

УДК 537.534.2 : 621.384.8

Методы расчета и оптимизации источников ионов статических масс-спектрометров. Л. Н. Галль — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 22—27.

Проведена общая постановка задачи оптимизации источников ионов на основе использования методов теории транспортировки пучков. Описан и обоснован критерий оптимальности источника ионов и предложены методы его расчета, позволяющие учитывать особенности процесса ионизации и параметры оптической системы источника. В качестве примера применения критерия проведено исследование системы вытягивания ионов источника с электронным ударом, и определены ее оптимальные параметры при использовании источника в масс-спектрометре типа МХ1320 в режиме низкой разрешающей способности. Лит. — 8 назв., ил. — 1, табл. — 1.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ОПТИМИЗАЦИИ ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ СТАТИЧЕСКИХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Общая постановка задачи

Источник ионов — основной элемент масс-спектрометра, в котором происходит образование ионов исследуемого вещества и формирование этих ионов в пучок, далее анализируемый по массам и энергиям анализатором масс-спектрометра, является и наиболее малоизученным его электронно-оптическим элементом. Это связано не только с причинами принципиального характера — сложностью и недостаточной изученностью физических процессов, происходящих в источнике ионов, и их неотделимостью от электронно-оптических свойств источника, но и в значительной мере — с неправильным, бесперспективным подходом к расчетам источника ионов. Действительно, для специалистов-оптиков разумной и достаточной является ситуация, при которой расчет источника ионов как электронно-оптического элемента заключается в расчете и исследовании траекторий ионов и нахождении условий их фокусировки. Из этих условий далее делаются заключения об оптических свойствах и оптимальности источника в целом [1, 2]. Эта ситуация, хорошо себя зарекомендовавшая при исследовании электронных линз и линзовых систем, в которых для определения кар-

динальных элементов достаточно рассчитать базовые параксиальные траектории [3], была автоматически перенесена и на расчеты источников ионов. Однако, поскольку в источниках не существует траекторий, которые можно было бы считать базовыми, исследователи источников ионов, как правило, проводили расчеты тех траекторий, которые казались им наиболее важными и информативными. С той же степенью обоснованности, т. е. исключительно волевым образом, при расчете траекторий задавались и начальные условия. Неудивительно, что и результаты таких исследований, в основном, отражают не свойства источника ионов в целом, а лишь индивидуальность автора исследования.

Выход из сложившейся ситуации был найден в применении к расчетам источников ионов общего подхода и методов более общей электронно-оптической теории — теории транспортировки пучков [4, 5], первоначально разработанной применительно к расчетам ускорителей заряженных частиц.

В теории транспортировки пучков рассматривается движение частиц в шестимерном фазовом пространстве — пространстве трех координат и трех импульсов. Состояние частицы, т. е. ее пространственное положение и ее вектор-импульс (кинетическая энергия) описывается точкой в этом пространстве, а динамика изменения состояния — траекторией. Фазовый объем всей совокупности частиц пучка в любой рассматриваемый момент времени называется эмиттансом пучка; фазовый объем всех возможных частиц, которые могут пройти через оптическую систему (линзу, анализатор), называется аксептансом этой оптической системы. Пересечение аксептанса системы с эмиттансом пучка позволяет определить пропускание (светосилу) рассматриваемой системы в рассматриваемом варианте.

По теореме Лиувилля, играющей в теории транспортировки пучков основополагающую роль, фазовый объем, занимаемый частицами пучка при его входе в оптическую систему, при движении пучка в этой системе измениться не может, а может лишь измениться форма его внешнего контура. Исходя из этого, задача расчета источника ионов становится физически и математически строгой, если теоретические и расчетные методы, разработанные в электронной оптике, применять не к избранным траекториям, а ко всему начальному эмиттансу образовавшихся в источнике ионов частиц. Физические процессы, происходящие в источнике ионов и определяющие образование стационарного масс-спектра, регистрируемого масс-спектрометром, как правило, можно описать функциями распределений образующихся ионов в шестимерном фазовом пространстве координат и импульсов, где границы изменения координат определяются границами области ионизации, а границы изменения импульсов — энергетикой процесса ионизации.

Во многих случаях совокупность физических процессов, предшествующих ионизации, оказывается состоящей из ряда независимых процессов, некоторые из которых могут быть описаны частными распределениями в пространстве с размерностью меньшей, чем шесть; выделение и математическое описание таких процессов значительно упрощает задачу. Задача также упрощается, если сам физический процесс ионизации локализован по двум координатам или даже по одной (например поверхностная ионизация, ионизация полем на одиночном острие), или же тип и конфигурация внешних полей допускает разделение переменных и раздельное рассмотрение независимого поведения пучка в двумерных или трехмерных сечениях шестимерного эмиттанса. Все перечисленные ситуации основаны на учете свойств самого процесса ионизации и упрощение расчетов в этих случаях не приводит к ухудшению точности результата.

Таким образом, физические процессы ионизации определяют область начального эмиттанса, включающего все ионы, образующиеся в источнике при ионизации. Электронно-оптическое рассмотрение источника состоит в разработке методов расчета преобразования формы контура начального эмиттанса ионов при движении пучка в источнике ионов под действием электростатических и магнитных полей с учетом распределений их начальной интенсивности по координатам эмиттанса, а оптимизация источников — в выборе таких электронно-оптических параметров системы электродов, при которых получаемый масс-спектр наиболее надежно соответствовал бы требованиям решаемой задачи.

Таким требованием, например, может являться наиболее полное соответствие масс-спектра составу ионов в области ионизации при максимальной интенсивности ионного тока.

В настоящее время начата реализация изложенного подхода к расчету и оптимизации источника ионов для некоторых ситуаций, допускающих сокращение размерности начального фазового объема до трех—четырёх [6, 7]. Успехи, достигнутые при этом, позволяют считать изложенный общий подход правильным и направлять дальнейшие усилия на разработку методов расчета и математического обеспечения для решения задачи в полном объеме.

Разработка критерия оптимальности

В соответствии с изложенной общей постановкой задачи, критерий оптимальности (целевая функция оптимизации) должен учитывать следующие факторы:

— объем и форму контура начального эмиттанса образовавшихся ионов, а также распределение интенсивности ионов в начальном эмиттансе в функции от его координат;

— электронно-оптическую систему источника ионов с варьируемыми параметрами, которыми являются число, форма, расположение электродов системы и потенциалы на них, с учетом ограничений на эти параметры;

— аксептанс масс-спектрометра (масс-анализатора и системы регистрации), рассчитываемый из требований к разрешающей способности масс-спектрометра в целом.

В смысле предложенного критерия оптимальным источником ионов для применения его в масс-спектрометре будет источник, электронно-оптическая система которого обеспечивает для заданного начального эмиттанса ионов в области ионизации формирование в плоскости выходной щели источника такого выходного эмиттанса, пересечение множества точек которого с множеством точек, определяющим аксептанс анализатора, соответствует максимальной из всех возможных интегральной интенсивности ионного тока на коллекторе масс-спектрометра.

Очевидно, что при оптимизации источника ионов по такой целевой функции должно производиться варьирование очень большого числа параметров, что затрудняет оптимизацию чисто численными методами. Однако, пользуясь теоремой Лиувилля, можно без нарушения точности решения упростить задачу, разделив ее на две независимые части.

В первой части решения оптимизации подлежит интенсивность ионного тока внутри заданного фазового объема, внешний контур которого достаточно произволен, в некотором сечении на выходе из области ионизации. Считая направление распространения пучка совпадающим с осью z , координату $z_{\text{онт}}$ сечения для этой оптимизации выбираем таким образом, чтобы, с одной стороны, в оптимизации участвовало минимальное число параметров, а с другой стороны, чтобы были учтены все особенности области ионизации. Для источников ионов с промежуточным кроссовером наилучшим для проведения этой оптимизации является эмиттанс пучка в промежуточном кроссовере, т. е. при $z_{\text{онт}}=z_{\text{кр}}$.

Во второй части решения выбором параметров ускоряюще-транспортующей ионно-оптической системы источника ионов внешний контур фазового объема, содержащего максимальную интенсивность ионного тока, трансформируют для обеспечения наилучшего (в пределе -- полного) пересечения с контуром аксептанса масс-спектрометра, задаваемого в плоскости выходной щели источника. Последнему условию можно удовлетворить, если в первой части задачи за величину фазового объема, в котором производится оптимизация интенсивности, взять фазовый объем аксептанса масс-спектрометра, который легко рассчитать исходя из ионно-оптической схемы, конструкции масс-анализатора и требований к разрешающей способности масс-спектрометра в целом. Аксептанс в плоскости выходной щели не зависит от массы иона и, в первом порядке, от энергии иона; энергии всех ионов на выходе из источника можно считать постоянной и равной $eU_{\text{уск}}$.

Таким образом, в плоскости выходной щели источника размерность пространства, в котором производится совмещение эмиттанса и аксептанса, снижа-

ется до четырех. В большинстве случаев движение ионов по x и y является независимым; при этом возможна раздельная оптимизация в каждом из двумерных сечений фазового объема $x\varphi_x$ и $y\varphi_y$.

Рассмотрим, как выглядит целевая функция оптимизации для какого-либо из двумерных сечений в этом последнем случае. Пусть $S_{\text{акс}}$ — аксептанс масс-спектрометра в плоскости выходной щели источника ионов, $U_{\text{уск}}$ — ускоряющее ионы напряжение, приложенное к источнику. Тогда площадь фазового контура пучка при $z=z_{\text{кр}}$, на которой подлежит оптимизации интенсивность ионного тока, легко определяется из соотношения

$$S_{\text{эм}} = S_{\text{акс}} \sqrt{\frac{U_{\text{уск}}}{U_{\text{эм}}}}, \quad (1)$$

где $S_{\text{эм}}$ — площадь эмиттанса в промежуточном кроссовере; $U_{\text{эм}}$ — средний потенциал области, занятый пучком в промежуточном кроссовере; как правило, $U_{\text{эм}} = U_{z=z_{\text{кр}}}$.

В соответствии с ранее сказанным, источник можно считать оптимальным, если интенсивность ионов I^+ на площади $S_{\text{эм}}$ будет максимальной из всех возможных:

$$I^+ = \oint I^+(a_{0i}, U_j, l_x, S) dS. \quad (2)$$

Найденная таким образом величина

$$I^+ = I^+(a_{0i}, U_j, l_x)$$

(где a_{0i} — параметры начального эмиттанса; U_j — напряжения на электродах источника ионов, влияющие на формирование промежуточного кроссовера; l_x — геометрические параметры этих электродов) является критерием оптимальности источника ионов.

Методы расчета критерия оптимальности

Для численного расчета критерия оптимальности в виде, описанном в предыдущем разделе, реализован на ЭВМ алгоритм, позволивший провести исследование и оптимизацию на ЭВМ источника ионов с поверхностной ионизацией и некоторых вариантов источника ионов с электронным ударом [6, 8]. Основные моменты расчета критерия состоят в следующем.

1. Область начального эмиттанса покрывается прямоугольной сеткой по всем фазовым координатам. Шаг сетки по каждой координате выбирается независимо и определяется лишь характером процесса ионизации и характерными размерами области ионизации. Каждая ячейка такой сетки с размерностью до шести далее называется «фазовой частицей», за начальные условия движения «фазовой частицы» при расчете ее траектории берутся координаты ее центра.

2. Из данных о физических процессах ионизации, задаваемых в виде распределений интенсивности вероятности ионизации по всем фазовым координатам в области ионизации, рассчитываются интенсивности ионного тока, относящиеся к каждой «фазовой частице»; при дальнейшей оптимизации они учитываются как «веса» фазовых частиц.

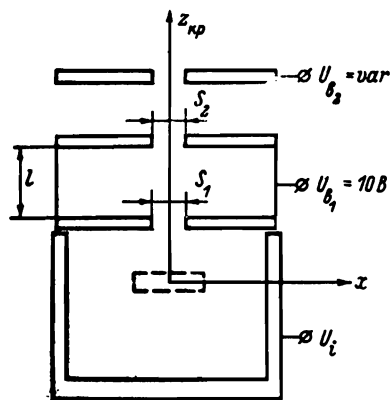
3. Определяются (рассчитываются, моделируются, задаются в аналитическом виде) поля, создаваемые электродами источника ионов и внешними системами, и рассчитываются траектории всех «фазовых частиц», из которых состоит начальный эмиттанс, независимо от их «веса».

4. Путем обработки траекторий «фазовых частиц» определяется положение промежуточного кроссовера и характеристики эмиттанса пучка при $z=z_{\text{кр}}$, а именно: площадь эмиттанса, форма его внешнего контура, двумерная гистограмма по числу частиц в фазовых ячейках эмиттанса и такая же гистограмма с учетом весов «фазовых частиц», а также средний потенциал в плоскости кроссовера $U_{\text{кр}}$.

5. Используя соотношение (1), определяют площадь $S_{эм}$, а далее с помощью какого-либо метода оптимизации выбирают на всей площади эмиттанса кроссовера $S_{кр}$ участок площади $S = S_{эм}$, ограниченный выпуклой кривой или ломаной линией таким образом, чтобы интенсивность тока «фазовых частиц» на этой площади была максимальной из всех возможных, и определяют величину этой интенсивности. Найденная величина является критерием оптимальности исследуемого источника ионов с заданной геометрией электродов ионно-оптической системы и при заданных потенциалах на этих электродах. В соответствии с изложенным, эта величина отражает оптимальность всех указанных параметров, а также и величин, характеризующих собственно процесс ионизации, в той же мере, в какой это имеет место в реальном источнике ионов. Оптимизация источника по какому-либо параметру или совокупности параметров из рассмотренных производится путем оптимизации критерия с помощью стандартных процедур оптимизации.

Пример расчета критерия

С помощью описанного критерия проводилось исследование оптимальности системы вытягивания ионов (см. рисунок), представляющей собой двухщелевой коллиматор, находящийся под небольшим отрицательным потенциалом по отношению к корпусу ионизационной камеры, в зависимости от размеров щелей, расстояния между щелями и величины потенциала. Результаты проведенного исследования приведены в таблице. Кроме указанных величин, определяющих ионно-оптические параметры системы вытягивания источника



ионно-оптические параметры системы вытягивания источника

Схема системы электродов в области ионизации источника ионов с электронным ударом и электродов системы вытягивания ионов.

$U_{в1}$ — напряжение на крышке ионизационной камеры; $U_{в2}$ — вытягивающее напряжение; l — расстояние между щелями коллиматора; S_1 , S_2 — ширина щелей коллиматора; $z_{кр}$ — положение плоскости кроссовера; U_i — потенциал ионизационной камеры; x — размер области ионизации.

ионов, в таблице приведены величины, характеризующие промежуточный кроссовер источника ионов: положение эмиттанса пучка в промежуточном кроссовере $z_{кр}$, потенциал плоскости кроссовера $U_{кр}$, величина интенсивности ионного тока I внутри выделенной площади.

Все расчеты проводились для идентичных условий в области ионизации и начальной энергии ионов 0.03 эВ и для постоянной величины акцептанса масс-анализатора $S_{акс} = 1.7$ мм·мрад, рассчитанной для масс-спектрометра МХ1320 в режиме низкой разрешающей способности. В таблице также помечены варианты

Зависимость интенсивности ионного тока от параметров вытягивающей системы

$$S_1 = 0.5; S_2 = 1.0 \text{ мм}; U_1 = -10; U_2 = -800 \text{ В}$$

l , мм	$z_{кр}$, мм	$U_{кр}$, В	I , отн. ед.	Тип источника
3.5	9.46	95	130	ЭИ-26
3.0	9.02	100	210	
2.5	8.72	108	162	
2.0	8.04	111	150	
1.5	7.54	113	148	
1.0	7.04	105	164	
0.5	6.34	72	294	ЭИ-20
0	5.70	39	215	
0	5.88	110	154	

вытягивающих систем, реализованные в известных источниках ионов: источнике ионов типа Нира, источниках ионов, применяемых в масс-спектрометрах, разработанных в НТО АН СССР, ИЭ-20 и ИЭ-26. Как видно из таблицы, система вытягивания источника ионов ИЭ-26 наиболее близка к оптимальной для масс-спектрометра МХ1320, однако путем изменения соотношения размеров в вытягивающем коллиматоре можно еще улучшить параметры этого источника ионов. Несмотря на простоту приведенного примера, следует отметить, что такое исследование невозможно провести традиционным методом расчета базовых траекторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Werner H. W.* — J. Phys. E (Sci Inst.), 1974, N 2, p. 115.
2. *Foks W.* — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1964, v. 3, N 3—4, p. 285.
3. *Кельман В. М., Явор С. Я.* Электронная оптика. М., 1974.
4. *Бенфорд А.* Транспортировка пучков заряженных частиц. М., 1969.
5. *Lichtenberg A. J.* Phase Space Dynamics of Particles. New York, 1969.
6. *Галль Л. Н.* — ЖТФ, 1977, т. 47, № 10, с. 2198.
7. *Галль Л. Н., Огородников А. К., Пятакин А. Н., Тихонов В. М.* — Научные приборы СЭВ, 1981, № 24, с. 12.
8. *Галль Л. Н., Огородников А. К., Пятакин А. Н., Соколов Б. Н., Тихонов В. М., Леднев В. А.* — Тез. III Всес. конфер. по масс-спектрометрии. Л., 1981, с. 242.