

Московский физико-технический институт
(Государственный университет)
Кафедра молекулярной физики

Физические методы исследования

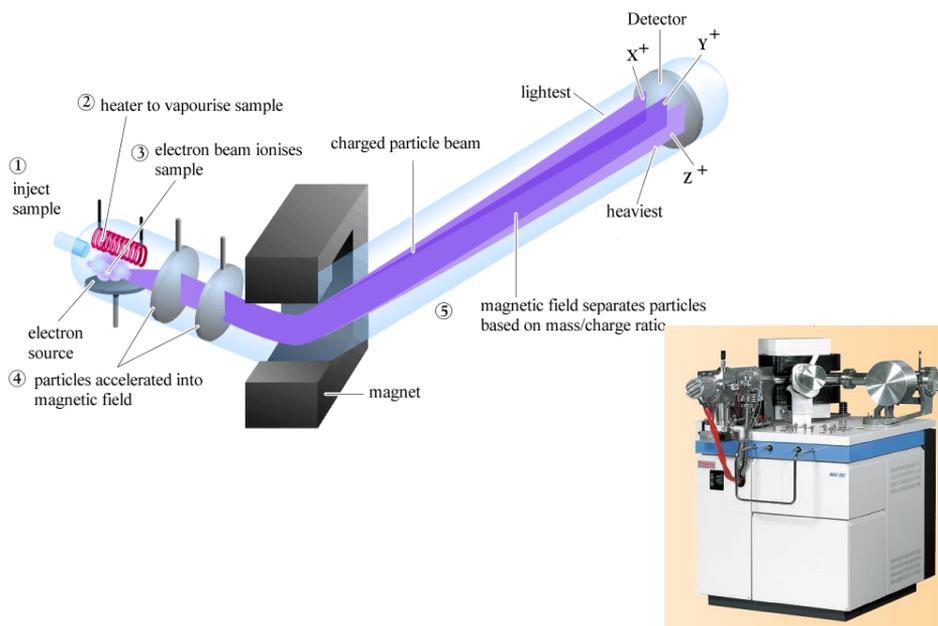
Лекция 11

Масс-спектрометрия Вакуумная техника в масс- спектрометрии

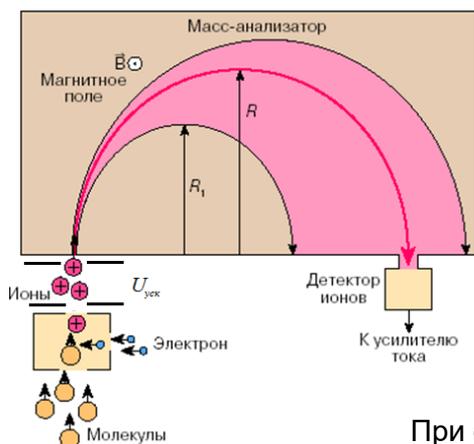
г. Долгопрудный, 14 ноября 2015г.

1

Масс-спектрометрическое детектирование



Секторный масс-спектрометр как масс-фильтр



Сканирование по

- ✓ магнитному полю
- ✓ величине ускоряющей разности потенциалов

Обычно применяется временная развертка:

$$I = I(t)$$

$$B = B(t)$$

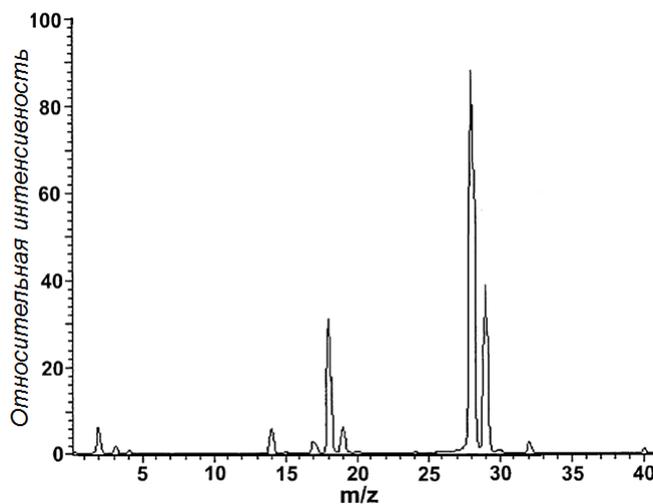
⇓

$$MS : I = I(B)$$

При фиксированных значениях B и U такое устройство работает как **масс-фильтр** – пропускает только ионы с фиксированным в некотором диапазоне m/z

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 \cdot U \cdot m}{q}}$$

Масс-спектр



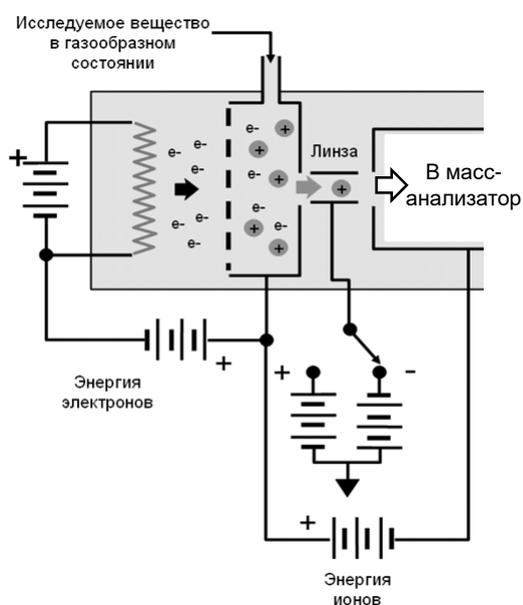
Единицы измерения атомных и молекулярных масс

- Единицы массы:
 - а.е.м. (атомные) = у.е. (углеродные): $1/12 \text{ }^{12}\text{C} = \text{Да}$ (Дальтон)
 - $1 \text{ Th} = 1\text{Da}/z$

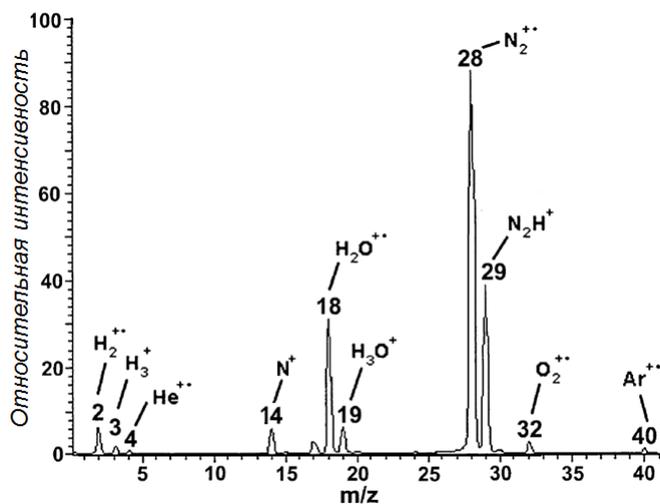
Ионный источник электронного удара. Устройство

Процесс образования электронов при термоэлектронной эмиссии описывается уравнением Ричардсона

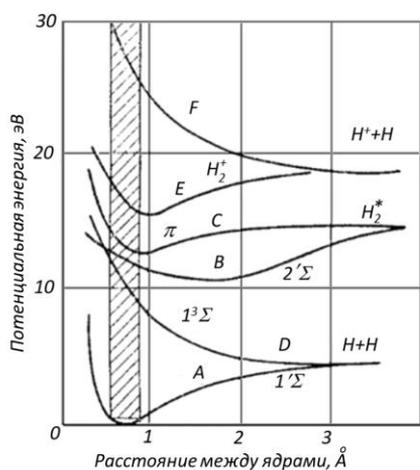
$$j_e = BT^2 \exp\left\{-\frac{A}{kT}\right\}$$



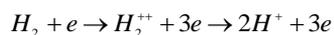
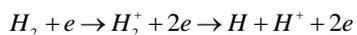
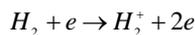
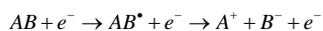
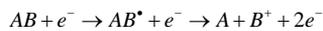
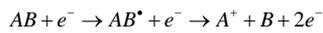
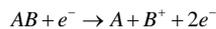
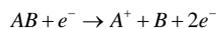
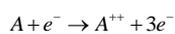
Масс-спектр Ионизация электронным ударом. Смесь газов



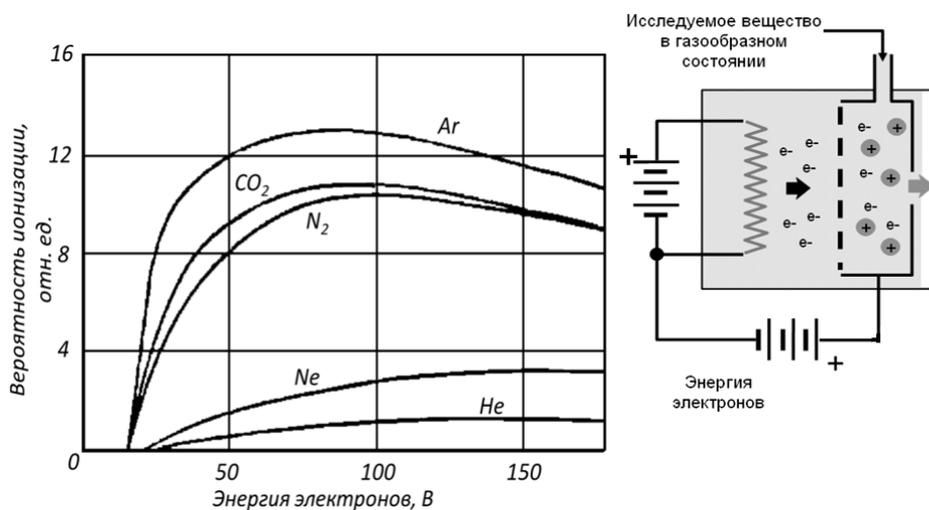
Процессы, происходящие при электронном ударе



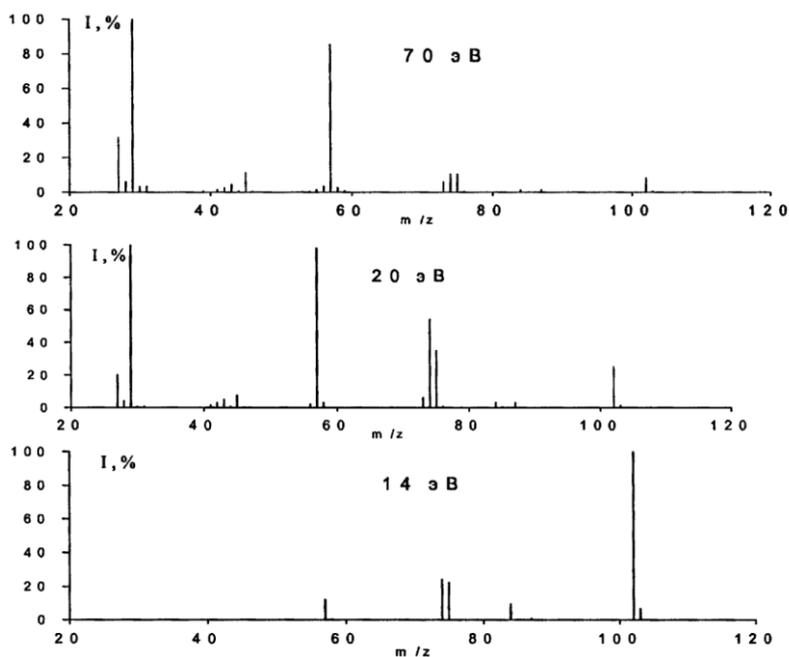
Зависимость потенциальной энергии
молекулы водорода от расстояния между
ядрами



Электронный удар. Эффективное сечение ионизации



Зависимость вероятности ионизации от энергии ионизирующих электронов для различных газов



Масс-спектр электронного удара этилпропионата (молекулярная масса 102 Да) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ.

Блок-схема масс-спектрометра

(Основные шаги при измерении масс-спектра)



Вакуумная техника. План

- Проблема измерения давления
- Вакуум. Поддиапазоны вакуума
- Явления переноса. Течение газа
- Создание вакуума
- Конструирование вакуумных систем
- Методы измерения пониженного давления
- Методы измерения и создания высоких давлений

Рекомендуемая литература по измерению давления и вакуумной технике

- Д.В. Сивухин. Общий курс физики. Том 2. Молекулярная физика и термодинамика.
- Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 3. Методы измерения давлений. Учебно-методическое пособие /М.: МФТИ, 2005.
- Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990.
- Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975.
- Дэшман, С. Научные основы вакуумной техники : пер. с англ. / С. Дэшман . – М. : Мир, 1964 . – 715 с.
- А. Рот. Вакуумные уплотнения

13

«Природа не терпит пустоты»

Аристотель,
384—322 до н. э.

34 фута???

«Природа перестает бояться пустоты на высоте более 34 футов»

Сострил Галилей
примерно в 1640 году
и отдал эту тему
Торричелли и ВивIANНИ

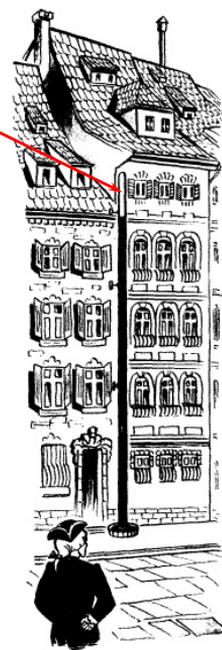


14



- Пространство над ртутью в трубке пусто (Торричеллиева пустота)
- Воздух имеет вес

Торричеллиева пустота



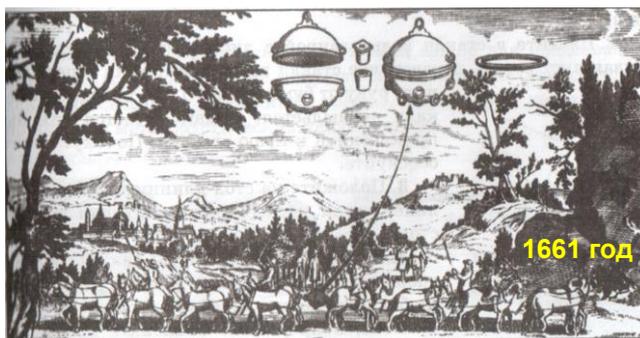
15



Отто фон Герике
1602-1686



Давление



- Получение вакуума (независимо от Торричелли)
- Воздушная машина (Вакуумный насос)
- Открытие упругости воздуха
- Магденбургский эксперимент
- Статический барометр (Бароскоп)
- Исследование теплопроводности воздуха

16

Давление

Определение $P = \frac{E}{V} = \frac{F}{S} = \frac{mv}{St}$

Единицы измерения $1 \text{ Атм} = 760 \text{ Торр} \approx 10^5 \text{ Па}$

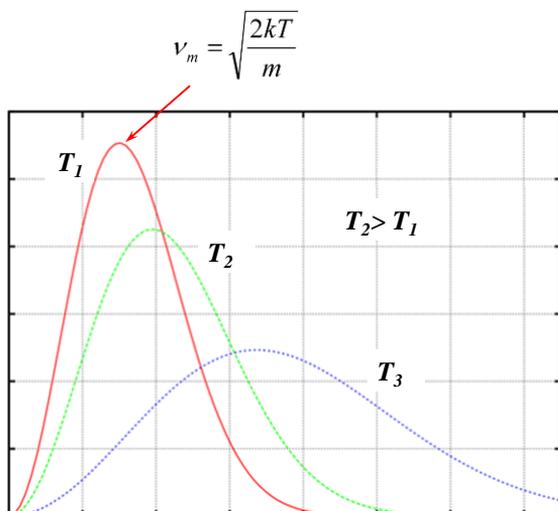
Диапазон $10^{-12} \text{ Торр} \div 10^5 \text{ Атм}$

17

Единицы измерения давления

	Паскаль (Pa, Па)	Бар (bar, бар)	Техническая атмосфера (at, ат)	Физическая атмосфера (atm, атм)	Миллиметр ртутного столба (мм рт.ст., Торр, Торр)	Метр водяного столба (м вод. ст., м H ₂ O)	Фунт-сила на кв. Дюйм (psi)
1 Па	1 Н/м²	10 ⁻⁵	10,197×10 ⁻⁶	9,8692×10 ⁻⁶	7,5006×10 ⁻³	1,0197×10 ⁻⁴	145,04×10 ⁻⁶
1 бар	105	1×10⁶ дин/см²	1,0197	0,98692	750,06	10,197	14,504
1 ат	98066,5	0,980665	1 кгс/см²	0,96784	735,56	10	14,223
1 атм	101325	1,01325	1,033	1 атм	760	10,33	14,696
1 мм рт.ст.	133,322	1,3332×10 ⁻³	1,3595×10 ⁻³	1,3158×10 ⁻³	1 мм рт.ст.	13,595×10 ⁻³	19,337×10 ⁻³
1 м вод. ст.	9806,65	9,8066×10 ⁻²	0,1	0,096784	73,556	1 м вод. ст.	1,4223
1 psi	6894,76	68,948×10 ⁻³	70,307×10 ⁻³	68,046×10 ⁻³	51,715	0,70307	1 lbf/in²

Распределение Максвелла



$$\frac{dN}{N}(v, v + dv) = f(v)$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

$$\bar{v} = \int v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\overline{v^2} = \int v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

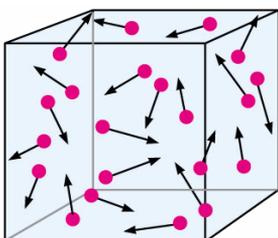
19

Вакуит – пустота (лат.)

В настоящее время термином вакуум принято называть любое пространство, заполненное газом, давление которого ниже атмосферного.

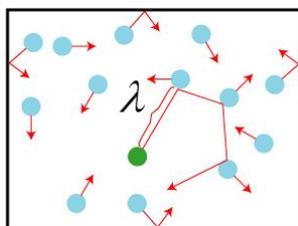
Величина предельного разрежения, которое может быть достигнуто, измерено и поддержано в вакуумной камере, определяется основными характеристиками вакуумной системы, а также насосов, манометров и уплотнений, используемых в ней.

20



Средняя длина свободного пробега молекулы газа обратно пропорциональна концентрации молекул газа, т.е. для данной температуры она обратно пропорциональна величине давления:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma}} \quad \lambda = \frac{k}{p}$$



где давление измеряется в Торрах, длина свободного пробега измеряется в сантиметрах, тогда коэффициент k в этом уравнении будет численно равняться длине свободного пробега молекулы в сантиметрах при давлении 10^{-3} Торр.

21

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma}}$$

$$\lambda = \frac{k}{p}$$

P - в Торрах,
 σ - в сантиметрах
 k – длина св. пробега в см при $P=10^{-3}$ Торр

Значения коэффициента k ($\text{см} \cdot 10^{-3}$ Торр) при температуре 20°C для различных газов:

Газ	k
Ксенон	3,00
Пары воды	3,40
Двуокись углерода	3,34
Хлор	3,47
Криптон	4,05
Аргон	5,07
Азот	5,1
Воздух	5,1
Кислород	5,4
Пары ртути	6,3
Водород	9,3
Неон	10,4
Гелий	14,6

22

Какой бывает вакуум?

Время пребывания частицы на поверхности зависит от свойств газа и характеристик поверхности (материала, способа обработки поверхности, степени заполнения поверхности газом и т.д. и т.п.)

$$\tau_{np} = \tau_{np,0} \exp \left\{ \frac{W_{дес}}{R_0 T_s} \right\}$$

$W_{дес}$ – энергия связи ([эрг/моль, Дж/кмоль])

$R_0 = 8,32 \cdot 10^7$ Эрг/(моль·К) или $R_0 = 8314$ Дж/(моль·К)

T_s – температура поверхности

$T_{np,0}$ – период колебаний молекулы (атома) на поверхности твердого адсорбата в направлении, перпендикулярном поверхности, измеряем в секундах

Получается:

1) Когда температура равна нулю, время пребывания частицы на поверхности равно бесконечности, а в свою очередь, давление в сосуде равно нулю, газа попросту в сосуде нет

2) При нагревании сосуда время пребывания уменьшается, и, следовательно, пространство заполняется молекулами газа и ²³ давление растет

Время полного покрытия поверхности.

$$\text{Частота соударений со стенкой: } f = \frac{1}{4} n v_{ap} \sim \frac{1}{\sqrt{M_0}} \frac{p}{\sqrt{T}}$$

$$\tau_{покр} = \frac{N_{1,покр}}{f'_{1,эфф}}$$

Если ввести размерность (Торр, Кельвин, г/моль) и константу связывания γ , то частота соударений со стенкой:

$$f = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{\gamma}{\sqrt{M_0}} \frac{p}{\sqrt{T}}$$

$$\tau_{покр} = \frac{N_{1,покр}}{f'_{1,эфф}} = \frac{N_{1,покр}}{3,5 \cdot 10^{22}} \frac{\sqrt{M_0}}{\gamma} \frac{\sqrt{T}}{p} \approx 0,28 \cdot 10^{-22} N_{1,покр} \frac{\sqrt{M_0}}{\gamma} \frac{\sqrt{T}}{p}$$

Если для газов с $M_0 = 30$ (т.е. почти для воздуха) при температуре $T = 300\text{К}$ принять:

γ (коэффициент прилипания) $\gamma = 0,5$ – среднее значение для кислорода между 0 и 1 и $N_{1,покр} = 10^{15}$, $N_{1,покр}$ – число свободных мест, то тогда время полного покрытия поверхности при атмосферном давлении окажется чрезвычайно малым, а при давлении 10^{-12} Торр составит примерно два месяца.

24

Области вакуума

Вакуум	Хар-ка давления	Величина, Торр	Применение или типичная область существования
Атмосферное давление	Атмосферное	760	На поверхности Земли
Технический (низкий вакуум)	Пониженное	100-10	В газонаполненных лампах, на входе водяного струйного насоса, в технических вакуумных установках
Форвакуум (средний)	Форвакуумное 1 – 10 ⁻³ Торр	1 – 10 ⁻²	В различных газоразрядных лампах, наполненных газами или парами
		10 ⁻³	В металлургических печах
Высокий	Низкое 10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷ Торр	10 ⁻⁴	В сосудах Дьюара
		10 ⁻⁵	При вакуумном осаждении паров
		10 ⁻⁶	В приемно-усилительных лампах, 200 км
		10 ⁻⁷	В генераторных лампах
Очень высокий	Очень низкое 10 ⁻⁸ – 10 ⁻¹¹ Торр	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁹	В ускорителях частиц, в рентгеновских трубках, 600 км
		10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻¹¹	В установках для исследования поверхностей
Сверх-высокий	Чрезвычайно низкое 10 ⁻¹² – 10 ⁻¹⁵ Торр	10 ⁻¹² – 10 ⁻¹³	В специальных экспериментальных установках для исследования сверхвысокого вакуума
		10 ⁻¹⁴ – 10 ⁻¹⁵	В космическом пространстве 25

Режимы газовых течений

$\lambda_0 \ll \chi$ Вязкостный режим *Молекулы участвуют в процессах, в основном, за счет взаимных соударений*

$\lambda_0 \gg \chi$ Молекулярный режим *Молекулы взаимодействуют, в основном, со стенками и с другими поверхностями*

$\lambda_0 \sim \chi$ Промежуточный режим *Реализуются оба случая с соизмеримыми вкладами*

χ - характерный размер сосуда

ОСНОВЫ ФИЗИКИ ГАЗА

В условиях пониженного давления хорошо работает приближение идеального газа

Идеальный газ $PV = \frac{m}{\mu}RT$

Закон Дальтона $P = \sum P_i$

Удобное понятие – количество газа

$$Q = P \cdot V = V \cdot \sum P_i = \left(\sum \frac{m_i}{\mu_i} \right) RT$$

27

Длина свободного пробега

Средняя длина свободного пробега – $\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

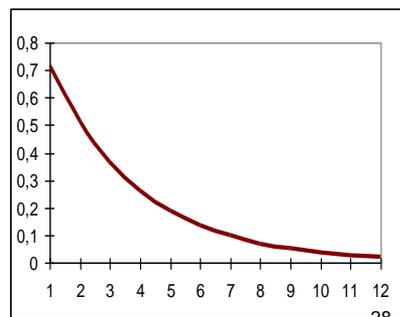
Распределение длины свободного пробега :

$$P\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) = P' \exp\left\{-\frac{\lambda}{\lambda_0}\right\}$$

При $\lambda = 0,1 \lambda_0$ таких частиц $\sim 0,9 \cdot N$

При $\lambda = \lambda_0$ таких частиц $\sim 0,37 \cdot N$

При $\lambda = 3\lambda_0$ таких частиц $\sim 0,05 \cdot N$



28

Зависимость средней длины свободного пробега от давления и температуры

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma} \text{ т.е. для идеального газа } \lambda_0 \text{ не зависит от } P \text{ и } T$$

От них зависит сечение, точнее говоря, оно зависит от температуры

$$\sigma_{0T} = \sigma_0 \left(1 + \frac{T_\lambda}{T}\right) \Rightarrow \lambda_{0T} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n} \frac{1}{1 + \frac{T_\lambda}{T}}$$

T_λ - Постоянная Сазерленда или температура удвоения (т.е. температура, при которой удваивается эффективное сечение частицы $\sigma_{0T}=2\sigma_0$)

$$\frac{\lambda_{0T}}{\lambda_{0,T=273}} = \frac{1 + \frac{T_\lambda}{T_{н.у.}}}{1 + \frac{T_\lambda}{T}}$$

Постоянная Сазерленда для разных газов	
газ	T_λ , K
Ne	56
He	80
N ₂	102
Воздух	112
O ₂	110
Xe	252
H ₂ O	472

29

Явления переноса в газе

Перенос массы – диффузия

Перенос импульса – динамическая вязкость

Перенос энергии - теплопроводность

Явления переноса и их характер зависят от условий, в которых находится газ (вязкостных, молекулярных и т.д.).

Кроме того, важны характеристики газов (форма молекулы и т.д.), свойства поверхностей и т.п.

30

Диффузия

$$\frac{dn_a}{d\tau} = -D_{ab} \frac{dn_a}{dx}$$

$$\frac{dn_b}{d\tau} = -D_{ba} \frac{dn_b}{dx}$$

$$p_a + p_b = \text{const} \Leftrightarrow n_a + n_b = \text{const}$$

$$\frac{dn_a}{dx} = -\frac{dn_b}{dx}, \quad \frac{dn_a}{d\tau} = -\frac{dn_b}{d\tau}$$

$$D_{ba} = D_{ab} = D$$

31

Коэффициент диффузии

$$D_a = \frac{1}{3} v_a \lambda_{0a}$$

$$D_b = \frac{1}{3} v_b \lambda_{0b}$$

$$D_{ba} = D_{ab} = D_a \frac{n_a}{n_a + n_b} + D_b \frac{n_b}{n_a + n_b}$$

Но, если учесть распределение Максвелла, то:

$$D = \frac{1}{3} \xi v \lambda_0$$

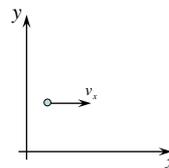
$$D = 2,2 \cdot 10^{-16} \frac{1}{d_0^2 \sqrt{M_0}} \frac{T^{3/2}}{p}, \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}, \text{см}, \text{г} / \text{моль}, \text{К}, \text{Торр} \right]$$

32

Вязкость

Сила сопротивления пропорциональна поверхности и градиенту скорости:

$$F_{+} = -\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)$$



η - коэффициент динамической вязкости, измеряется в Пуазах
[1 Пз=1г/(см*сек)]

$$\eta = \frac{1}{2} m_0 n v \lambda_0$$

33

Элементы вакуумных систем

- Сосуды
- Трубопроводы
- Краны и заслонки
- Средства измерений
 - Измерение давления
 - Измерение расходов и потоков
 - Контроль состава газовой среды
 - Контроль течей
- Средства откачки
- Системы напуска газа
- Вспомогательные элементы

34

Режимы газовых течений

$\lambda_0 \ll \chi$	Вязкостный режим	Молекулы участвуют в процессах, в основном, за счет взаимных соударений
$\lambda_0 \gg \chi$	Молекулярный режим	Молекулы взаимодействуют, в основном, со стенками и с другими поверхностями
$\lambda_0 \sim \chi$	Промежуточный режим	Реализуются оба случая с соизмеримыми вкладами

χ - характерный размер сосуда

Число Кнудсена

$$Kn = \frac{\chi}{\lambda_0}$$

$Kn \gg 1$ – вязкостный режим

$Kn \ll 1$ – молекулярный режим

$Kn \sim 1$ – промежуточный режим

35