

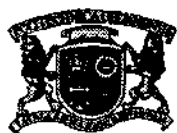
Spektroskopia zderzeń elektronowych

Wykład III: Podstawowe metody doświadczalne
stosowane w badaniach zderzeń niskoenergetycznych
elektronów z drobinami biologicznie czynnymi

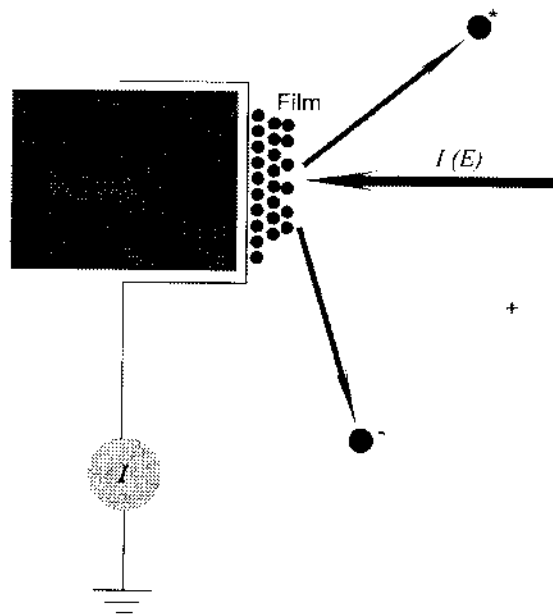
Literatura : E. De Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant Spektrometria mas WNT
Warszawa (1998)

Wszystkie rysunki ze spektrometrii masowej skopiowano z E. De
Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant Spektrometria mas WNT
Warszawa (1998)

Politechnika Gdańska, semestr letni, rok akademicki 2005/2006

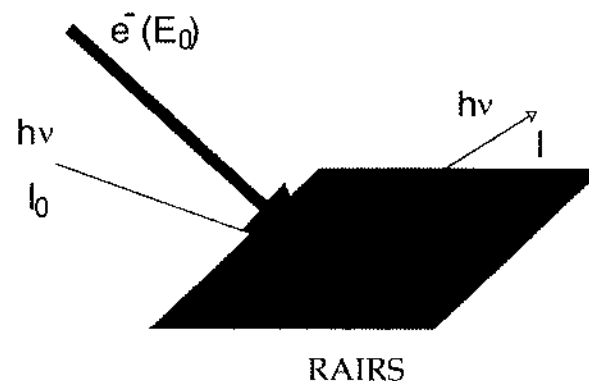
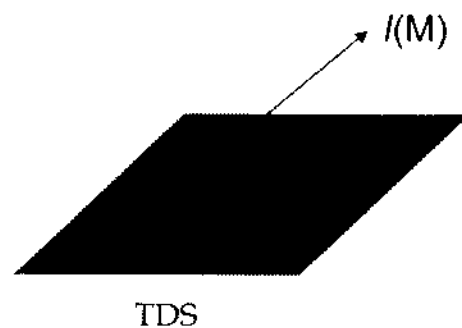
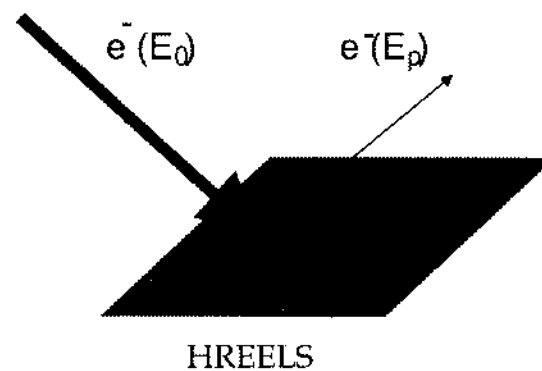
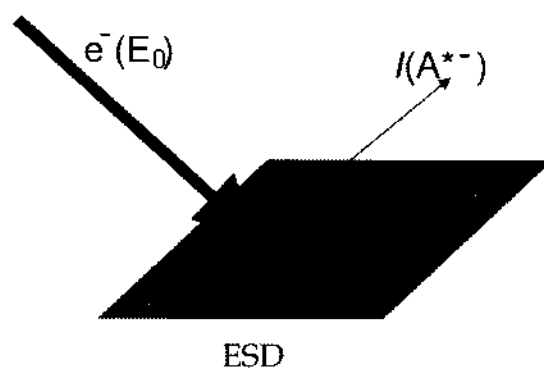


Doświadczenia w fazie skondensowanej raz jeszcze



Najczęściej rejestrujemy cząstki naładowane dodatnio lub ujemnie

Wybrane typy eksperymentów w fazie skondensowanej raz jeszcze



Wybrane wymagania aparaturowe

Wiązka cząstek padających – np. elektronów:

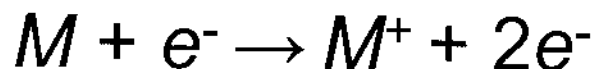
- równoległa,
- skupiona na małym obszarze
- monoenergetyczna
- o stałym (ale możliwym do zmiany) natężeniu
- natężenie powinno być wolnozmiennie wraz ze zmianami energii

Detekcja cząstek desorbowanych

- rozdzielczość masowa
- transmisyjność
- zakres mas
- próg sygnału

Proces jonizacji w zderzeniach z elektronami

- *jonizacja*



Tak utworzony jon molekularny może ulec dalszej fragmentacji:



gdzie EE^+ -jon parzysto elektronowy, OE^+ - jon nieparzysto elektronowy, R – rodnik,
 N – cząsteczka

- *wychwyt dysocjacyjny*

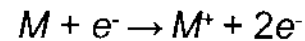


- *dysocjacja dipolarna*



Spektrometry masowe

- *Jonizacja*

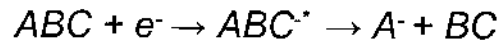


Tak utworzony jon molekularny może ulec dalszej fragmentacji:

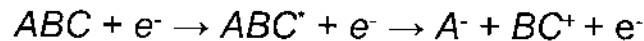


gdzie EE^+ - jon parzysto elektronowy,
 OE^+ - jon nieparzysto
elektronowy, R - rodnik, N -
cząsteczka

- *wychwył dysocjacyjny*



- *dysocjacja dipolarna*



- Tak otrzymane jony dodatnie i ujemne są następnie rozdzielane w zależności od ich masy i podlegają detekcji proporcjonalnie do ich liczby

- Spektrometr mas składa się z:

- układu wprowadzania substancji do analizatora
- źródła jonów
- jednego lub kilku analizatorów mas
- detektora
- systemu przetwarzania danych

W przypadku omawianych eksperymentów desorpcyjnych sam spektrometr nie zawiera ani systemu wprowadzania substancji ani osobnego źródła jonów. Wyposażony powinien być natomiast w układ kolimujący wiązkę desorbowanych jonów na wejściu do analizatora np. układ soczewek elektrostatycznych.

Warunki pracy spektrometru masowego

- Jakakolwiek kolizja wewnątrz spektrometru powoduje odchylenie jonu od jego trajektorii lotu i może on wówczas ulec rozładowaniu na soczewkach przyrządu

Warunki pracy – UHV – wysoka próżnia

Średnia droga swobodna jonów (według kinetycznej teorii gazów)

$$L = \frac{1}{\sqrt{2\pi n \sigma^2}}$$

gdzie σ - średnica kolizji w cm, $n=p/kT$ - liczba cząstek.

Dla $\sigma \approx 3,8 \times 10^{-10}$ m i $T=300$ K $L=0,66/p$ (p [Pa] L [cm])

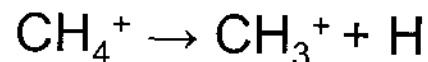
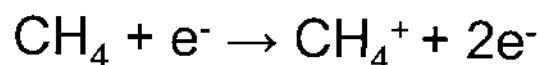
$L \sim 1$ m $p=0,66/100$ Pa = $4,5 \times 10^{-5}$ mm Hg

Źródła jonów

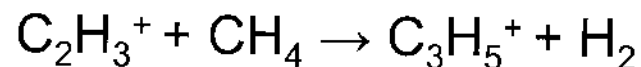
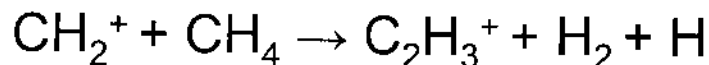
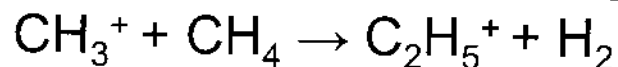
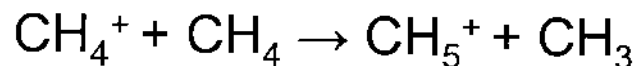
- Źródło z jonizacją elektronami – np. układ żarzona katoda + anoda
 - $\lambda h = /mv$ 20 eV \sim 0,27 nm, 70 eV \sim 0,14 nm
 - $M + hn \rightarrow M^+ + e^-$
- Źródło z jonizacją chemiczną
 - Jony wytwarzane są w skutek zderzeń jonizowanej cząsteczki z obecnymi w źródle jonami pierwotnymi
- Jonizacja przez bombardowanie szybkimi jonami lub atomami
 - (LSIMS) – *liquid secondary ion mass spectrometry*
 - (FAB) – *fast atom bombardment*
 - odpowiednie zogniskowanie na próbce wiązki jonów lub cząstek obojętnych
- Desorpcja polem
 - pole $\sim 10^8$ V/cm
- Desorpcja laserowa
 - impulsy laserowe o energii 10^6 - 10^{10} W/cm² są ogniskowane na powierzchni 10^{-3} - 10^{-4} cm² próbki
- Wiele innych
 - desorpcja plazmą
 - termosprej
 - elektrosprej
 - jonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym
 - plazma wzbudzana indukcyjnie

Źródło z jonizacją chemiczną raz jeszcze

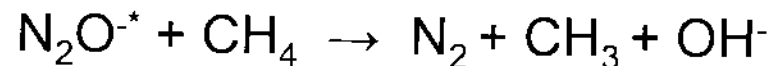
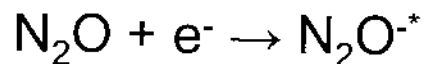
- Zderzenia jonizowanej cząsteczki z obecnymi w źródle jonami pierwotnymi np.



Reakcja jon - cząsteczka



Jony ujemne



Analizatory

Cechy podstawowe:

- zakres mas
- przepuszczalność (transmisja)
- zdolność rozdzielcza

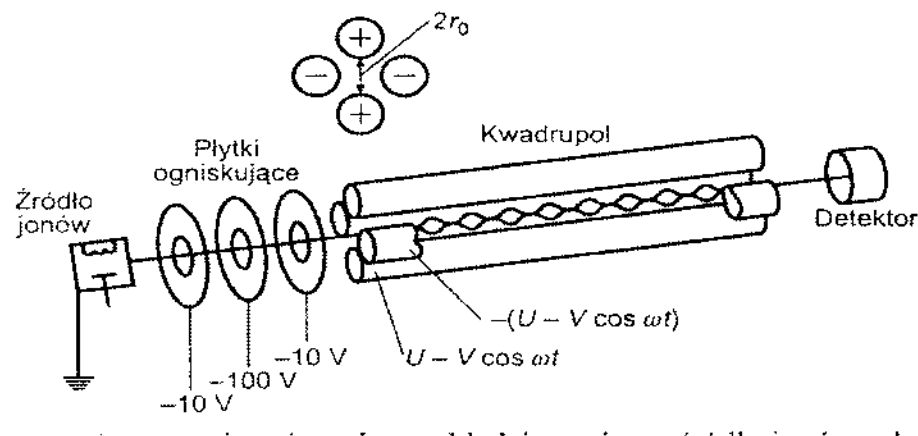
Rozdzielczość

$$R = m / dm$$

dm - najmniejsza różnica mas między dwoma rozdzielonymi pikami o masach m i $m+dm$

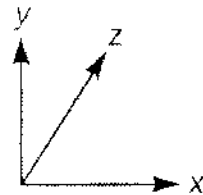
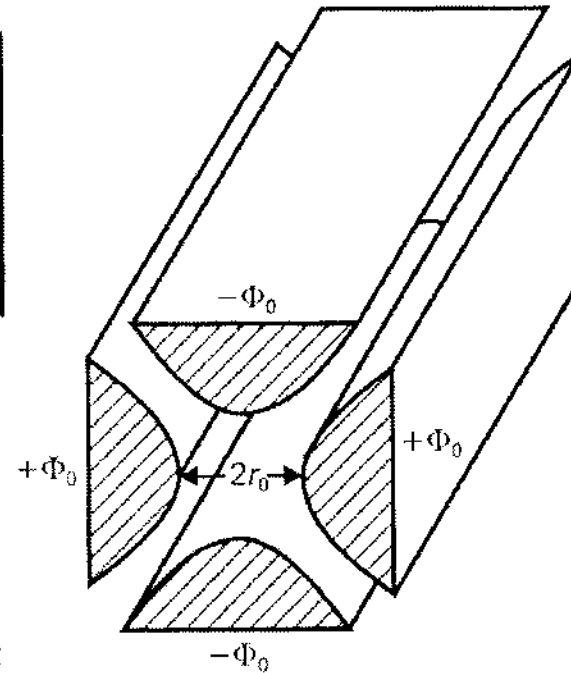
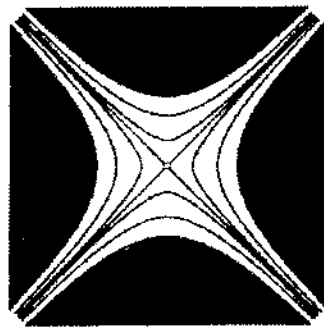
Analizatory kwadrupolowe

- Analizatory kwadrupolowe są zbudowane z czterech prętów mających w idealnym przypadku przekrój hiperboliczny



- Jon dodatni poruszający się między prętami, będzie przyciągany przez pręt o ładunku ujemnym. Jeżeli potencjał pręta zmieni znak zanim jon ulegnie rozładowaniu, spowoduje to zmianę kierunku ruchu jonu

Analizatory kwadrupolowe



$$\Phi_0 = U - V \cos \omega t$$

Kwadrupol o prętach hiperbolicznych

Analizator kwadrupolowy

Jony poruszające się wzdłuż osi z podlegają działaniu pola elektrycznego, składającego się z kwadrupolowego pola zmiennego nałożonego na pole stałe

$$\phi_0 = +(U - V \cos \omega t)$$

$$-\phi_0 = -(U - V \cos \omega t)$$

gdzie ϕ_0 – napięcie przyłożone do prętów, $\omega=2\pi f$ – prędkość kątowna, f – częstotliwość pola, U – napięcie stałe, V - amplituda napięcia o częstotliwości zmiennej

$U \sim 500 - 2000 \text{ V}$, $V \sim 0 - 3000 \text{ V}$ (-3000 do 3000 V)

Równania ruchu jonów w polu kwadrupolowym

Jony przyspieszane wzdłuż osi z wprowadzane między pręty kwadrupola zachowują swoją prędkość w kierunku tej osi, względem osi x i y są one poddawane przyspieszeniom a

$$F_x = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -ze \frac{\delta\Phi}{\delta x}$$

$$F_y = ma = m \frac{d^2 y}{dt^2} = -ze \frac{\delta\Phi}{\delta y}$$

$$u = x, u = y, \xi = \frac{\omega t}{2}, a_u = \frac{8zeU}{mr_0^2 \omega^2}, q_u = \frac{4zeV}{mr_0^2 \omega^2}$$

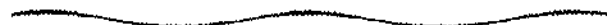
$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0$$

Równania ruchu jonów w polu kwadrupolowym

Płaszczyzna xz

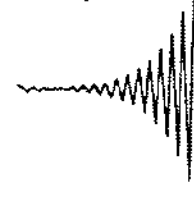


Płaszczyzna yz



Stabilne względem osi x i y

Płaszczyzna xz



Płaszczyzna yz



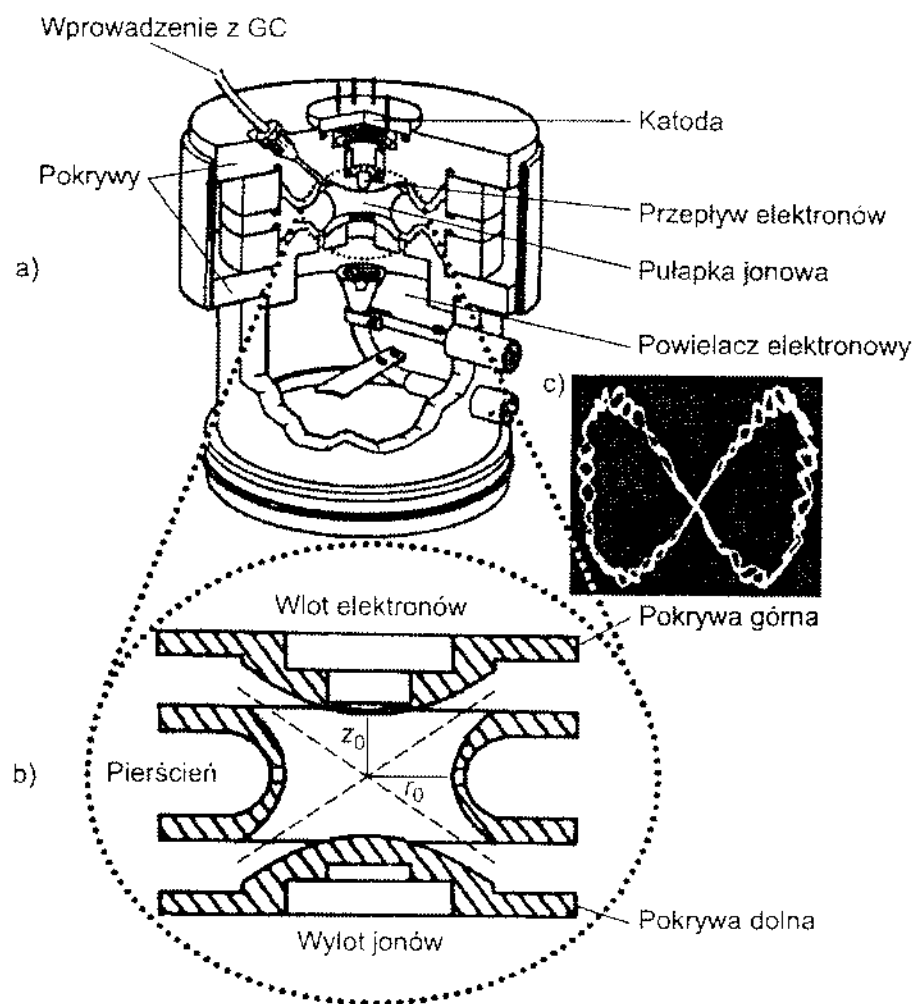
Stabilny względem osi y, niestabilny względem osi x

Stabilne i niestabilne trajektorie jonów w analizatorze kwadrupolowym

Kwadrupolowa pułapka jonowa

- *ion trap* – pułapka jonowa – jest zbudowana z elektrody o kształcie zbliżonym do torusa, przykrytej z obu stron sferycznymi pokrywami
- Pułapka jonowa jest kwadrupolem kołowym, którego wewnętrzny pręt zmniejszono do fikcyjnego punktu, pręt zewnętrzny przekształcony jest w okrąg, a pręt górny i dolny w pokrywy
- Nakładanie się napięć stałych i zmiennych na elektrodach pułapki umożliwia utrzymanie jonów na trajektorii w formie trójwymiarowej ósemki
- Jony o różnych masach są równocześnie chwywane w pułapkę

Kwadrupolowa pułapka jonowa



Analizatory czasu przelotu

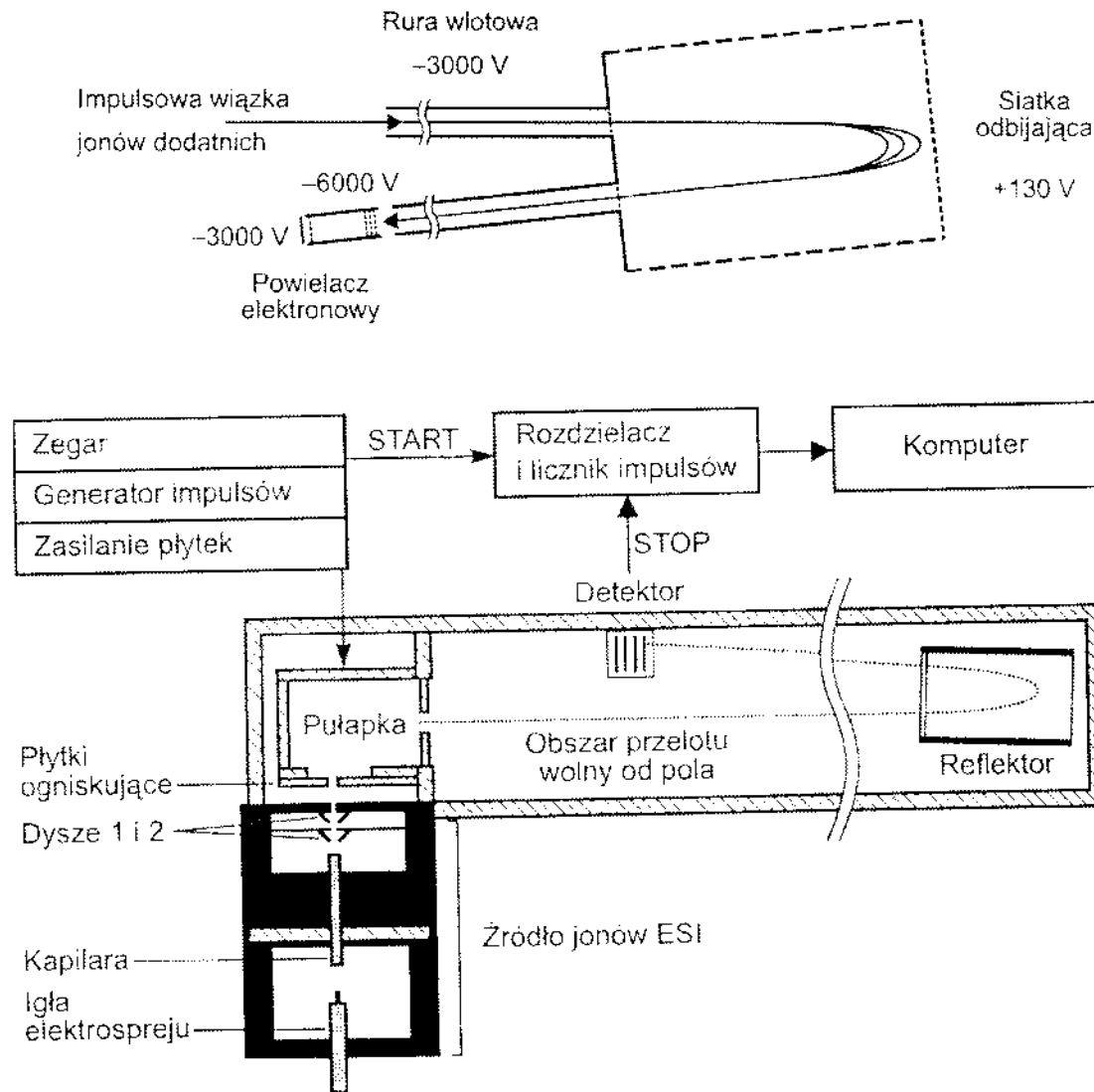
- *time-of-flight* – jony są wystrzeliwane ze źródła impulsami np. po zastosowaniu desorpcji laserowej, następnie są przyspieszane w polu elektrycznym za pomocą różnicy potencjałów V_s i po przebyciu drogi d docierają do detektora
- Energia kinetyczna opuszczającego źródło jonu o masie m i całkowitym ładunku $q=ze$ wynosi

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

- Po czasie t przebiegnie on ruchem jednostajnym drogę d $t = \frac{d}{V}$
- Pomiar t^2 umożliwia obliczenie stosunku masy do ładunku m/z

$$t^2 = \frac{m}{q} \left(\frac{d^2}{2V_s} \right) = \frac{m}{z} \left(\frac{ed^2}{2V_s} \right)$$

Analizatory czasu przelotu



Analizatory magnetyczne i magneto-elektrostatyczne

- Działanie pola magnetycznego

Jon o masie m i ładunku $q=ze$ przyspieszany w źródle jonów napięciem V_s ma energię kinetyczną

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = qV_s$$

Jeżeli przyłożymy pole magnetyczne o natężeniu B o kierunku prostopadłym do wektora prędkości jonu

$$F_k = qvB$$

Jon będzie się poruszał po okręgu jeżeli

$$qvB = \frac{mv^2}{r}, mv = qBr$$

Zachodzi

$$mv^2 = 2qV_s, \frac{m}{q} = \frac{r^2 B^2}{2V_s}$$

$$r = \frac{\sqrt{2mE_k}}{qB}$$

Analizatory magnetyczne i magneto-elektrostatyczne

- **Działanie pola elektrycznego**

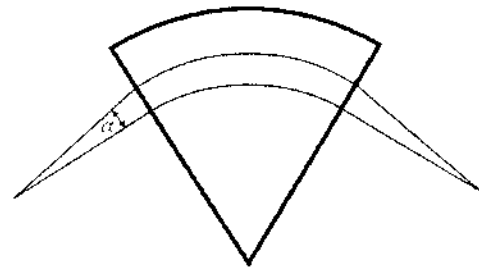
Założmy, że radialne pole elektrostatyczne o natężeniu E jest utrzymywane między okładkami cylindrycznego kondensatora tak zbudowanego aby jony mogły poruszać się po okręgu o promieniu r z wektorem prędkości v zawsze prostopadłym do linii sił pola

$$qE = \frac{mv^2}{r}$$

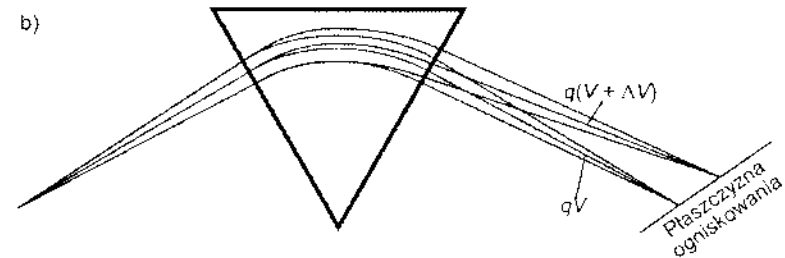
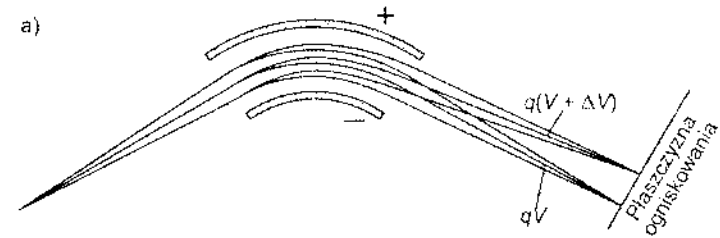
Tor ruchu jonu nie zależy od masy, pole elektryczne nie odgrywa roli analizatora mas, lecz rozdziela jony zależnie od ich energii kinetycznej

$$r = \frac{2E_k}{qE}$$

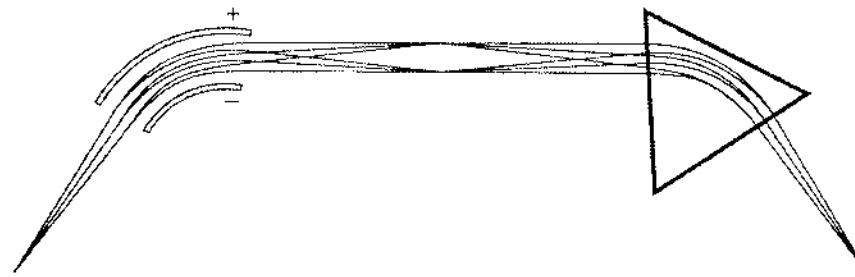
Analizatory magnetyczne i magneto-elektrostatyczne



Ogniskowanie ze względu na kierunek w selektorze magnetycznym i elektrycznym

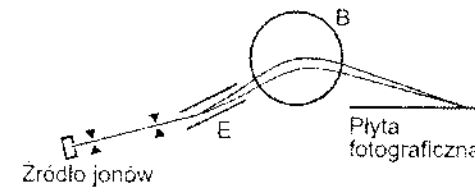


Rozproszenie wiązki jonów w selektorze a) elektrycznym b) magnetycznym

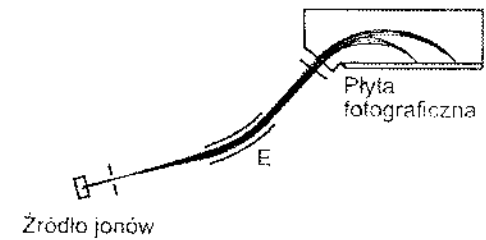


Analizatory magnetyczne i magneto-elektrostatyczne

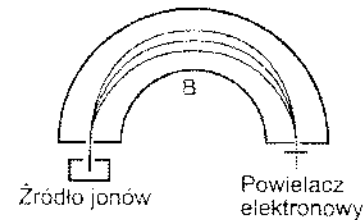
1. ASTON (1919)



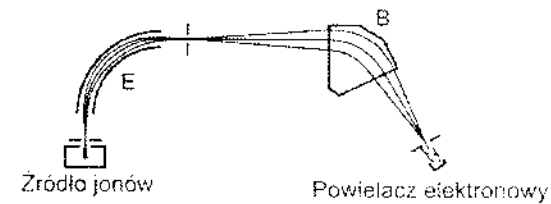
4. MATTAUCH-HERZOG (1935)



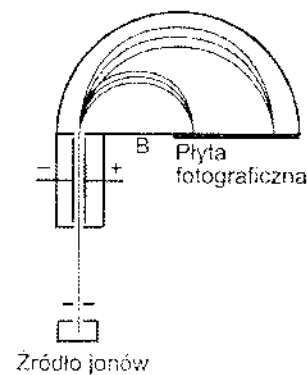
2. DEMPSTER (1918)



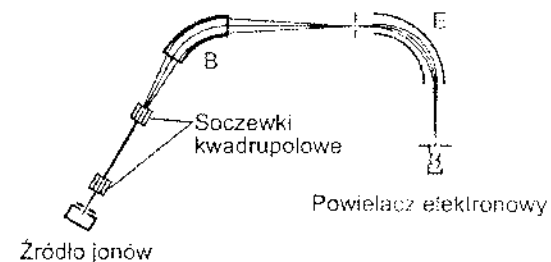
5. NIER-JOHNSON (1953)



3. BAINBRIDGE (1933)



6. MATSUDA (1981)



Detektory

- Puszki Faradaya
 - Wydłużona cylindryczna komora – jony wnikaające do jej wnętrza przez niewielki otwór dochodzą do dna i przekazują tam swój ładunek. Powstający w ten sposób prąd rozładowania jest następnie wzmacniany i mierzony za pomocą elektrometru
- Powielacze elektronowe
 - Mają dobre właściwości emisji elektronów wtórnych, napięcie przyłożone między dwoma końcami rury spada stopniowo wzdłuż całej jej długości, każda cząstka, docierająca do wewnętrznej powierzchni detektora, powoduje emisję elektronów, które następnie są przyspieszane przez pole elektryczne do wnętrza rury, aby znów zderzyć się ze ścianką i spowodować emisję elektronów wtórnych
- Detektory mikrokanalikowe
- Fotopowielacze

