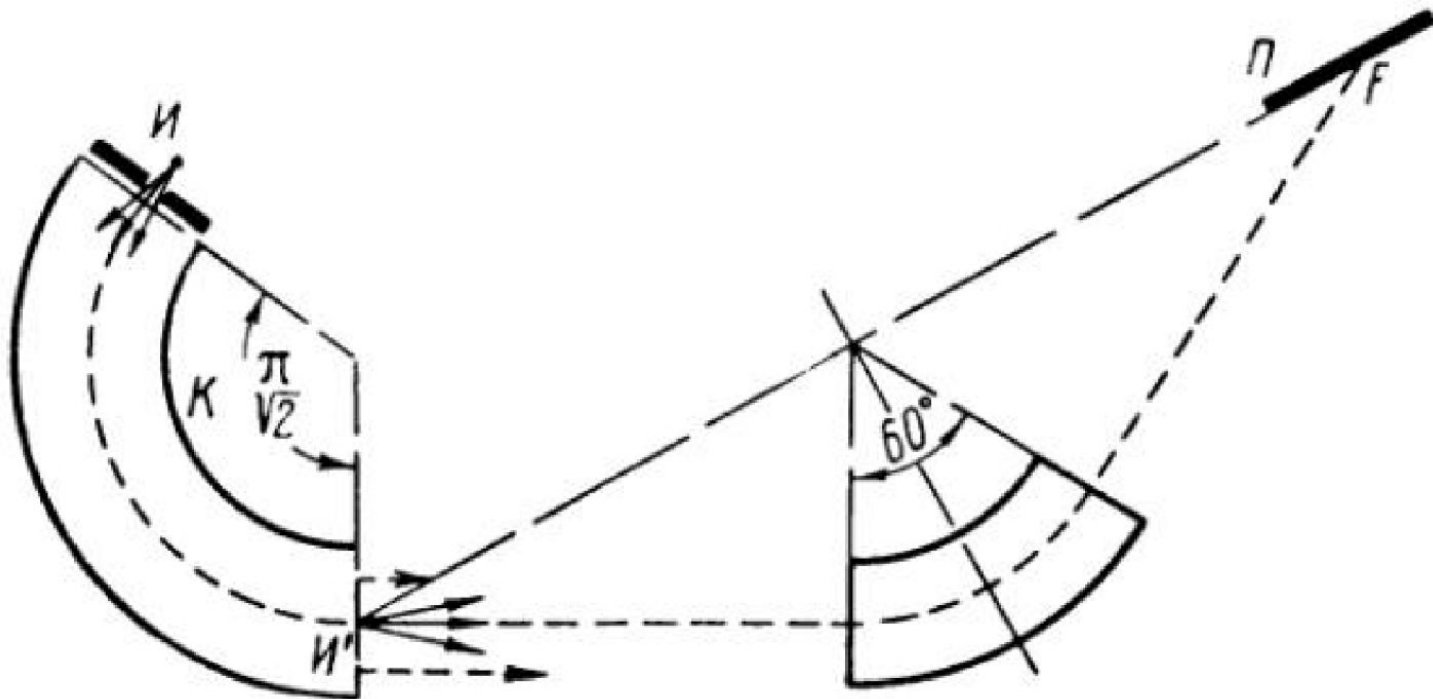
Аналогично для ионов меньших энергий.



Ионы других масс будут фокусироваться магнитным анализатором в других точках приемника «П» -- правее и левее точки «F».

Таким образом, данный анализатор обладает дисперсией по массам ионов, равной дисперсии входящего в его состав магнитного масс-анализатора.

При этом обеспечивается фокусировка (отсутствие дисперсии) по углам вступления и энергии ионов.



В дальнейшем были предложены несколько видов масс-анализаторов, основанных на иных принципах – отличных от использования статических электрического и магнитного полей.

### Времяпролетный масс-спектрометр (1946-1948).

Ионный поток инжектируется в длинное дрейфовое пространство в виде короткого импульса. Все ионы имеют одинаковую энергию. О массах ионов судят по времени их прихода на детектор.



## Квадрупольный масс-спектрометр (1953).

Ионный поток вводится вдоль оси электронно-оптической системы, электроды которой имеют вид четырех длинных стержней.

Противоположные стержни попарно соединены электрически. Между парами прикладывается комбинация постоянного и переменного напряжений

$$U = V + U_0 \cos(\omega t)$$

Движение ионов вдоль оси оказывается возможным (они не уходят на электроды) лишь при определенном соотношении между их массой и параметрами приложенного напряжения. Только ионы такой массы достигают детектора.

Варьируя электрические параметры, измеряют количества ионов разных масс.

