

УДК 621.384.82

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛИНЕЙНОГО И НЕЛИНЕЙНОГО ЗЕРКАЛ

©2013 Н. Д. Сёмкин, И. В. Пияков, Д. В. Родин

Самарский государственный аэрокосмический университет
имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)

В статье рассмотрены основные соотношения для расчёта параметров масс-спектрометров с применением ионных зеркал с линейным и нелинейным распределением осевого потенциала. Приводятся результаты моделирования спектрометров двух типов, результаты расчётов зависимости разрешающей способности приборов от массы для различных соотношений длины бесполевого участка, ускоряющего потенциала и начального энергетического разброса. На основе полученных результатов сделаны выводы о преимуществах масс-спектрометров с применением ионного зеркала с нелинейным распределением осевого потенциала.

Пылеударный масс-спектрометр, времяпролётный масс-спектрометр, масс-анализатор, масс-рефлектор, нелинейное ионное зеркало, линейное ионное зеркало, компенсация энергетического разброса ионов.

Времяпролётные масс-спектрометры находят широкое применение не только в земных, но и в космических условиях. К последней области применения относится изучение космического пространства, химического состава космической пыли, собственной атмосферы космических аппаратов и т.д.

Достоинствами времяпролётных масс-спектрометров по сравнению с приборами других принципов действия являются: малые габариты, высокая чувствительность и способность определять со-

став космических пылевых частиц, имеющих случайный характер взаимодействия с прибором. Последнее свойство особенно важно для исследований физико-химических свойств космических частиц естественного и искусственного происхождения. Примером такого прибора является масс-спектрометрический преобразователь для исследования космической пыли с применением линейного ионного зеркала. Схема масс-спектрометра с линейным электростатическим зеркалом приведена на рис.1.

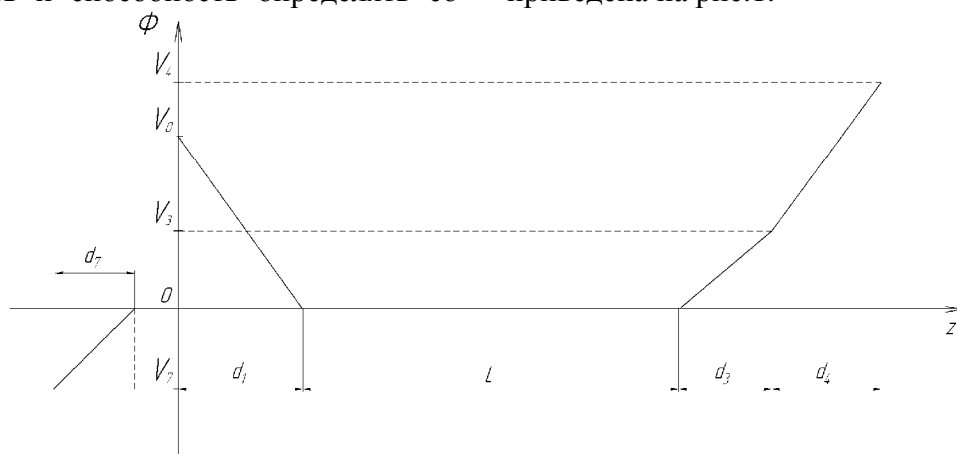


Рис. 1. Схема масс-спектрометра с линейным электростатическим зеркалом
 d_1 - зазор ускоряющего промежутка; d_3 - зазор тормозящего промежутка первого конденсатора;
 d_4 - зазор отражающего промежутка второго конденсатора; d_7 - зазор приёмника; L - бесполевого участка; V_0 - ускоряющее напряжение; V_3 - тормозящее напряжение первого конденсатора;
 V_4 - отражающее напряжение второго конденсатора; V_7 - напряжение на сетках приёмника

Рассмотрим методику расчёта данной схемы. Фокусировка времени пролёта ионов второго порядка по энергиям осуществляется следующим образом. Тонкий ионный пакет, сформированный в ионном источнике, летит в бесполовом пространстве, тормозится в поле первого сетчатого конденсатора, отражается в поле второго конденсатора, ускоряется в поле первого конденсатора, летит в бесполовом пространстве и приходит в плоскость приёмника.

Идея работы прибора состоит в том, что изменение времени пролёта бесполового пространства при изменении энергии ионов одного сорта компенсируется соответствующим изменением времени пролёта ионами пространства первого и второго конденсаторов. Таким образом, все ионы одного сорта, несмотря на различие их энергии, прилетят в плоскость приёмника в одно время [1, 2].

Основные соотношения имеют вид:

$W_0 = e \cdot V_0$ - средняя энергия ионов,

где V_0 - разность потенциалов между ускоряющей сеткой и подложкой ионного источника, e - заряд электрона;

$W = k \cdot W_0$ - энергия любого иона,

где $k = \frac{W}{W_0}$ - численный коэффициент;

$t = t_L + t_3 + t_4$ - полное время пролёта,

где t_L, t_3, t_4 - время пролёта бесполового участка, тормозящего и отражающего промежутков соответственно;

$$t_L = \frac{L}{\sqrt{2 \cdot e \cdot V_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{k}},$$

где L - общая длина бесполового пространства, M_i - масса иона;

$$t_3 = \frac{4 \cdot d_3}{\sqrt{2 \cdot e \cdot V_0}} \cdot \frac{V_0}{V_3} \cdot \left(\sqrt{k} - \sqrt{k - \frac{V_3}{V_0}} \right),$$

где d_3 - зазор тормозящего промежутка первого конденсатора, V_3 - разность потенциалов между первой и второй сеткой тормозящего промежутка;

$$t_4 = \frac{4 \cdot d_4}{\sqrt{2 \cdot e \cdot V_0}} \cdot \frac{V_0}{V_4} \cdot \sqrt{k - \frac{V_3}{V_0}},$$

где d_4 - зазор отражающего промежутка второго конденсатора, V_4 - разность потенциалов между первой и второй сеткой отражающего промежутка.

Представим время t как некоторую функцию, зависящую от коэффициента k , умноженную на некоторую константу:

$$t = C \cdot F(k),$$

где $F = \frac{A}{\sqrt{k}} + N \cdot (\sqrt{k} - \sqrt{k - P}) + \sqrt{k - P}$,

$$A = \frac{L}{4 \cdot d_4} \cdot \frac{V_4}{V_0},$$

$$N = \frac{d_3}{d_4} \cdot \frac{V_4}{V_3},$$

$$P = \frac{V_3}{V_4},$$

$$C = \frac{4 \cdot d_4}{\sqrt{2 \cdot e \cdot V_0}} \cdot \frac{V_0}{V_4},$$

A, N, P, C - постоянные, не зависящие от k .

Условия фокусировки второго порядка по энергии имеют вид:

$$\left(\frac{dt}{dW} \right)_{W=W_0} = 0, \tag{1}$$

$$\left(\frac{d^2t}{dW^2} \right)_{W=W_0} = 0. \tag{2}$$

Они эквивалентны условиям:

$$\left(\frac{dF}{dW} \right)_{W=W_0} = 0, \tag{3}$$

$$\left(\frac{d^2F}{dW^2} \right)_{W=W_0} = 0. \tag{4}$$

Продифференцировав $F(k)$ согласно (3), (4) и учитывая, что при $W=W_0, k=1$, получим:

$$\begin{cases} F'(k) = -\frac{1}{2} \cdot A + \frac{1}{2} \cdot N \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1-P}}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-P}} = 0, \\ F''(k) = \frac{3}{4} \cdot A + \frac{1}{4} \cdot N \cdot \left(-\frac{1}{1} + \frac{1}{\sqrt{(1-P)^3}}\right) - \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1-P)^3}} = 0. \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} F'(k) = -\frac{1}{2} \cdot A + \frac{1}{2} \cdot N \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1-P}}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-P}} = 0, \\ F''(k) = \frac{3}{4} \cdot A + \frac{1}{4} \cdot N \cdot \left(-\frac{1}{1} + \frac{1}{\sqrt{(1-P)^3}}\right) - \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1-P)^3}} = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Введём $x = \frac{1}{\sqrt{1-P}}$ и из (5), (6) получим:

$$\begin{cases} A - N \cdot (1-x) - x = 0, \\ 3 \cdot A - N \cdot (1-x^3) - x^3 = 0. \end{cases}$$

Выразим А и N:

$$\begin{cases} A = \frac{x^2 + x}{x^2 + x - 2}, \\ N = \frac{x^3 - 3 \cdot x}{x^3 - 3 \cdot x + 2}. \end{cases} \quad (7)$$

Должно выполняться условие $x \geq \sqrt{3}$, иначе уравнения (7), (8) теряют физический смысл, поскольку А, N не могут быть отрицательными.

Легко видеть, что система имеет бесконечное множество решений, т.е. любому значению x можно подобрать значения А и N, при которых будут выполняться условия фокусировки. Для устранения неоднозначности запишем ещё одно уравнение для x из условия максимума коэф-

Запишем

$$\begin{aligned} F'''(1) &= -\frac{15}{8} \cdot A + \frac{3}{8} \cdot N \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{(1-P)^5}}\right) + \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1-P)^5}} = \\ &= -\frac{15}{8} \cdot A + \frac{3}{8} \cdot N \cdot (1-x^5) + \frac{3}{8} \cdot x^5 = \frac{3}{4} \cdot \frac{x \cdot (x^2 + 2 \cdot x + 1)}{x + 2}; \end{aligned} \quad (9)$$

$$F_0(1) = A + N \cdot \left(1 - \frac{1}{x}\right) + \frac{1}{x} = 2 \cdot \frac{(x+1)^2 \cdot (x-1)}{(x^2+x-2) \cdot x}; \quad (10)$$

$$\frac{F_0(1)}{F'''(1)} = \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{x^2}. \quad (11)$$

Как видно из (11), отношение $\frac{F_0(1)}{F'''(1)}$ принимает своё наибольшее значение на

фициента разрешающей способности по энергии $R_w(x)$:

$$R_w(x) = \frac{t_0}{2 \cdot (t - t_0)} = \frac{F_0}{2 \cdot (F - F_0)},$$

$$R_w(x) \rightarrow \max.$$

При разложении $F - F_0$ в ряд Тейлора в окрестности точки $k=1$ с учётом того, что $F'(1)$ и $F''(1)$ равны нулю по условию фокусировки, получим:

$$\begin{aligned} F - F_0 &\approx \frac{F'(1)}{1!} \cdot (k-1) + \frac{F''(1)}{2!} \cdot (k-1)^2 + \\ &+ \frac{F'''(1)}{3!} \cdot (k-1)^3 = \frac{F'''(1)}{3!} \cdot (k-1)^3. \end{aligned}$$

Тогда:

$$R_w(x) = \frac{F_0}{2 \cdot F'''(1) \cdot (k-1)^3}$$

и

$$R_w(x) \rightarrow \max \text{ при } \frac{F_0}{F'''(1)} \rightarrow \max.$$

границе диапазона значений x при $x = \sqrt{3}$ и является убывающей функцией.

$$\text{Следовательно } \left. \frac{F_0(1)}{F'''(1)} \right|_{\max} = \frac{8}{9}.$$

Значения конструктивных параметров при $x = \sqrt{3}$ физически не реализуемы, поскольку реально $d_3 \neq 0$. Поэтому параметр d_3 необходимо выбирать возможно меньшим при сохранении конструктивной реализуемости.

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \sqrt{\frac{3}{1 - 4 \cdot d_3}}, \\ A = \frac{x^2 + x}{x^2 + x - 2}, \\ N = \frac{x^2 - 3 \cdot x}{x^2 - 3 \cdot x + 2}, \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 1,75, \\ A = 1,71, \\ N = 0,052, \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} V_3 = 0,67 \cdot V_0, \\ V_4 = 0,43 \cdot V_0, \\ d_4 = 0,0628 \cdot L. \end{array} \right.$$

Например, при $L=100$ мм и $V_0=100$ В получим: $V_4 = 43$ В, $V_3 = 67$ В, $d_3 = 5$ мм, $d_4 = 6,28$ мм.

Найдём значение R_w для этих значений с точностью до четвёртого члена ряда Тейлора:

$$R_w = \frac{F_0}{\frac{F'''(1)}{3!} \cdot (k-1)^3 + \frac{F^{IV}(1)}{4!} \cdot (k-1)^4}. \quad (12)$$

В рассматриваемом случае:

$$F_0 = 2,3; \quad F'''(1) = 2,65; \quad F^{IV}(1) = 33,5;$$

$$R_w = \frac{2,6}{(k-1)^3 \cdot [1 - 3,16 \cdot (k-1)]}.$$

При $k=1,1$ $R_w \approx 3800$.

Данный метод временной фокусировки с применением линейных ионных зеркал обеспечивает разрешающую способность прибора ($R > 500$) при дисперсии энергии ионов до 15% [1, 2]. Хотя и существуют пути улучшения характеристик масс-рефлектрона за счёт оптимального выбора потенциала центральной сетки отражателя [3], но фокусирующей системе с

Примем $d_3 = 5$ мм для исключения замыканий между сетками. Найдём значения параметров конструкции при этом значении (при условии сохранения фокусировки). Согласно выражениям (7), (8), получим:

однородным полем присущ принципиальный недостаток – рост ошибок компенсации по времени пролёта с увеличением энергетического разброса анализируемых ионных пакетов. Это обстоятельство является существенным фактором, ограничивающим область применения время-пролётных масс-спектрометров с линейным ионным зеркалом. Для одновременного удовлетворения требованиям по обеспечению высокой разрешающей способности и ограничениям, обусловленным реальной пропускной способностью аппаратуры приёма 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.

В работе [4] предложен метод расчёта распределения нелинейного осевого потенциала электростатического ионного зеркала, обеспечивающий независимость суммарного времени дрейфа ионов от их начальной энергии. Схема масс-спектрометра с нелинейным электростатическим зеркалом приведена на рис. 2.

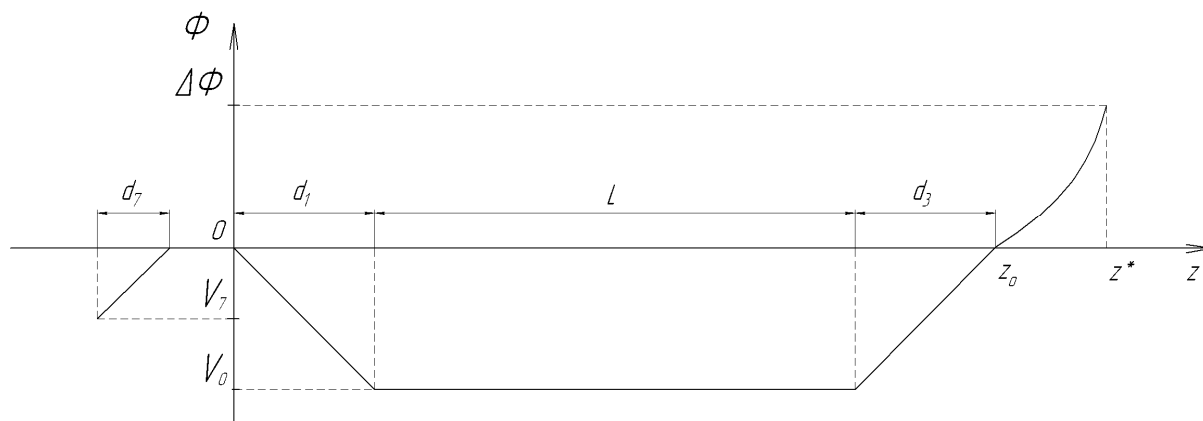


Рис. 2. Схема масс-спектрометра с нелинейным электростатическим зеркалом: $\Delta\Phi$ - потенциал, эквивалентный начальной кинетической энергии ионов; z_0 - координата первой сетки нелинейного зеркала; z^* - координата точки остановки иона с ненулевой начальной энергией в зеркале

Метод основан на том, что ионам с различной начальной энергией соответствуют свои уникальные эквипотенциалы отражения, продольные координаты которых монотонно возрастают с увеличением энергий соответствующих ионов. Таким образом, ионы с большей энергией проходят больший путь внутри ионного зеркала, что и обеспечивает компенсацию начального энергетического разброса ионов. Рассмотрим данный метод расчёта распределения.

Предположим, что распределение потенциала в отражателе вдоль траектории ионов на участках торможения и ускорения описывается монотонной функцией $\Phi(z)$ с медленно изменяющейся вдоль траектории первой производной $E(z)$. 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

$$t = 2\sqrt{\frac{2e}{m}} \int_{z_0}^{z^*} \frac{dz}{\sqrt{\Phi(z)}}, \quad (13)$$

где $\frac{m}{e}$ – отношение массы иона к заряду; z^* – точка касания траектории иона к эквипотенциалу отражателя.

Здесь и далее условно считаем ускоряющий потенциал и заряд иона положительными.

Осуществляя замену переменных $E(\Phi)dz=d\Phi$, запишем (13) в следующем виде:

$$t = 2\sqrt{\frac{2m}{e}} \int_{\Delta\Phi}^0 \frac{d\Phi}{E(\Phi)\sqrt{\Phi}}, \quad (14)$$

где $\Delta\Phi$ – потенциал, эквивалентный начальной кинетической энергии ионов.

Разобьём интеграл (14) на N интегралов с пределами интегрирования, отличающимися на величину шага по напряжению h , и, учитывая, что $E(\Phi)$ – медленно изменяющаяся функция, получим:

$$t = 2\sqrt{\frac{2m}{e}} \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{\Phi_i} - \sqrt{\Phi_i - h}}{E_i}, \quad (15)$$

где E_i – некоторое значение функции $E(\Phi)$ в пределах i -го интервала интегрирования; h – шаг интегрирования; Φ_i – потенциал в начале i -го интервала интегрирования.

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

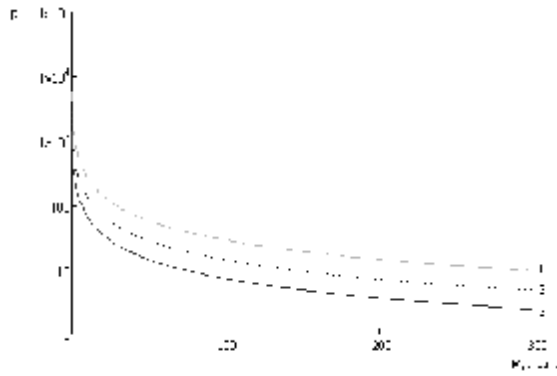


Рис.5. Зависимость разрешения от массы для линейного зеркала:
1 – $L=0,4\text{м}$; 2 – $L=0,2\text{м}$; 3 – $L=0,1\text{м}$

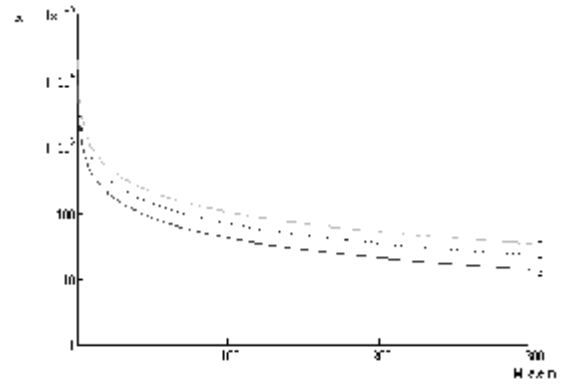


Рис. 6. Зависимость разрешения от массы участка для нелинейного зеркала:
1 – $L=0,4\text{м}$; 2 – $L=0,2\text{м}$; 3 – $L=0,1\text{м}$

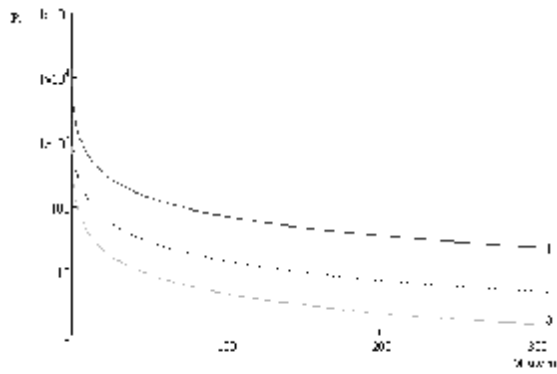


Рис. 7. Зависимость разрешения от массы для линейного зеркала:
1 – $T=300\text{К}$; 2 – $T=1500\text{К}$; 3 – $T=5000\text{К}$

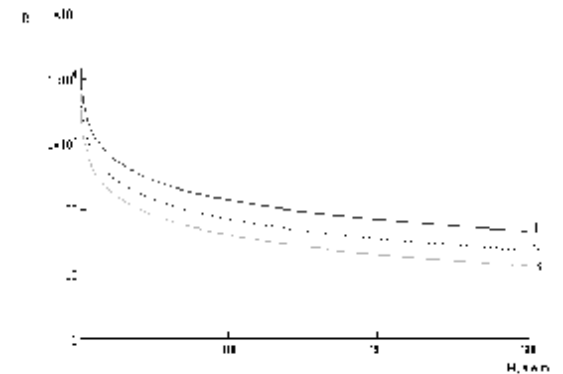


Рис. 8. Зависимость разрешения от массы для нелинейного зеркала:
1 – $T=300\text{К}$; 2 – $T=1500\text{К}$; 3 – $T=5000\text{К}$

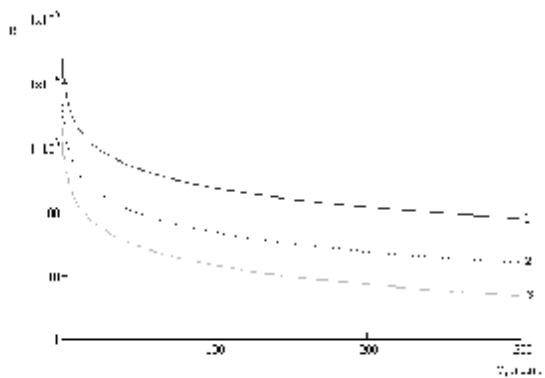


Рис. 9. Зависимость разрешения от массы для линейного зеркала(FWHM):
1 – $T=300\text{К}$; 2 – $T=1500\text{К}$; 3 – $T=5000\text{К}$

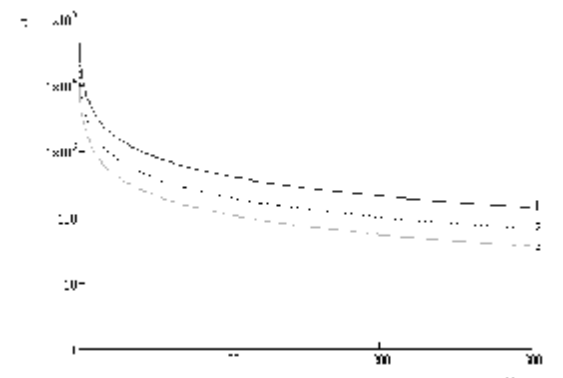


Рис. 10. Зависимость разрешения от массы для нелинейного зеркала(FWHM):
1 – $T=300\text{К}$; 2 – $T=1500\text{К}$; 3 – $T=5000\text{К}$

На рис. 7, 8 приведены зависимости разрешения R от массы M при температуре, равной 300 К, 1500 К, 5000 К, длине бесполевого участка 0,2 м, ускоряющем напряжении 100 В.

На рис. 9, 10 приведены зависимости разрешения R от массы M , посчитанные по ширине пика на половине высоты, при температуре, равной 300; 1500; 5000 К, длине бесполевого участка 0,2 м, ускоряющем напряжении 100 В.

Заключение

По результатам проведённого моделирования можно сделать вывод о сохранении влияния конструктивных параметров на разрешающую способность масс-спектрометра. Как и в классическом масс-рефлектроне, увеличение ускоряющего напряжения и длины бесполевого участка приводит к увеличению разрешающей способности нелинейного масс-рефлектрона. Сохранилось и влияние энергетического разброса ионов на разрешающую способность прибора. При температуре 300 К разрешающая способность нелинейного масс-рефлектрона примерно соответствует разрешающей способности классического масс-рефлектрона. При повышении температуры превосходство нелинейного масс-рефлектрона увеличивается. Так, с увеличением температуры до 5000 К превосходство в разрешающей способности достигает 10 раз. Нелинейный масс-рефлекtron позволяет разрешать массы до 1000 а.е.м. с разрешающей способностью более 10 даже для температур 5000 К, тогда как линейный масс-спектрометр при той же температуре имеет разрешающую

способность более 10 только для масс до 150 а.е.м.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о целесообразности применения нелинейного масс-рефлектрона в области высоких начальных энергетических разбросов и высоких значений анализируемых масс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Библиографический список

1. Каратаев, В.И. Новый принцип фокусировки ионных пакетов во времяпролётных масс-спектрометрах [Текст] / В.И. Каратаев, Б.А. Мамырин, Д.В. Шмикк // ЖТФ. – 1971. – Т.41. – Вып.7. – С. 1498 – 1501.
2. Новый безмагнитный времяпролётный масс-спектрометр с высокой разрешающей способностью [Текст] / В.И. Каратаев, Б.А. Мамырин, Д.В. Шмикк [и др.]// ЖТФ. – 1973. – Т.64. – Вып. 1. – С. 82 – 89.
3. Шмикк, Д.В. Отражатель масс-рефлектрона [Текст] / Д.В. Шмикк, Б.Н. Дубенский // ЖТФ. – 1984. – Т.58. – Вып.1. – С. 912 – 916.
4. Глащенко, В.П. Расширение энергетического диапазона фокусируемых ионов во времяпролётном масс-спектрометре [Текст] / В.П. Глащенко, Н.Д. Сёмкин //ЖТФ. – 1985. – Т55. – Вып.5. – С. 904 – 907.
5. Сёмкин, Н.Д. Регистрация пылевых и газовых частиц в лабораторных и космических условиях [Текст] / Н.Д. Сёмкин, К.Е. Воронов, Л.С. Новиков. – Самара, 2002. – С. 301-302.

MODELING OF MASS SPECTROMETERS USING LINEAR AND NONLINEAR ION MIRRORS

©2013 N. D. Syomkin, I. V. Piyakov, D. V. Rodin

Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov
(National Research University)

The paper presents basic relations for calculating the parameters of mass spectrometers using ion mirrors with linear and nonlinear distribution of the axial potential. The results of simulations of the two types of spectrometers are presented as well as the results of calculating the dependence of the instrument's resolution on the mass for various proportions of the field-free area length, the accelerating potential and the initial energy spread. Conclusions are made about the advantages of mass spectrometers using ion mirrors with nonlinear distribution of the axial potential on the basis of the data obtained.

Dust-impact mass spectrometer, time- of- flight mass spectrometer, mass analyzer, mass reflectron , non-linear ion mirror , linear ion mirror, ion energy spread compensation

Информация об авторах

Сёмкин Николай Данилович, доктор технических наук, профессор кафедры радиотехники и медицинских диагностических систем, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: semkin@mail.ru. Область научных интересов: масс-спектрометрия, космическое приборостроение.

Пияков Игорь Владимирович, кандидат технических наук, докторант, доцент кафедры конструирования и производства радиоэлектронных средств, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: pijakov@mail.ru. Область научных интересов: масс-спектрометрия, космическое приборостроение.

Родин Дмитрий Владимирович, аспирант кафедры радиотехники и медицинских диагностических систем, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: rodin.ssau@gmail.com. Область научных интересов: масс-спектрометрия, космическое приборостроение.

Syomkin Nikolay Danilovich, doctor of technical science, professor of the department of radio engineering and medical diagnostic systems, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: semkin@mail.ru. Area of research: mass spectrometry, development of space devices.

Piyakov Igor Vladimirovich, candidate of technical science, department of production and design of radio-electronic devices, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: pijakov@mail.ru. Area of research: mass spectrometry, development of space devices.

Rodin Dmitry Vladimirovich, postgraduate student, department of radio engineering and medical diagnostic systems, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: rodin.ssau@gmail.com. Area of research: mass spectrometry, development of space devices.