УДК 621.384 8

О потенциале краевого поля квадрупольного масс-спектрометра. Саченко В. Д., Усачева Т. В. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 21—25.

В работе дан метод нахождения аналитического выражения распределения потенциала краевого поля квадрупольного масс-спектрометра при приближенно заданном его значении на поверхности $\{z \in [\alpha, R]; x^2+y^2=a^2\}$ ($\alpha=0$, $\alpha=d$). Лит. — 4 назв.

В. Д. Саченко, Т. В. Усачева

О ПОТЕНЦИАЛЕ КРАЕВОГО ПОЛЯ КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Квадрупольный масс-спектрометр — прибор, предназначенный для определения молекулярного состава вещества. Принцип действия его основан на разделении ионов с различными удельными зарядами в суперпозиции постоянного и высокочастотного электрических полей.

Классическая теория квадрупольного масс-спектрометра, созданная в основном Паули [1], основывается на предположении о постоянстве потенциала поля в направлении, параллельном электродам анализатора. Поместим источник ионов в начало декартовой системы координат и направим ось z параллельно электродам прибора; тогда при указанном предположении функция

$$\varphi_0(t, x, y) = h(t)\frac{x^2-y^2}{a^2}$$

описывает распределение потенциала поля квадрупольного масс-спектрометра. Здесь a — радиус поля анализатора; $h(t) = U + V\cos\omega t$ — напряжение, поданное на электроды анализатора, причем U — постоянное, V — модуль переменного напряжения; ω — частота; t — время [1].

Поле с таким распределением потенциала называется гиперболическим. Траектории заряженных частиц в гиперболическом поле имеют следующие аналитические выражения:

$$(x(t),\ y(t),\ z(t)) = \left[\sum_{-\infty}^{+\infty} c_n e^{\mu t}\cos((2n+\beta)t),\ \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n e^{\mu t}\sin((2n+\beta)t),\ ct\right]. \quad (1)$$

Константы c_n, μ, β, c определяются через m, e, ω, U, V, a и начальные данные, где e — заряд частицы, m — ее масса; поэтому для того чтобы выяснить, присутствуют ли в исследуемом веществе ионы некоторой фиксированной массы m_0, необходимо разрешить следующую задачу: отыскать в допустимой области изменения параметров анализатора такой набор, чтобы μ в формулах (1) для этого m_0 оказался равным нулю. Тогда указанные ионы, если они есть в рассматриваемом веществе, будут иметь ограниченные траектории в плоскости $x0y$ и, не разрядившись на электродах прибора, попадут на приемник. В этом и заключается основной принцип, лежащий в основе расчета и выбора оптимальных параметров прибора.

Следует сказать, что данный метод не учитывает существующего фактически искажения гиперболического поля на входе и на выходе прибора и влияния этих краевых эффектов на пучок заряженных частиц. Однако краевые поля существенным образом влияют на характеристики квадрупольных масс-спектрометров [2; 3, с. 95], поэтому проблема оптимизации этих приборов связана с задачей аналитического исследования распределения потенциала в краевых областях и изучения влияния этих краевых полей на движение заряженных частиц.

В настоящей статье рассматривается вопрос о нахождении функции, описывающей потенциал краевого поля на входе квадрупольного масс-спектрометра.

I. Рассмотрим следующую краевую задачу:

$$\Delta\Phi = 0;$$

$$\left.\begin{aligned} &\Phi|_{z=0} = 0, && \Phi|_{x^2-y^2=a^2;\ z\geqslant d,\ x\geqslant y} = 1; \\ &\Phi|_{z>R} = \frac{x^2-y^2}{a^2}, && \Phi|_{x^2-y^2=a^2;\ z\geqslant d,\ x\leqslant y} = -1, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

где $R = a + d$ (d — расстояние от источника до входа в анализатор). Пусть $\Phi(x, y, z)$ — решение (1), тогда, обозначая через $F(x, y, z, t)$ функцию, задающую распределение потенциала краевого поля, имеем

$$F(t, x, y, z) = h(t) \cdot \Phi(x, y, z).$$

Однако вся трудность состоит в том, что $\Phi(x, y, z)$ не может быть найдена аналитически. Положим $f(x, y, z) = \Phi(x, y, z)$ при $x^2 + y^2 = a^2$, $z \in [0, R]$ и рассмотрим такую краевую задачу:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\Psi = 0; \\ &\Psi|_{z=0} = 0, \qquad \Psi|_{x=\pm y} = 0; \\ &\Psi|_{z=R} = \frac{x^2 - y^2}{a^2}, \quad \Psi|_{x^2+y^2=a^2;\ z\in[0, R]} = f(x, y, z); \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

функция $f(x, y, z)$ нам неизвестна. Ясно, что в области $\left\{z \in [0, R];\ x^2 + y^2 \in \in [0, a^2];\ \operatorname{arc\,tg} \frac{y}{x} \in \left[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}\right]\right\}$ $\Psi(x, y, z) = \Phi(x, y, z)$, поэтому мы будем искать решение задачи (3); последнее будет выражено через функцию $f(x, y, z)$ Для удобства перейдем к полярным координатам ρ, φ, z; тогда (3) примет следующий вид

$$\left.\begin{aligned} &\Delta_{\rho,\varphi,z}\Psi = 0; \\ &\Psi|_{(z=0)=S_5} = 0,\ \Psi|_{(\varphi=k\pi/4)=S_{j(k)}} = 0,\ k = 1, 3,\ j(1) = 4;\ j(3) = 3; \\ &\Psi|_{(z=R)=S_2} = \cos 2\varphi \frac{\rho^2}{a^2},\quad \Psi|_{(\rho^2=a^2;\ z\in[0, R])=S_1} = f(a, z, \varphi). \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

Функцию, удовлетворяющую задаче (3*а*), ищем в виде [4]

$$\Psi(\rho, z, \varphi) = \sum_{i=1}^{s} \int_{S_i} \Psi(S_i) \frac{\partial G}{\partial n_i} d\sigma_i,$$

где через $\Psi(S_i)$ при $i = 1, \ldots, s$ обозначены граничные условия на i-й поверхности; $\partial G/\partial n_i$ — производная от функции Грина [4] области $\left\{z \in [0, R],\ \rho^2 = a^2,\ \varphi \in \left[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}\right]\right\}$ по направлению внешней нормали к поверхности S_i. Поскольку в силу условий (3*а*) $\Psi(S_3) = \Psi(S_4) = \Psi(S_5) = 0$, то имеем

$$\Psi(\rho, z, \varphi) = \int_{S_1} \Psi(S_1) \frac{\partial G}{\partial n_1} d\sigma_1' + \int_{S_2} \Psi(S_2) \frac{\partial G}{\partial n_2} d\sigma_2. \tag{4}$$

В силу формулы (4) нам надо найти $G(\rho, \rho', \varphi, \varphi', z, z')$ — функцию Грина указанной выше области. Последняя определяется как сумма функций $\left[4\pi\left(\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos(\varphi + \varphi')\right)\right]^{-1/2}$ и $v(\rho, \rho', \varphi, \varphi', z, z')$ — решения следующей краевой задачи:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta v = 0; \\ &v\left|_{\left\{z\in[0, R],\ \rho^2=a^2,\ \varphi\in\left[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}\right]\right\};\ \left\{z=0,\ \rho\in[0, a],\ \varphi\in\left[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}\right]\right\}}\right. = \\ &= -\left(4\pi\left(\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos(\varphi + \varphi')\right)\right)^{-1/2}. \end{aligned}\right|$$

Опуская выкладки, дадим аналитический вид функции $G(\varphi, \varphi', \rho, \rho', z, z')$:

$$G(\varphi, \varphi', \rho, \rho', z, z') = \frac{8}{a^2} \sum_{m=2}^{\infty} \sin\left(2m\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)\right) \sin\left(2m\left(\varphi' - \frac{\pi}{4}\right)\right) \times$$

$$\times \sum_{S=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sh}(\lambda_s(R - z))}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)} \operatorname{sh}(\lambda_s z') J_{2m}(\lambda_s \rho) J_{2m}(\lambda_s \rho') [\lambda_s (J'_{2m}(\lambda_s a))^2]^{-1},$$

где $\lambda_s = \lambda_s^{(m)}$ — положительные корни функции Бесселя $J_{2m}(\lambda a)$. Отсюда с учетом [4], получаем

$$\Psi(\rho, \varphi, z) = \int_{S_1} [(G_\rho \cos\varphi - G_\varphi \sin\varphi)\cos\varphi + (G_\rho \sin\varphi + G_\varphi \cos\varphi)\sin\varphi] \times$$
$$\times \Psi(S_1)\, d\sigma_1 + \int_{S_2} G_z \Psi(S_2)\, d\sigma_2.$$

Вновь опуская исследование рядов, представляющих частные производные функции Грина по переменным ρ и φ, и не приводя проделанных преобразований, дадим аналитический вид функции $\Psi(\rho, \varphi, z)$:

$$\Psi(\rho, \varphi, z) = \int_{S_1} G_\rho \Psi(S_1)\, d\sigma_1 + \frac{8\pi}{a^4} \cos 2\varphi \sum_{S=1}^{\infty} \left(\int_0^a J_2(\lambda_s \rho) J_2(\lambda_s \rho') \rho'^3 \times \right.$$
$$\times \{\lambda_s [J_2'(\lambda_s a)]^2\}^{-1} d\rho\, [-\lambda_s \operatorname{sh}(\lambda_s z)/\operatorname{sh}(\lambda_s R)]. \qquad (5)$$

В области $\rho < 1$, $z < R$ приведенные выше ряды быстро сходятся, поэтому $\Psi(\rho, z, \varphi)$ может быть в этой области представлена в следующем виде:

$$\int_{S_1} G_\rho \Psi(S_1)\, d\sigma_1 + \frac{8\pi}{a^4} \cos 2\varphi \left(-\lambda_1 \frac{\operatorname{sh}(\lambda_1 z)}{\operatorname{sh}(\lambda_1 R)}\right) \int_0^a \frac{J_2(\lambda_1 \rho)}{\lambda_1 [J_2'(\lambda_1 a)]} J_2(\lambda_1 \rho') \rho'^3 d\rho.$$

Рассмотрим теперь $f(x, y, z) = f(\varphi, a, z)$ — неизвестное краевое условие. Исходя из необходимой симметрии функции $\Phi(\rho, \varphi, z)$ относительно плоскости $\varphi = \pi/2$, а также условий

$$\Phi\left(\rho, \frac{\pi}{4}, z\right) = \Phi\left(\rho, \frac{3\pi}{4}, z\right) = 0, \ \Phi\left(\frac{\pi}{2}, \rho, z\right) = -1, \ \Phi(\varphi, \rho, z) = \cos 2\varphi,$$

мы брали $f(\varphi, a, z)$ равной $\cos 2\varphi + (R - z)\zeta(\varphi)$, где $\zeta(\varphi) = \sin 4\varphi$, $\varphi \in \left[\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}\right]$; $-\sin\varphi$, $\varphi \in \left[\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{4}\right]$. (В дальнейшем это граничное условие будет уточнено с помощью численного решения задачи (1), нахождения значений $f(\varphi, a, z)$ и построения аппроксимирующей функции).

При взятой нами $f(\varphi, a, z)$ функция $F(t, x, y, z)$ имеет следующее аналитическое выражение:

$$F(t, \rho, \varphi, z) = h(t) \left\{ -\frac{8\pi}{a^4} \cos 2\varphi \sum_{S=1}^{\infty} A_s \frac{J_2(\lambda_s \rho)}{[J_2'(\lambda_s a)]^2} \frac{\operatorname{sh}(\lambda_s z)}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)} + \frac{8\pi}{a^2} \times \right.$$
$$\times \cos 2\varphi \sum_{S=1}^{\infty} \left(\frac{J_2(\lambda_s \rho)}{J_2'(\lambda_s a)} \operatorname{sh}(\lambda_s z) \right) \left[\int_0^R \frac{\operatorname{sh}(\lambda_s (R - z'))}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)} dz' \right] + \qquad (6)$$
$$+ \frac{32}{a^2} \sum_{k=1}^{\infty} \cos((8k+2)\varphi) \left(\frac{(4k+1) B_{k1}(\rho, z)}{(4k+3)(4k-1)} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} \cos((8k+6)\varphi) \times$$
$$\times (4k+3) B_{k2}(\rho, z)/[(4k+5)(4k+1)],$$

где

$$B_{k1} = \sum_{S=1}^{\infty} c_s(R, 0) \frac{\operatorname{sh}(\lambda_s z)}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)} \left(\frac{J_{8k+2}(\lambda_s \rho)}{J_{8k+2}'(\lambda_s a)} \right),$$

$$B_{k2} = \sum_{S=1}^{\infty} c_s(R, 0) \frac{\operatorname{sh}(\lambda_s z)\, J_{8k+6}(\lambda_s \rho)}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)\, J_{8k+6}'(\lambda_s a)};$$

$$c_s(R, \alpha) = \int_z^R \operatorname{sh}(\lambda_s (R - z'))(z' - R)\, dz', \ z' > z, \ z' \in [\alpha, R].$$

В силу симметрии поля, периодичности функций $\cos 2\varphi$ (с периодом π) и значений потенциалов на электродах прибора функция (6) дает распределение потенциала во всей области $\{z \in [0, R], \rho \in [0, a]\}$.

Заметим, что при $\rho < 1$, $z < R$ $F(t, \rho, \varphi, z)$ хорошо приближается функцией

$$h(t)\left\{-\frac{8\pi}{a^4}\cos 2\varphi A_1 \frac{J_2(\lambda_1\rho)}{[J_2'(\lambda_1 a)]^2}\frac{\operatorname{sh}(\lambda_1 z)}{\operatorname{sh}(\lambda_1 R)} + \frac{8\pi}{a}\cos 2\varphi\left(\frac{J_2(\lambda_1\rho)}{J_2'(\lambda_1 a)}\right)\times\right.$$

$$\times\frac{\operatorname{sh}(\lambda_1 z)}{\operatorname{sh}(\lambda_1 R)}\int_0^R \operatorname{sh}(\lambda_1(R-z))\,dz + \frac{320}{23a^2}\cos 10\varphi\int_0^R \operatorname{sh}(\lambda_1(R-z'))(z'-R)\,dz'\times$$

$$\left.\times\frac{\operatorname{sh}(\lambda_1 z)}{\operatorname{sh}(\lambda_1 R)}\frac{J_{10}(\lambda_1\rho)}{J_{10}'(\lambda_1 a)} + \frac{224}{65a^2}\cos 14\varphi\int_0^R \operatorname{sh}(\lambda_1(R-z'))(z'-R)\,dz'\,\frac{\operatorname{sh}(\lambda_1 z)\,J_{14}(\lambda_1\rho)}{\operatorname{sh}(\lambda_1 R)\,J_{14}'(\lambda_1 a)}\right\}.$$

II. Будем считать, что в квадрупольный масс-спектрометр введен дополнительный экран — цилиндр $\{x^2+y^2=a^2,\ z\in[0, d]\}$ с нулевым потенциалом, уменьшающим влияние краевого поля на траектории заряженных частиц. В этом случае потенциал краевого поля определяется как $F_э(t, x, y, z)\equiv h(t)\Phi_э(x, y, z)$, где $\Phi_э(x, y, z)$ удовлетворяет следующей краевой задаче:

$$\left.\begin{gathered}\Delta\Phi_э = 0;\\ \Phi_э\big|_{z=0}=0,\ \Phi_э\big|_{x^2-y^2=a^2;\ y\geqslant x}=-1,\ \Phi_э\big|_{x^2-y^2=a^2;\ y<x}=1;\\ \Phi_э\big|_{x^2+y^2=a^2;\ z\in[0,\ d]}=0,\ \Phi_э\big|_{z=R}=(x^2-y^2)/a^2.\end{gathered}\right\}$$

Последняя, как и задача (2), не имеет аналитического решения. Обозначим $\Phi_э(x, y, z)=f_э(x, y, z)$ при $x^2+y^2=a^2$; $z\in[d, R]$ и перейдем к задаче

$$\left.\begin{gathered}\Delta\Psi_э=0;\\ \Psi_э\big|_{z=0}=0,\ \Psi_э\big|_{x=\pm y}=0,\ \Psi_э\Big|_{\left(\substack{x^2+y^2=a^2\\ z\in[d,\ R]}\right)=\Omega^2}=f_э(x, y, z);\\ \Psi_э\big|_{(z=R)=\Omega_1}=\frac{x^2-y^2}{a^2},\quad \Psi_э\big|_{z\in[0,\ d];\ x^2+y^2=a^2}=0,\end{gathered}\right\}$$

имеющей решение $\Psi_э(x, y, z)$ при $\left\{x^2+y^2=a^2;\ z\in[0, R];\ \operatorname{arc\,tg}(y/x)\in\left[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}\right]\right\}$, совпадающее с $\Phi_э(x, y, z)$.

Вновь переходя к полярным координатам и пользуясь методом представления решения краевых задач через функцию Грина [4], опуская все выкладки, будем иметь

$$\Psi_э(\rho, \varphi, z)=\int_{\Omega_1} G_\rho\Psi(S_1)\,d\sigma_1+\frac{8\pi}{a^4}\cos 2\varphi\sum_{S=1}^{\infty}\left(\int_0^a\frac{J_2(\lambda_s\rho)\,J_2(\lambda_s\rho')}{\lambda_s\,[J_2'(\lambda_s a)]^2}\,\rho'^3 d\rho\right)\times$$

$$\times\left(-\lambda_s\frac{\operatorname{sh}(\lambda_s z)}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)}\right).$$

Из тех же соображений, беря в качестве граничного условия функцию $\cos 2\varphi+(R-z)\zeta(\varphi)$, получим

$$\Psi_э(\rho, z, \varphi)=-\frac{8\pi}{a^4}\cos 2\varphi\sum_{S=1}^{\infty}A_S\frac{J_2(\lambda_s\rho)}{[J_2'(\lambda_s a)]^2}\frac{\operatorname{sh}(\lambda_s z)}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)}+\frac{8\pi}{a^2}\cos 2\varphi\times$$

$$\times\sum_{S=1}^{\infty}\left(\frac{J_2(\lambda_s\rho)}{J_2'(\lambda_s a)}\right)\operatorname{sh}(\lambda_s z)\left[\int_d^R\frac{\operatorname{sh}(\lambda_s(R-z'))}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)}\,dz'\right]+\frac{32}{a^2}\sum_{k=1}^{\infty}\cos((8k+2)\varphi)\times$$

$$\times\frac{(4k+1)\,\tilde{B}_{k1}(\rho, z)}{(4k+3)(4k-1)}+\sum_{k=1}^{\infty}\cos((8k+6)\varphi)\left(\frac{(4k+3)\,\tilde{B}_{k2}(\rho, z)}{(4k+5)(4k+1)}\right),$$

где

$$\tilde{B}_{k1}=\sum_{S=1}^{\infty}C_s(R, d)\left(\frac{\operatorname{sh}(\lambda_s z)}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)}\right)\left(\frac{J_{8k+2}(\lambda_s\rho)}{J_{8k+2}'(\lambda_s a)}\right),$$

$$\tilde{B}_{k2}=\sum_{s=1}^{\infty} C_s(R,\ d)\frac{\operatorname{sh}(\lambda_s z)}{\operatorname{sh}(\lambda_s R)}\left(\frac{J_{8k+6}(\lambda_s \rho)}{J'_{8k+6}(\lambda_s a)}\right).$$

Как и выше, функция $h(t)\Psi_s(\rho,\ z,\ \varphi)$ дает распределение потенциала краевого поля во всей области $\{z\in[0,\ R];\ \rho\in[0,\ a]\}$.

Итак, в работе дан метод нахождения аналитического выражения распределения потенциала краевого поля квадрупольного масс-спектрометра при заданном значении этого потенциала на поверхности $\{z\in[\alpha,\ R],\ x^2+y^2=a^2\}$, $(\alpha=0,\ \alpha=d)$. Для последнего предложено приближенное аналитическое выражение. Рассмотрены варианты обычного квадрупольного масс-спектрометра и квадрупольного анализатора с дополнительным экраном. В обоих случаях даны аналитические выражения, приближенно описывающие потенциал в краевой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Paul W.* — Z. Physik, 1958, Bd 152, S. 143.
2. *Dawson P. H., Whetten N. R.* — Advan. Electron. Phys., 1969, v. 27, p. 59.
3. *Dawson P. H.* Quadrupole mass spectrometry and its application. Amsterdam—Oxford—New York, 1976.
4. *Владимиров В. С.* Уравнения математической физики. М., 1971.