

## ВВЕДЕНИЕ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ № 2 и № 3.

Масс-спектрометрия - физический метод количественного и качественного определения состава вещества по спектру масс его атомов и молекул.

Масс-спектрометр - прибор, предназначенный для анализа массового спектра вещества. В основе действия всех масс-спектрометров лежит разделение (в пространстве или времени) с помощью электрических и магнитных полей заряженных частиц (обычно ионов) с различным удельным зарядом ( $Ze/M$ ), сводящее анализ масс к последовательности ряда операций:

- а) создание ионного пучка;
- б) разложение ионного пучка на компоненты по значениям  $Ze/M$ ;
- в) регистрация и измерение интенсивности каждой компоненты ионного пучка.

В соответствии с этим блок-схему любого масс-спектрометра можно представить в виде трех узлов:

а) ионного источника, в котором осуществляется ионизация и формирование ионного пучка;

б) анализатора, служащего для разложения ионного пучка на компоненты по удельному заряду ( $Ze/M$ );

в) регистрирующего устройства (коллектора), служащего для регистрации и измерения интенсивности каждой компоненты пучка.

Основными характеристиками масс-спектрометров являются:

а) разрешающая сила  $R$  - величина, обратная минимальной относительной разности масс, при которой две близкие массы  $M_0$  и  $M$  еще регистрируются прибором как различные, т.е.

$$R = \frac{M_0}{\Delta M} = \frac{M_0}{M_0 - M} ; \quad (1)$$

б) дисперсия по массам  $D$  - величина равная измерению расстояния между линиями  $x$  (или иного параметра, по которому разворачивается спектр масс) при заданной относительной разности масс, т.е.

$$D = x \frac{M_0}{\Delta M} = x \frac{M_0}{M_0 - M} ; \quad (2)$$

в) чувствительность - минимальное количество ионов, которое еще может зарегистрировать прибор.

Чувствительность в сильной степени зависит от светосилы прибора, определяемой как произведение ширины щели источника на величину угла раскрытия первичного ионного пучка, все частицы которого после прохождения анализирующего поля попадают на коллектор масс-спектрометра.

Всю совокупность масс-спектрометрических устройств в соответствии со способом регистрации ионного пучка можно разделить на две группы: масс-спектрографы и масс-спектрометры.

Представим себе, что ионный пучок посредством анализатора разлагается на компоненты по  $Ze/M$  в некоторой области пространства. При этом ионы различных масс движутся по различным траекториям. Положение в пространстве траектории иона с удельным зарядом  $Ze/M$  зависит от ускоряющего ионы потенциала  $U$ , напряженности магнитного поля  $H$ . Изменяя  $U$  или  $H$  можно изменять положение траектории иона в пространстве. Иначе говоря, по одной и той же траектории можно поочередно проводить ионы различных масс. Отсюда следует, что измерять массы ионов можно двумя способами.

Первый способ. Разложив ионный пучок на компоненты, можно одновременно регистрировать ионы каждого сорта во всем пространстве траекторий. Такая регистрация осуществляется фотографическими методами. Масс-спектроскопические устройства с таким способом регистрации относятся к группе масс-спектрографов (масс-спектрографы Томсона, Астона, Демпстера и др.).

Второй способ. Выбрав постоянную для данного прибора траекторию ионов, путем изменения соответствующего параметра ионно-оптической системы, поочередно выводить на нее каждую компоненту ионного пучка и измерять ее интенсивность. При этом регистрация интенсивности компонент пучка ионов осуществляется электрическими способами. Устройства с электрическими способами регистрации компонент ионного пучка называются масс-спектрометрами.

По принципу действия масс-спектрометры делятся на статические и динамические. В статических масс-спектрометрах траектории ионов в постоянных во времени электрических и магнитных полях зависят от величины  $Ze/M$ . В динамических - удельный заряд иона определяется либо по периоду его колебаний в переменных электрических и магнитных полях, либо по периоду обращения или циклотронным резонансным частотам, либо по времени пролета иона от источника до коллектора.

Каждая из этих групп масс-спектрометрических устройств имеет свою область применения свои преимущества и недостатки.

Масс-спектрографы позволяют определить массу заряженной частицы с высокой степенью точности, т.е. обладают высокой разрешающей способностью  $R$ . Разрешающая способность современных масс-спектрографов достигает  $R \approx 6 \cdot 10^4$ . Однако, методы фотографической регистрации компонент ионного пучка очень трудоемки и не позволяют точно определить концентрацию компонент. Напротив, масс-спектрометры имеют сравнительно небольшую разрешающую способность ( $R \approx 100 - 400$ ). Однако, они обладают высокой чувствительностью. Современные масс-спектрометры позволяют определить концентрацию примесей до  $10^{-4}$ .

В последнее время в связи с развитием импульсной и высокочастотной техники группа масс-спектрометров пополнилась динамическими (радиочастотными) масс-спектрометрами: резонансными (фарвитрон), время-

пролетными (хронотрон), циклотронными (омегатрон), имеющими ряд преимуществ: простота конструкции, компактность и др.

В предлагаемых лабораторных работах изучается радиочастотный спектрометр (омегатрон) и один из способов его использования в физическом эксперименте (изучение ионизации атомов и молекул электронным ударом). Целью настоящей работы является знакомство с принципом действия и устройством омегатрона, а также проведение анализа легких масс-ионов газовой смеси.

### **Принцип действия прибора.**

Омегатрон-высокочастотный масс-спектрометр, представляет собой миниатюрный циклотрон. Физическая идея лежащая в основе работы омегатрона состоит в создании спиральной раскручивающейся траектории заряженной частицы в скрещенных однородных постоянном магнитном и переменном электрическом полях.

При этом оказывается, что ион данной массы (точнее  $Ze/M$ ) будет достигать в конце траектории заданной координаты (положения коллектора) только при определенной частоте электрического поля. Меняя ее, можно последовательно приводить ионы различной массы к детектору, т.е. производить анализ ионов.

Принципиальная схема омегатрона приведена на рис.1.

Узкий электронный пучок 3, параллельный направлению магнитного поля  $H$  проходит от катода 1 через диафрагму 2 и центральную часть кубической камеры омегатрона к коллектору

электронов 4. К пластинкам 5, параллельным направлению магнитного поля  $\mathbf{H}$ , прикладывается напряжение высокой частоты. Электронный пучок, проходя через камеру, сталкивается с атомами или молекулами газа, находящегося обычно в небольшом количестве в омегатроне и ионизует их. Таким образом, возникающие в электронном пучке на оси прибора ионы газа двигаются во взаимно перпендикулярных однородных магнитном и высокочастотном электрическом полях.

Пусть электрическое поле  $E = E_0 \sin(\omega t + \varphi)$  направлено по оси  $Ox$ , а однородное постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$  по оси  $Oz$ .

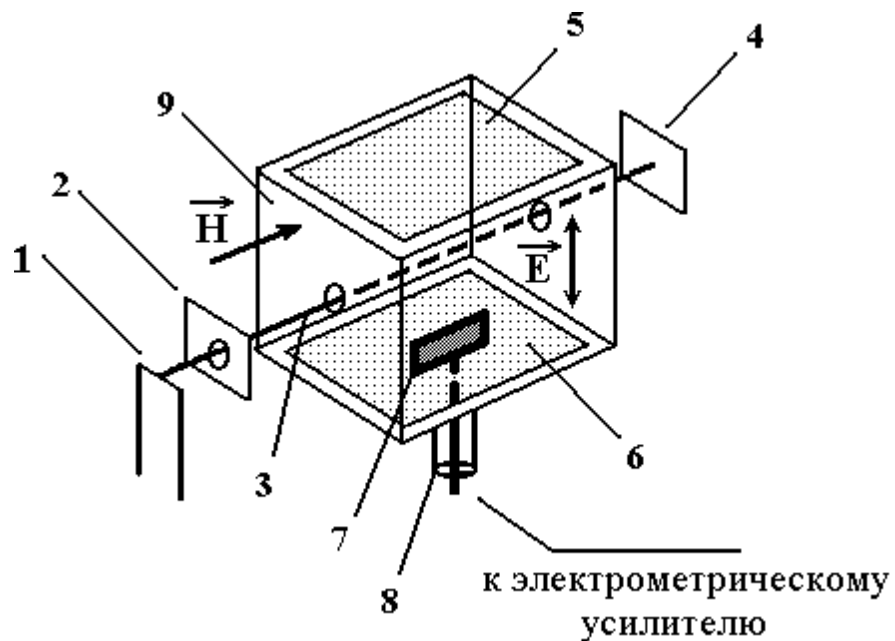


Рис.1. Схема омегатрона: 1-катод; 2-диафрагма; 3-электронный пучок; 4-коллектор электронов(анод); 5 и 6-высокочастотные электроды; 7-коллектор ионов; 8-экран вывода коллектора; 9-корпус камеры.

Решая уравнение для иона с удельным зарядом  $Ze/M$  в предположении, что ион при  $t=0$  (в момент рождения) покоится и находится в начале координат, можно убедиться в том, что он будет двигаться перпендикулярно магнитному полю в плоскости  $XOY$  (см. Приложение). В том случае, когда частота электрического поля близка к циклотронной частоте иона,

$$\omega_0 = \frac{eH}{Mc}, \text{ т.е. когда } |\omega_0 - \omega| \ll \omega_0 ,$$

ион будет двигаться приблизительно по спиральной траектории (см. рис.2) с угловой частотой  $\frac{1}{2}(\omega_0 + \omega)$  и радиусом

$$r = \frac{cE_0}{H(\omega_0 - \omega)} \sin\left(\frac{\omega_0 - \omega}{2} t\right) \quad (3)$$

Из (3) видно, что вблизи резонанса  $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0$  радиус траектории иона периодически меняется с частотой  $\frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)$ .

Амплитуда колебаний радиуса будет меняться в пределах от  $r = 0$  до  $r_{\max} = \frac{cE_0}{H(\omega_0 - \omega)}$ . Радиус резонансного иона ( $\omega_0 = \omega$ )

легко определить из выражения (3), перейдя к пределу

$$(\omega \rightarrow \omega_0): \quad r = \frac{cE_0}{2H} t .$$

т.е. при резонансе ионы будут ускоряться и двигаться по спиральным траекториям все увеличивающихся радиусов (по архимедовым спиральям). Они будут вести себя аналогично тому, что наблюдается в циклотроне, где ионы движутся по круговым орбитам, радиус которых на краях дуантов скачком увеличивается дважды в течение каждого оборота.

Таким образом, если частота электрического поля  $\omega$  совпадает с частотой вращения ионов в магнитном поле (циклотронной частотой  $\omega_0 = eH/Mc$ ), ионы будут двигаться по спирали, их азимутальный угол  $\theta$  всегда будет совпадать с фазой высокочастотного электрического поля  $\omega t$  (см. рис.2), т.е. резонансные ионы будут ускоряться, и они будут двигаться по раскручивающейся спирали, пока не попадут на коллектор, расположенный на некотором расстоянии  $r_0$  от начала координат (оси прибора).

Все нерезонансные ионы не накапливают энергию и поэтому будут двигаться в пределах ограниченной области около оси прибора, будут оставаться вблизи оси внутри цилиндрической области переменного радиуса  $r$  (см. (3)).

Следовательно, изменяя частоту колебаний электрического поля  $\omega = 2\pi\nu$ , можно направлять на коллектор ионы различных удельных зарядов. Зная частоту колебаний электрического поля  $\nu$  заряд иона  $Ze$ , легко определить массу резонансных ионов (ионов, попавших на коллектор). Действительно, при резонансе ( $\omega_0 = \omega$ ) для однозарядного иона получаем:



$$\frac{eH}{Mc} = 2\pi\nu, \text{ откуда } M = \frac{eH}{2\pi\nu c} \quad (4)$$

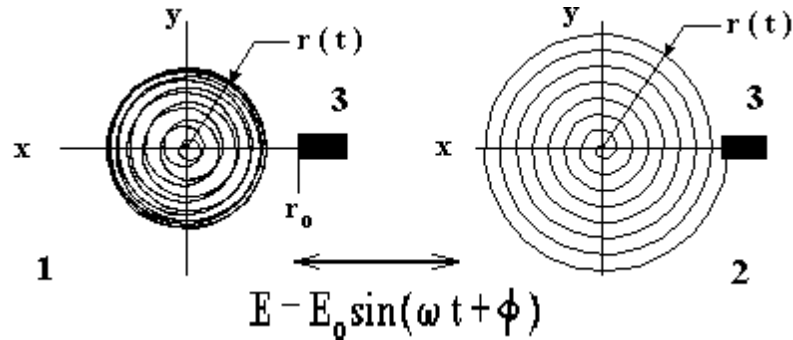


Рис.2 Вид траекторий ионов в омегатроне: 1-траектория нерезонансных ионов; 2- траектория резонансных ионов; 3-коллектор ионов.

Из (3) видно, что помимо резонансных ионов на коллектор могут попадать ионы, максимальное значение радиуса траектории которых будет больше или равно расстоянию  $r_0$  до коллектора.

Это будет когда

$$\frac{cE_0}{r_0 H} \geq |\omega_0 - \omega| = \frac{1}{2} \Delta \omega_0$$

Следовательно, при фиксированной частоте  $\omega_0$  будут регистрироваться ионы в интервале частот  $\Delta \omega_0$  электрического поля

$$\Delta \omega_0 = \frac{2cE_0}{r_0 H} \quad (5)$$

Поэтому разрешающая способность **R** прибора равна

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{\omega_0}{\Delta \omega_0} = \frac{e}{M} \frac{r_0 H^2}{2c^2 E_0} \quad (6)$$

т.е. разрешающая способность омегатрона при прочих равных условиях уменьшается с увеличением массы анализируемых ионов. Поэтому прибор целесообразно использовать для анализа легких масс. Кроме того, разрешающая способность омегатрона обратно пропорциональна амплитудному значению напряженности электрического поля. Поэтому невыгодно вести измерения при больших значениях напряженности электрического поля.

Напротив, чувствительность прибора при прочих равных условиях будет тем больше, чем больше  $E_0$ . Таким образом, прибор хорошо будет работать при некотором оптимальном значении  $E_0$ , величины массы анализируемых ионов, напряженности магнитного поля  $H$  и конструкции прибора ( $r_0$ ).

В омегатроне, используемом в задачах 2 и 3, оптимальные значения лежат в пределах  $0,3 \text{ В/см} \leq E_0 \leq 2 \text{ В/см}$  при  $H \geq 2000 \text{ Э}$ .

Прежде чем резонансный ион достигнет коллектора, он двигаясь по спиральной траектории, пройдет расстояние  $S$  равное (см. Приложение)

$$S = \frac{er_0^2 H^2}{Mc^2 E_0} \quad (7)$$

и успеет совершить большое число оборотов  $n$  около оси прибора, где  $n$  определяется соотношением:

$$n = \frac{er_0 H^2}{\pi Mc^2 E_0} \quad (8)$$

Формула (8) получена в предположении, что ион при своем движении не испытывает соударений с атомами газа в приборе, в противном случае он не попадет на коллектор.

Это обстоятельство определяет допустимую величину давления газа в камере прибора. В условиях эксперимента данной задачи давление газа  $P$  в омегатроне должно быть  $P \leq 10^{-5}$  мм.рт.ст. Резонансный ион, двигаясь по спирали с ускорением, к концу пути (в магнитном поле  $H$  он будет обладать циклотронным радиусом  $r_0$ ) приобретает энергию  $W$ , равную

$$W = \frac{MV^2}{2} = \frac{M\omega_0^2 r_0^2}{2} = \frac{e^2 r_0^2 H^2}{2Mc^2} \quad (9)$$

**Устройство омегатрона.**

Омегатрон представляет собой металлическую камеру, заключенную в небольшой стеклянный баллон. Камера является одновременно и источником и анализатором ионов. Схема омегатрона представлена на рис. 1. Электронный пучок создается катодом 1, и напряжениями, приложенными к диафрагме 2, корпусу камеры 9 и коллектору электронов (аноду 4). Фокусируется пучок магнитным полем  $H$  и электронно - оптической системой, состоящей из диафрагмы 2, корпуса камеры 9 и коллектора электронов 4. Пучок сфокусирован на анод 4 тогда, когда одна из осей прибора, проходящая через отверстия в корпусе и диафрагме (линия 3) совпадает с направлением силовых линий магнитного поля. При этом ток в анодной цепи достигает максимальной величины ( $I_A = 10 \text{ мкА}$ ), а в цепи корпуса камеры приблизительно равен нулю.

Пучок электронов, проходя через камеру, ионизирует газ в приборе. На две пластинки 5 и 6, расположенные параллельно оси электронного пучка, подается высокочастотное напряжение. Причем на пластинку 6 подается «земля» высокочастотного генератора. При фокусировке прибор расположен в полях так, чтобы ось электронного пучка была  $\parallel H$  и  $E \perp H$ . В пластинке 6, находящейся под потенциалом «земли», сделано отверстие для приемника ионов, представляющего собой Т-образную полоску из нихрома. Все металлические детали омегатрона выполнены из тантала толщиной 0,2 мм. В качестве катода используется вольфрамовая спираль, изготовленная из проволоки диаметром 0,1 мм. Расстояние между высокочастотными пластинками, передней и задней стенками

камеры 2 см. Расстояние между осью электронного пучка и приемником ионов  $r \cong 0,6$  см. Все электрические выводы через стекло выполнены в виде двух гребенок. Через одну из гребенок подводятся все постоянные и высокочастотные напряжения на электроды лампы, а через другую - ввод приемника ионов.

## П Р И Л О Ж Е Н И Е

### Циклотронный резонанс.

Уравнения движения.

Физическое явление, использованное в омегатроне для пространственного разделения ионов по удельным зарядам, носит название ионного циклотронного резонанса; пусть однородное электрическое поле напряженностью  $E = E_0 \sin(\omega t + \varphi)$  направлено по оси OX, а однородное магнитное поле  $\mathbf{H}$  по оси OZ.

Уравнение движения иона массы  $\mathbf{M}$  и заряда  $e$ :

$$M \frac{d\vec{V}}{dt} = eE_0 + \frac{e}{c} \left[ \vec{V} \vec{H} \right]$$

учитывая, что  $E_x = E$ ,  $E_y = E_z = 0$ ,  $H_z = H$   $H_x = H_y = 0$

в скалярной форме имеет вид

$$\frac{dV_x}{dt} = \frac{e}{M} E_0 \sin(\omega t + \varphi) + \frac{eH}{Mc} V_y,$$

$$\frac{dV_y}{dt} = -\frac{eH}{Mc} V_x, \quad (\text{П.1})$$

$$\frac{dV_z}{dt} = 0$$

Решая уравнения (П.1) в предположении, что в момент времени  $t=0$  (момент рождения) ион покоился и находился в начале координат, получим:

$$x(t) = \frac{\alpha}{1+\gamma} \left\{ \cos\varphi \sin\theta - \frac{2}{1-\gamma} \cos\left(\frac{\gamma+1}{2}\theta + \varphi\right) \sin\left(\frac{1-\gamma}{2}\theta\right) \right\} \quad (\text{П.2})$$

$$y(t) = -\frac{\alpha}{\gamma(1+\gamma)} \left\{ 2(1+\gamma) \cos\varphi \sin^2 \frac{\theta}{2} + \sin\varphi \cos\theta - \right.$$

$$\left. - \frac{2}{1-\gamma} \sin\left(\frac{\gamma+1}{2}\theta + \varphi\right) \sin\left(\frac{1-\gamma}{2}\theta\right) - (1+\gamma) \cos\varphi \right\}. \quad (\text{П.3})$$

$$Z(t) = 0 \quad (\text{П.4})$$

$$\text{где } \alpha = \frac{eE_0}{M\omega^2}, \quad \gamma = \frac{\omega}{\omega_0}, \quad \omega_0 = \frac{eH}{Mc}, \quad \theta = \omega_0 t \quad (\text{П.5})$$

т.е. из начальных условий и уравнения движения следует, что ион будет двигаться в плоскости ХОУ.

Определим характер изменения координат иона вблизи резонанса, т.е. при условии, что  $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0$ .

Учтя обозначения (П.5), запишем равенство (П.2) в виде

$$x(t) = \frac{cE_0}{H(\omega - \omega_0)} \left\{ \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0 + \omega} \sin \theta \cos \varphi - \right. \\ \left. - \frac{2\omega_0}{(\omega_0 + \omega)} \cos \left( \frac{\gamma + 1}{2} \theta + \varphi \right) \sin \left( \frac{1 - \gamma}{2} \theta \right) \right\}, \quad (\text{П.6})$$

а так как по условию  $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0$  и  $\omega_0 \approx \omega$ , то из (П.6) и (П.5) следует, что X-координата иона вблизи резонанса определяется соотношением:

$$x(t) = -\frac{cE_0}{H(\omega_0 - \omega)} \sin \left( \frac{\omega_0 - \omega}{2} t \right) \cos \left( \frac{\omega_0 + \omega}{2} t + \varphi \right) \quad (\text{П.7})$$

Аналогичным образом из соотношения (П.3.) получим, что изменение Y-координаты иона вблизи резонанса будет определяться равенством

$$y(t) = \frac{cE_0}{H(\omega_0 - \omega)} \sin \left( \frac{\omega_0 - \omega}{2} t \right) \sin \left( \frac{\omega_0 + \omega}{2} t + \varphi \right) \quad (\text{П.8})$$

Из соотношений (П.7) и (П.8) следует, что в том случае когда циклотронная частота иона  $\omega_0$  будет близка к частоте колебаний электрического поля  $\omega$  расстояние заряженной частицы от начала координат будет:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} = \frac{cE_0}{H(\omega_0 - \omega)} \sin\left(\frac{\omega_0 - \omega}{2} t\right) \quad (\text{П.9})$$

Таким образом, вблизи резонанса ион будет двигаться по приблизительно спиральной траектории (см. рис. 3) с угловой частотой  $\frac{1}{2}(\omega_0 + \omega)$  (см. уравнения (П.7), (П.8)). При этом радиус траектории иона периодически меняется с частотой  $\frac{1}{2}(\omega_0 + \omega)$ . Из (П.9) следует, что вблизи резонанса амплитуда колебаний радиуса иона захватывает область от  $r = 0$  до  $r = \frac{cE_0}{H(\omega_0 - \omega)}$ . В том случае, когда частота изменения электрического поля совпадает с циклотронной частотой иона, т.е. при резонансе ( $\omega = \omega_0$ ), как это следует из (П.9), траекторией движения иона будет спираль Архимеда. Действительно, пределом соотношения (П.9) при  $\omega \rightarrow \omega_0$  будет

$$r = \frac{cE_0}{2H} t \quad (\text{П.10})$$

т.е. в омегатроне резонансные ионы, двигаясь по раскручивающейся спирали, будут ускоряться, непрерывно получать приращение энергии, а нерезонансные ионы будут двигаться по некоторой скручивающейся-раскручивающейся



кривой в пределах ограниченной области около оси прибора, не получая энергии от электрического поля.

Если на расстоянии  $r_0$  от оси прибора поместить приемник, то резонансные ионы, двигаясь по раскручивающейся спирали, попадут на него.

Определим путь, который проходят резонансные ионы, прежде чем они попадут на коллектор. Расстояние резонансного иона от оси прибора с течением времени изменяется по закону (П.10). За время  $dt$  ион проходит путь  $dL$  (см. рис.1) равный

$$dL = \sqrt{r^2 d\varphi^2 + dr^2} \quad (\text{П.11})$$

Определим  $d\varphi$ . Для этого приведем (П.10) к виду

$$r = \frac{cE_0}{2H} t = \frac{cE_0}{2H\omega} \varphi = a\varphi, \quad \text{где} \quad a = \frac{cE_0}{2H\omega}$$

$$\text{Отсюда} \quad d\varphi = \frac{dr}{a} \quad (\text{П.12})$$

Подставляя (П.12) в (П.11), получим

$$dL = \sqrt{\left[\left(\frac{r}{a}\right)^2 + 1\right]} dr \quad (\text{П.13})$$

Интегрируя (П.13) в пределах от 0 до  $r_0$  определим путь  $L$  иона:

$$L = \frac{cE_0}{4H\omega} \left\{ \frac{2r_0H\omega}{cE_0} + \left( \frac{4r_0^2H\omega^2}{c^2E_0^2} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} + \right. \\ \left. + \ln \left[ \frac{2r_0H\omega}{cE_0} + \left( \frac{4r_0^2H\omega^2}{c^2E_0^2} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (\text{П.14})$$

Для омегатрона ( $\omega \sim 10^6$ ;  $r \sim 1$ ;  $H \sim 3,5 * 10^3$ ;  $E_0 \sim 1$ )

$$\frac{2r_0H\omega}{cE_0} \gg 1.$$

Поэтому

$$L = \frac{er_0^2H^2}{Mc^2E_0} + \frac{cE_0}{4H\omega} \ln \left( \frac{4r_0H\omega}{cE_0} \right) = \frac{er_0^2H^2}{Mc^2E_0} \quad (\text{П.15})$$

Легко подсчитать число оборотов  $n$ , которые совершит резонансный ион до того, как он попадет на коллектор:

$$n = \frac{t_0}{T} = \frac{er_0H^2}{\pi E_0 Mc^2}. \quad (\text{П.16})$$

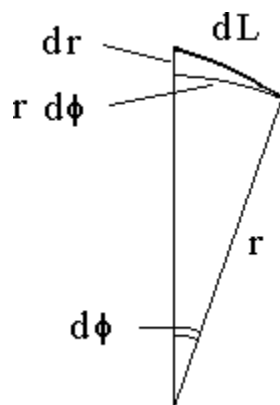


Рис.3.

Максимальная величина сечения ионизации атомов и молекул  
различных газов электронным ударом

Атом (молекула)	Ион	$E_i, \text{эВ}$	$\sigma * 10^{-16} \text{ см}^2$
1	2	3	4
$H$	$H^+$	13,6	1,3
$H_2$	$H_2^+$	15,6	1,01

$N_2$	$N_2^+$	15,7	2,87
$N$	$N^+$	14,5	2,6
$O_2$	$O_2^+$	12,5	2,91
$NO$	$NO^+$	9,5	3,25
$CO$	$CO^+$	14,1	3,07
$He$	$He^+$	24,6	0,35
	$He^{++}$	75,0	0,0015
$Ne$	$Ne^+$	21,6	0,78
	$Ne^{++}$	63,0	0,45
$Hg$	$Hg^+$	10,4	5,85
	$Hg^{++}$	30,0	0,9
	$Hg^{+++}$	71,0	0,02

$E_i$  -энергия ионизации;  $\sigma$  -максимальное сечение ионизации.