

01;10

## Аналитический метод расчета распределения электростатического поля отражателя времяпролетного масс-спектрометра

© Н.Д. Семкин, И.В. Пияков, Д.В. Родин, Р.А. Помельников

Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева  
(Национальный исследовательский университет),  
443086 Самара, Россия  
e-mail: rodin.ssau@gmail.ru

(Поступило в Редакцию 4 октября 2011 г. В окончательной редакции 18 января 2012 г.)

Рассмотрены метод аналитического расчета нелинейного электростатического зеркала времяпролетного масс-спектрометра, а также численный метод расчета нелинейного зеркала. Приведены результаты моделирования приборов с использованием нелинейных фокусирующих зеркал, рассчитанных аналитическим и численным методами, и прибора с использованием линейного рефлектрона. На основе полученных данных сделан вывод о превосходстве предложенного аналитического метода расчета нелинейного электростатического зеркала времяпролетного масс-спектрометра над существующим численным методом.

### Введение

Времяпролетные масс-спектрометры находят широкое применение в области космических исследований ввиду своих малых габаритов и массы, так как данные параметры важны в космических условиях. Такие приборы используются для определения химического состава космической пыли, собственной атмосферы космического аппарата. Достоинствами таких масс-спектрометров по сравнению с приборами, основанными на других принципах действия, являются малые габариты и вес, а также высокая разрешающая способность ( $R \approx 5000-10000$ ) [1-4].

Перспективным направлением улучшения характеристик времяпролетных масс-спектрометров является использование переменных во времени или нелинейных в пространстве электрических полей, создаваемых в выталкивающем (ускоряющем) промежутке или других областях (тормозящий или отражающий участок). Указанные способы фокусирования позволяют получить разрешающую способность  $R \approx 500-1000$  при небольших габаритах анализатора.

### Постановка задачи

В масс-спектрометрах [1] пространственно-временная фокусировка ахроматичных ионных пакетов осуществляется компенсацией разницы во времени пролета пространства дрейфа ионами, обладающими различными энергиями, обратным изменением времени дрейфа ионов в отражателе. В качестве отражателя (фокусирующего зеркала) используется конструкция из трех плоских сеток, образующих два последовательных плоских конденсатора с однородным полем. Высокую разрешающую способность анализатора получают при разбросе начальной энергии ионов порядка 10–15%.

В [2] предложено улучшить характеристики масс-рефлектрона за счет оптимального выбора потенциала

центральной сетки отражателя, вследствие чего расширяется допустимый диапазон начальной энергии ионов.

Тем не менее фокусирующей системе с однородным полем присущ принципиальный недостаток — рост ошибки компенсации времени пролета с увеличением энергетического разброса анализируемых ионных пакетов. Это обстоятельство является существенным фактором, ограничивающим область применения времяпролетных масс-спектрометров. Так как для одновременного удовлетворения требований по обеспечению высокой разрешающей способности и ограничениям, обусловленным реальной пропускной способностью аппаратуры приема и обработки масс-спектров, приходится создавать крупногабаритные анализаторы с ускоряющими потенциалами в сотни и тысячи вольт, либо ограничивать энергетический спектр ионов, что может быть неприемлемым.

Таким образом, существует необходимость разработки методики расчета распределения электростатического поля нелинейного отражателя, удовлетворяющего требованиям как компенсации времени пролета для большого энергетического разброса анализируемых ионных пакетов (до 100%), так и уменьшения величины ускоряющих потенциалов.

### Расчет распределения электростатического поля отражателя

В [3] предложен численный метод расчета нелинейного электростатического потенциала ионного зеркала.

Предположим, что распределение потенциала в отражателе вдоль траектории ионов на участках торможения и ускорения описывается монотонной функцией  $\Phi(x)$  с медленно изменяющейся вдоль траектории первой производной  $E(x)$ . Будем полагать также, что ионы движутся вдоль продольной оси симметрии отражателя и траектории торможения и ускорения совпадают.

В этом случае время движения ионов в отражателе определяется интегралом

$$t = 2\sqrt{\frac{m}{2e}} \int_{x_0}^{x^*} \frac{dx}{\sqrt{\Phi(x) + \Delta\Phi}}, \quad (1)$$

где  $m/e$  — отношение массы иона к заряду,  $e\Delta\Phi$  — начальная энергия ионов,  $x^*$  — точка касания траекторией иона эквипотенциали отражателя.

Здесь и далее условно считаем ускоряющий потенциал положительным.

Осуществляя замену переменных, запишем (1) в следующем виде:

$$t = 2\sqrt{\frac{m}{2e}} \int_{\Delta\Phi}^0 \frac{d\Phi}{E(\Phi)\sqrt{\Delta\Phi}}. \quad (2)$$

Разобьем пределы интегрирования в (2) на  $N$  интервалов и, учитывая, что  $E(x)$  — функция медленно изменяющаяся, получим

$$t = 4\sqrt{\frac{m}{2e}} \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{\Phi_i} - \sqrt{\Phi_i - h}}{E_i}, \quad (3)$$

где  $E_i$  — некоторое значение функции  $E(x)$  в пределах  $i$ -го интервала интегрирования,  $h$  — шаг интегрирования,  $\Phi_i$  — потенциал в начале  $i$ -го интервала интегрирования.

Потребуем неизменности суммарного времени дрейфа ионов от источника до приемника для ионов с начальной энергией  $e\Delta\Phi = eih$ , где  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ . После ряда преобразований с учетом (3) данное требование сводится к системе уравнений

$$\begin{cases} T(0) - T(h) = \sqrt{\frac{8m}{eh}} x_1, \\ T_0 - T(2h) = \sqrt{\frac{8m}{eh}} [x_1 (\sqrt{2} - 1) + x_2], \\ \dots \\ T(0) - T(Nh) = \sqrt{\frac{8m}{eh}} [x_1 (\sqrt{N} - \sqrt{N-1}) + x_2 (\sqrt{N-1} - \sqrt{N-2} + \dots + x_N)], \end{cases} \quad (4)$$

где  $T(\Delta\Phi)$  — суммарное время пролета ионов,  $x_i$  — геометрическая ширина участков отражателя, соответствующих интегралам интегрирования.

Решая относительно вектора размеров  $\mathbf{X}$  систему линейных уравнений (4), получаем распределение осевого потенциала отражателя в виде таблицы

$$\begin{cases} \Phi(K) = Kh, \\ X(K) = \sum_{i=1}^K x_i. \end{cases} \quad (5)$$

Решение системы (4) не представляет сложностей при использовании ЭВМ и не требует значительных затрат машинного времени.

## Методика аналитического расчета распределения осевого потенциала

Рассмотрим методику аналитического расчета распределения осевого потенциала в нелинейном рефлектроне.

Расчет проведен согласно схеме масс-спектрометра, показанной на рис. 1, где  $\varphi_1$  — потенциал выталкивающего поля,  $\varphi_m$  — максимальный эквивалентный потенциал, соответствующий начальному энергетическому разбросу ионов,  $l_{12}$  — участок бесполевого пространства,  $l_{01}$  — участок ускорения ионов,  $l_{23}$  — линейный участок электронно-оптической фокусирующей системы,  $l_{34}$  — нелинейный участок фокусирующей системы,  $l_{25}$  — участок бесполевого пространства при движении ионов от отражателя к приемнику (Det). Распределение потенциалов в тракте поясняется рис. 2, где  $x_1$  — координата ускоряющей сетки,  $x_2$  — координата тормозящей сетки,  $x_3$  — координата сетки с нулевым потенциалом нелинейного зеркала,  $x_4$  — координата последней сетки нелинейного зеркала,  $x_5$  — координата приемника.

Основные уравнения движения, используемые для решения задачи, запишем в виде  $ma = m(dV/dt) = eE$ ,  $e\varphi_m = mv_0^2/2 = (mv^2/2) + e\varphi$ ,  $v = \sqrt{v_0^2 - 2(e/m)\varphi}$ .

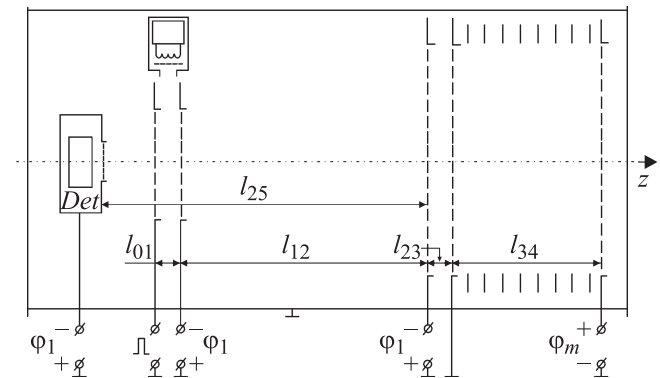


Рис. 1. Схема исследуемого масс-спектрометра.

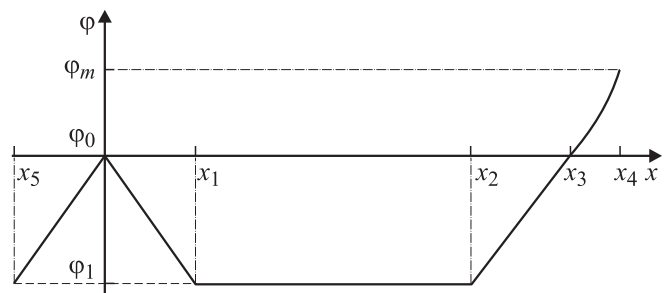


Рис. 2. Распределение осевого потенциала в тракте масс-спектрометра. Сплошные линии — распределение потенциала при движении ионных пакетов от источника ионов к отражателю, штриховые линии — распределение потенциала при движении ионных пакетов от отражателя к приемнику.

Полное время пролета от источника до детектора равно  $t_{\Sigma} = t_{01} + t_{12} + 2t_{23} + 2t_{34} + t_{25}$ , при этом время пролета бесполовых участков 1–2 и 2–5 запишется в виде  $t_{f1} = (l_{12} + l_{25})/\sqrt{v_0^2 - 2(e/m)\varphi}$ .

Время пролета на равноускоренных участках 0–1 и 2–3 определяется из условий  $v_1 = v_0 - (e/m)(\varphi_1/l_{01})t_{01}$  и  $v_0 = v_1 + (e/m)(\varphi_1/l_{23})t_{23}$ , таким образом  $t_{01} + 2t_{23} = (l_{01} + 2l_{03})(v_1 - v_0)/[-(e/m)\varphi_1]$ .

Введем эффективное ускорение  $w_e = -(e/m) \times [\varphi_1/(l_{01} + 2l_{23})] > 0$ , отсюда  $t_e = (v_1 - v_0)/w_e$ .

Полное время пролета  $t(v_0) = t_{f1} + t_e + 2t_{34}$ , откуда

$$t_{34} = \frac{t(v_0) - t_{f1} - t_e}{2}. \quad (6)$$

С другой стороны,

$$t_{34} = \int_{x_3}^{x_4} \frac{dx}{v} = - \int_0^{\varphi_m} \frac{d\varphi}{v(\varphi)E(\varphi)}, \quad (7)$$

так как  $E = -(d\varphi/dx)$ .

Записав совместно (6) и (7), получим выражение в виде

$$- \int_0^{\varphi_m} \frac{d\varphi}{E(\varphi)\sqrt{v_0^2 - 2\frac{e}{m}\varphi}} = \frac{t(v_0) - \frac{L_0}{\sqrt{v_0^2 - 2\frac{e}{m}\varphi}} - \frac{\sqrt{v_0^2 - 2\frac{e}{m}\varphi} - v_0}{w_e}}{2}. \quad (8)$$

Заменяя в (8)  $S^2 = 2(e/m)\varphi$ ,  $y^2 = v_0^2$ , получим

$$- \frac{2}{\pi} \int_0^y \frac{SdS}{E(S)\sqrt{y^2 - S^2}} = \frac{e}{m\pi} \left[ t(y) - \frac{L_0}{\sqrt{y^2 - 2\frac{e}{m}\varphi_1}} - \frac{\sqrt{y^2 - 2\frac{e}{m}\varphi_1} - y}{w_e} \right]. \quad (9)$$

Произведя замену  $\Psi(S) = -S/E(S)$ ,  $\alpha^2 = -2(e/m)\varphi_1$ ,

$$g(y) = [e/(m\pi)] \cdot \left[ t(y) - L_0/\sqrt{y^2 - 2(e/m)\varphi_1} - \left( \sqrt{y^2 - 2(e/m)\varphi_1} - y \right) / w_e \right],$$

получим

$$\frac{2}{\pi} \int_0^y \frac{\Psi(S)dS}{\sqrt{y^2 - S^2}} = g(y). \quad (10)$$

На основе решения интеграла Вольтера первого рода [5], получим

$$\Psi(S) = \frac{d}{dS} \int_0^S \frac{g(P)PdP}{\sqrt{S^2 - P^2}}. \quad (11)$$

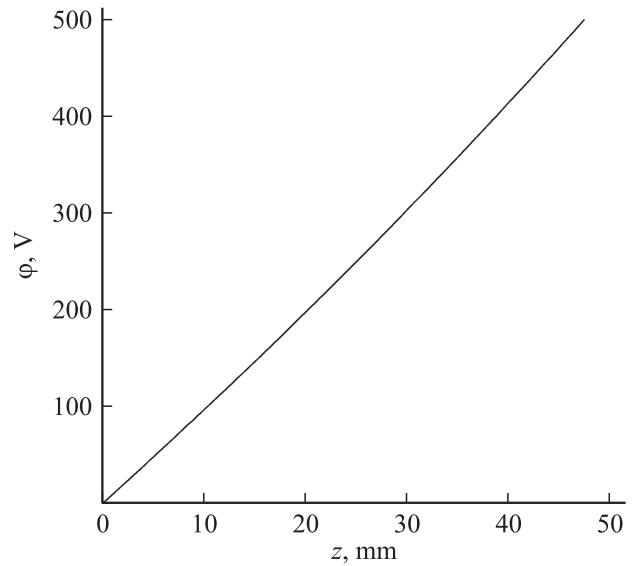


Рис. 3. Осевое распределение электростатического поля отражателя.

Обозначив  $J(S) = \int_0^S [g(P)PdP]/\sqrt{S^2 - P^2}$ , получим  $\Psi(S) = [d/dS] \cdot [J(S)]$ , а так как  $E(S) = -(d\varphi/dx)$  и  $SdS = (e/m)(dx/dS)$ , то  $-[S/E(S)] = (e/m)(dx/dS)$ .

Введем переменную  $z = x - x_3$ :

$$\varphi(x_3) = S(x_3) = 0. \quad (12)$$

С учетом равенства  $(e/m)(dz/dS) = dJ/dS$ , а также выражения (12) будем иметь

$$\frac{e}{m} z = J(S). \quad (13)$$

Уравнение (13) и определяет явную форму нелинейной части изохронного потенциала.

Введем функцию

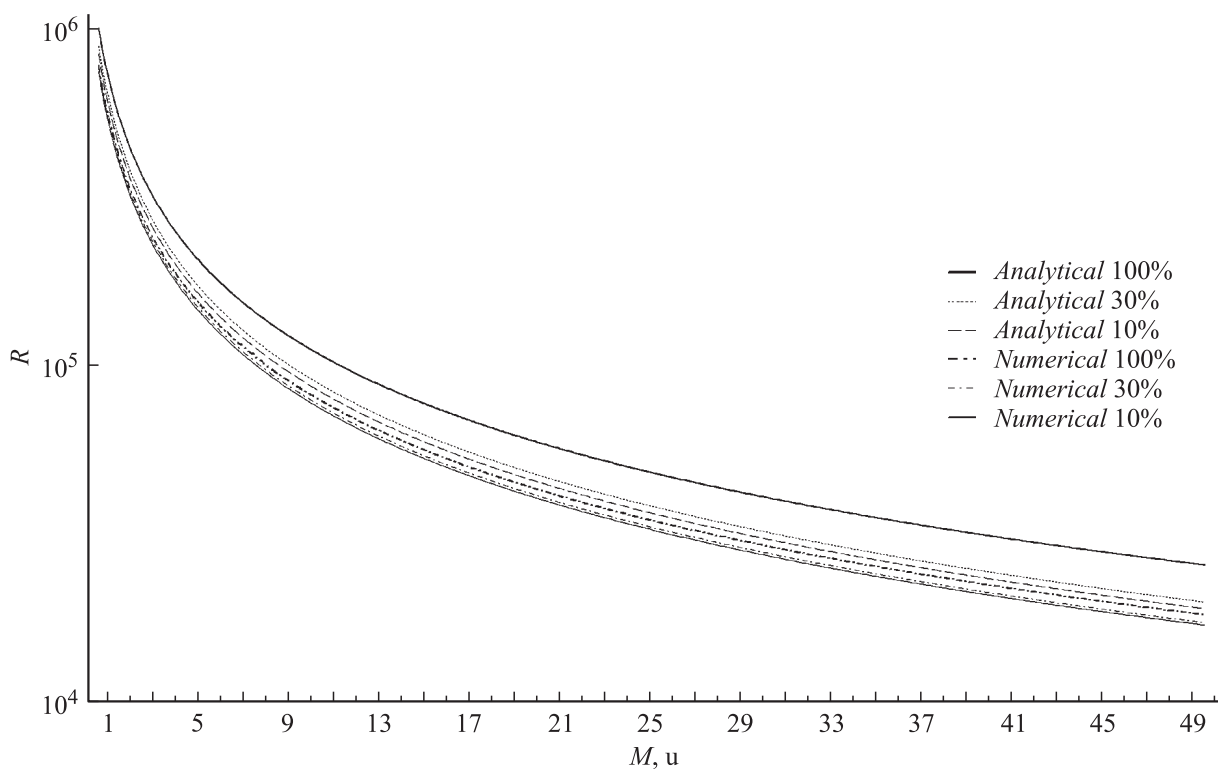
$$g_0(y) = \left(\frac{e}{m}\right)^{-1} \cdot g(y) = \frac{1}{\pi} \left[ t_0 - \frac{L_0}{\sqrt{y^2 + \alpha^2}} - \frac{\sqrt{y^2 + \alpha^2} - y}{w_e} \right]. \quad (14)$$

Тогда уравнение (13) переписывается в виде

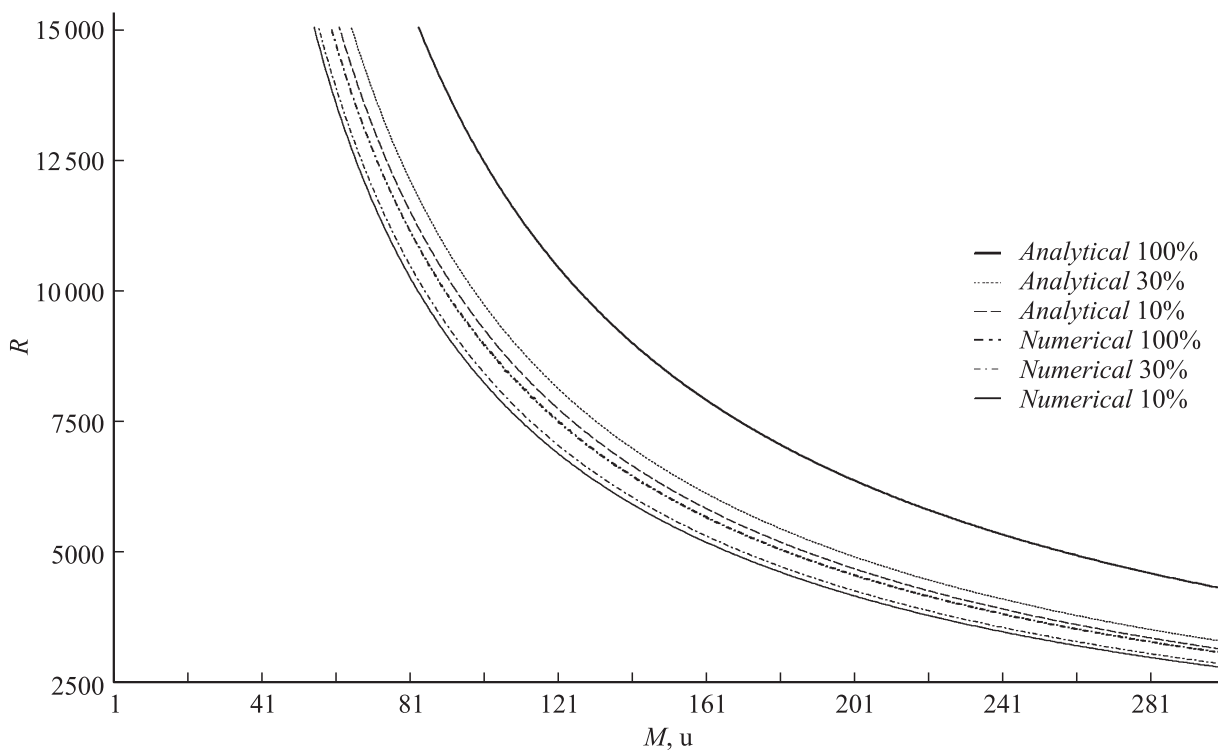
$$z = \int_0^S \frac{g_0(P)PdP}{\sqrt{S^2 - P^2}}. \quad (15)$$

Так как функция  $g_0(y)$  содержит три слагаемых разного типа, представим интеграл (15) в виде суммы трех интегралов

$$z = A_1(S) + A_2(S) + A_3(S). \quad (16)$$



**Рис. 4.** Зависимость разрешающей способности от массы для нелинейного зеркала, рассчитанного численным и аналитическим методами для диапазона масс 1–50 аум при 10, 30 и 100% разбросе энергий ионов.



**Рис. 5.** Зависимость разрешающей способности от массы для нелинейного зеркала, рассчитанного численным и аналитическим методами для диапазона масс 51–299 аум при 10, 30 и 100% разбросе энергий ионов.

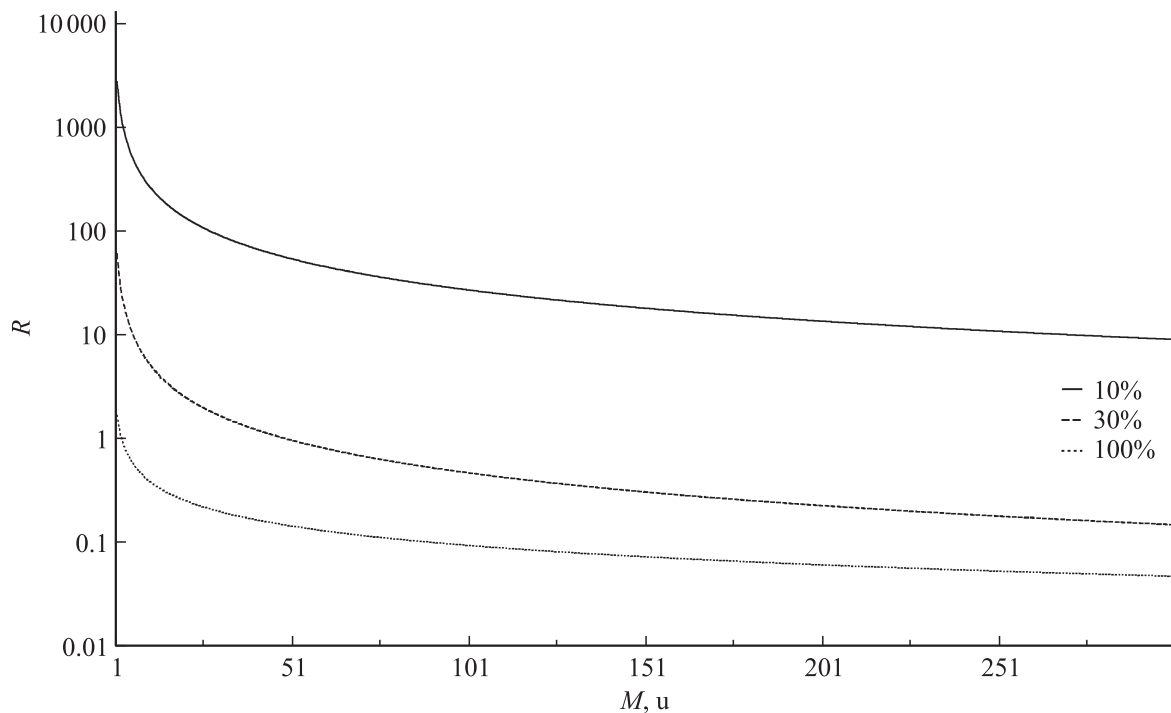


Рис. 6. Зависимость разрешающей способности от массы для линейного зеркала при 10, 30 и 100% разбросе энергий ионов.

Рассчитаем эти интегралы

$$A_1(S) = \frac{1}{\pi} \int_0^S \frac{t_0 P dP}{\sqrt{S^2 - P^2}} = \frac{1}{\pi} t_0 S,$$

$$A_2(S) = -\frac{L_0}{\pi} \int_0^S \frac{P dP}{\sqrt{P^2 + \alpha^2} \sqrt{S^2 - P^2}} \\ = -\frac{L_0}{\pi} \frac{1}{2} \int_0^{S_2} \frac{dP}{\sqrt{P^2 + \alpha^2} \sqrt{S^2 - P^2}} = -\frac{L_0}{\pi} \arcsin \frac{S}{\sqrt{S^2 + \alpha^2}}.$$

$$A_3(S) = -\frac{1}{\pi w_e} \left\{ \int_0^S \frac{\sqrt{P^2 + \alpha^2} P dP}{\sqrt{S^2 - P^2}} - \int_0^S \frac{P^2 dP}{\sqrt{S^2 - P^2}} \right\} \\ = -\frac{1}{2\pi w_e} \cdot \left\{ S\alpha + (S^2 + \alpha^2) \arcsin \frac{S}{\sqrt{S^2 + \alpha^2}} + \frac{\pi}{2} S^2 \right\}.$$

С учетом равенств  $S^2 = 2(e/m)\varphi$  и  $\alpha^2 = -2(e/m)\varphi_1$ , вводя безразмерный потенциал  $\varphi^* = \varphi/(-\varphi_1)$ , получим окончательное выражение

$$z = \frac{1}{\pi} \left\{ t_0 \alpha \sqrt{\varphi^*} - L_0 \arcsin \sqrt{\frac{\varphi^*}{1 + \varphi^*}} - L_1 \left[ \sqrt{\varphi^*} + (1 + \varphi^*) \arcsin \sqrt{\frac{\varphi^*}{1 + \varphi^*}} - \frac{\pi}{2} \varphi^* \right] \right\}. \tag{17}$$

Теоретическая зависимость  $\varphi = f(z)$ , согласно (17), приведена на рис. 2.

Зависимости разрешающей способности от массы для масс-спектрометра, построенного по схеме, изображенной на рис. 1, рассчитанные численным и аналитическим путем, а также для масс-спектрометра с линейным зеркалом, приведены на рис. 3–5. Расчет производился для энергетического разброса ионов, равного 10, 30, 100%, ускоряющего потенциала.

Моделируемый масс-спектрометр имел следующие параметры, рассчитанные согласно: длины ускоряющего промежутка 5 мм, длины бесполевого пространства 100 мм, длина линейного тормозящего участка 50 мм. Длина линейного тормозящего участка была выбрана исходя из соотношения [3]:

$$\frac{l_{23}}{l_{12}} = 0.5 - 1.5\alpha, \tag{18}$$

где  $\alpha = 0$ , поскольку после прохождения участка  $l_{23}$  ион теряет всю приобретенную на участке  $l_{01}$  энергию.

Масс-спектрометр с линейным отражателем был рассчитан согласно [6], длина бесполевого пространства была выбрана равной длине бесполевого участка для описанного ранее масс-спектрометра с нелинейным отражателем.

Для моделирования работы масс-спектрометров была написана программа, генерирующая пакеты ионов заданных масс с максвелловским распределением начального энергетического разброса. Расчет разрешающей способности происходил по наихудшему сценарию: из пакета ионов выбирались самые медленные и самые быстрые ионы и ширина массового пика приравнивалась расстоянию между ними. Полученные зависимости разреша-

ющей способности от массы были аппроксимированы степенными рядами и приведены на рис. 3–5.

Можно заметить, что аналитический метод дает несколько большую величину разрешающей способности на всем смоделированном диапазоне масс. Результаты численного метода несколько хуже, однако при уменьшении шага расчета стремятся к величинам, полученным аналитическим путем.

Из приведенных рисунков видно, что преимущество аналитического расчета над численным растет с увеличением начального энергетического разброса ионов и достигает 1.5–2 раз для 100% энергетического разброса. Данный метод расчета нелинейного электростатического зеркала позволяет фокусировать ионы с разбросом энергий вплоть до 100% от значения ускоряющего потенциала. Линейное зеркало позволяет разрешать широкий диапазон масс только при энергетическом разбросе, не превышающем 10% ускоряющего потенциала, и ограниченный диапазон масс при разбросе не более 30%.

Более высокую разрешающую способность, полученную для зеркала, рассчитанного аналитическим методом, можно объяснить непрерывностью приведенной выше зависимости  $z = f(\varphi)$ , что позволяет перейти непосредственно к получению величины искомого потенциала  $\varphi_i$  для заданной координаты  $z_i$ . Увеличение разрешающей способности аналитического метода по сравнению с численным с ростом энергетического разброса ионов можно объяснить дискретностью распределения потенциала, полученного численным путем. Так как при расчете используется фиксированный набор начальных энергетических разбросов, то полученная форма потенциала является кусочно-линейной, отвечающей данному конкретному набору. В случае отсутствия моделируемого энергетического разброса в наборе начальных энергетических разбросов возникает ошибка компенсации времени пролета. С ростом энергетического разброса такое несовпадение вызывает все большую ошибку компенсации. Значительное превосходство нелинейных отражателей над линейным зеркалом объясняется тем, что линейный отражатель рассчитывается исходя из условий фокусировки, записанных для нулевого энергетического разброса, и поэтому высокая степень компенсации изменения времени пролета ионов возможна только в области небольших энергетических разбросов (не превышающих 5–10%) [6].

## Заключение

Разработанный метод аналитического расчета распределения нелинейного потенциала электростатического ионного зеркала благодаря непрерывности полученного решения позволяет увеличить разрешающую способность прибора в 1.5–2 раза по сравнению с численным методом расчета, что обеспечивает расширение диапазона разрешаемых масс, а также расширение диапазона допустимых начальных энергий ионов вплоть до 100%.

Данный метод также позволяет упростить и ускорить процесс вычислений, поскольку исключает необходимость рассчитывать большое количество точек (как при использовании численных методов расчета), позволяет рассчитывать потенциалы колец нелинейного зеркала непосредственно по их координатам, а также обладает большей точностью и, следовательно, облегчает как моделирование, так и разработку масс-спектрометров времяпролетного типа с нелинейным электростатическим зеркалом.

## Список литературы

- [1] Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977. 304 с.
- [2] Шмикк Д.В., Дубенский Б.Н. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 912–916.
- [3] Глащенко В.П., Семкин Н.Д., Сысоев А.А., Олейников В.А., Татур В.Ю. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 904–907.
- [4] Глащенко В.П., Семкин Н.Д. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 6. С. 1142–1145.
- [5] Polyaniin A. D., Manzhirov A.V. Handbook of Integral Equations. CRC Press, 1998. 1108 p.
- [6] Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Шмикк Д.В. // ЖТФ. 1971. Т. 41. Вып. 7. С. 1498–1501.