

УДК 517.9:621.384.8

К вопросу о получении приближения к распределению потенциала поля квадрупольного масс-спектрометра. Усачева Т.В., Ермаков М.С. // Научное приборостроение. Приборы и средства автоматизации для научных исследований. Л.: Наука, 1987, с. 33-39.

На основе метода Монте-Карло разработан способ получения распределения потенциала анализатора квадрупольного масс-спектрометра, зависящего от трех пространственных переменных. Исследована зависимость потенциала от геометрических параметров анализатора. Приведены графики функций, описывающих распределение потенциала для конкретных геометрий. Лит. - 6 назв., ил. - 4.

Т.В.Уоачева, М.С.Ермаков (НТО АН СССР)

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ПРИБЛИЖЕНИЯ К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ПОТЕНЦИАЛА ПОЛЯ
КВАДРУПОЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА

Одним из наиболее распространенных масс-спектрометров является квадрупольный. Небольшие габариты в сочетании с высоким быстродействием и возможностью работы в широком диапазоне масс позволяют применять этот прибор в разнообразных научных исследованиях. Наиболее важной задачей в области улучшения основных характеристик квадрупольного масс-спектрометра является повышение его чувствительности. Результаты большого числа экспериментальных работ показывают, что значительная часть ионов, проходящих анализатор, "погибает" в так называемых "краевых" областях $\Omega_1 = \{x^2 + y^2 \leq \bar{R}^2, 0 \leq z \leq R\}$, $\Omega_2 = \{x^2 + y^2 \leq \bar{R}^2, L - R \leq z \leq L\}$ краевые области, $\psi_0(t) = u + v \cos \omega t$ (рис.1). В указанных областях распределение потенциала вследствие конечной длины электродов прибора изменяется в направлении движения пучка

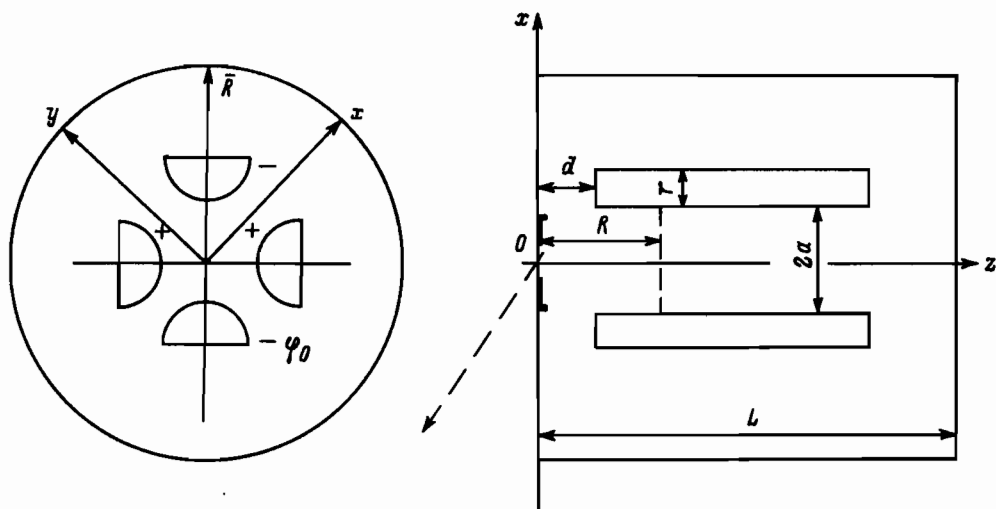


Рис.1. Расположение электродов анализатора в плоскостях xoy и xoz .

заряженных частиц и существенно отличается от распределения потенциала в средней зоне [1, 4]. Получение более близкого к реальному, чем принято в

работе [1], распределения потенциала поля анализатора позволило бы проводить более точное исследование поведения ионов и добиться меньших потерь в краевых областях, т.е. в конечном счете, повысить чувствительность квадрупольного масс-спектрометра. Следовательно, проблема улучшения одного из основных параметров прибора — чувствительности — включает в себя, как одну из составных, задачу нахождения распределения потенциала поля его анализатора.

В литературе предлагаются различные модели распределения потенциала [1 — 4], среди которых наиболее признанной является линейно-гиперболическая [4]. Следует отметить, что эти модели основаны не на решении краевой задачи:

$$\Delta \varphi = 0$$

при граничных условиях: $\varphi|_{z=L, z=0} = 0$, $\varphi|_{x^2+y^2=\bar{R}^2} = 0$,

$$\varphi|_{|x|+|y| \leq \sqrt{2}(r+a), \left(x \pm \frac{a+r}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(y \pm \frac{a+r}{\sqrt{2}}\right)^2 \leq r^2} = \lambda(t), \quad (I)$$

$$R \leq z \leq L-R$$

$$-\varphi|_{|x|+|y| \leq \sqrt{2}(r+a), \left(x \pm \frac{a+r}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(y \mp \frac{a+r}{\sqrt{2}}\right)^2 \leq r^2} = -\lambda(t),$$

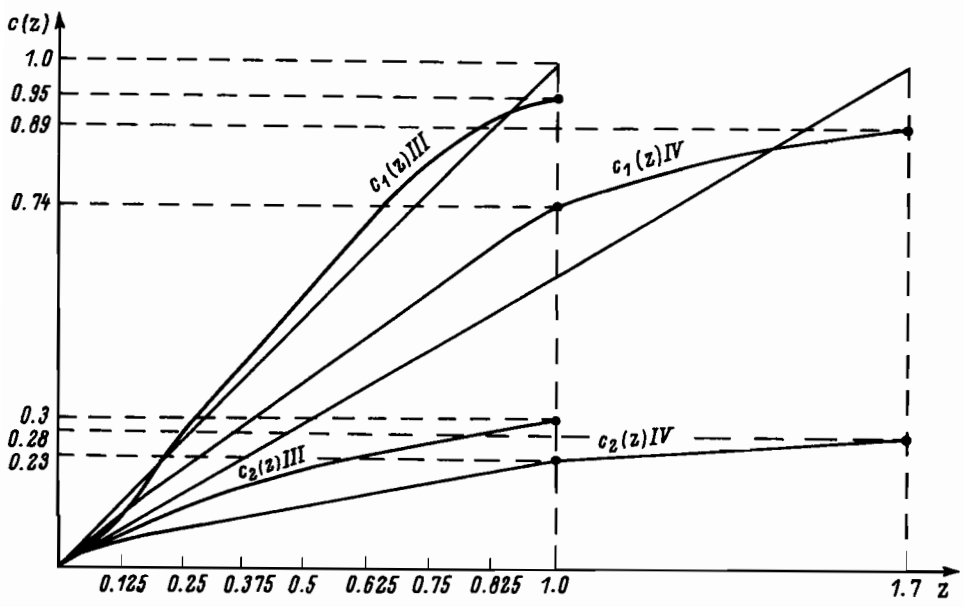
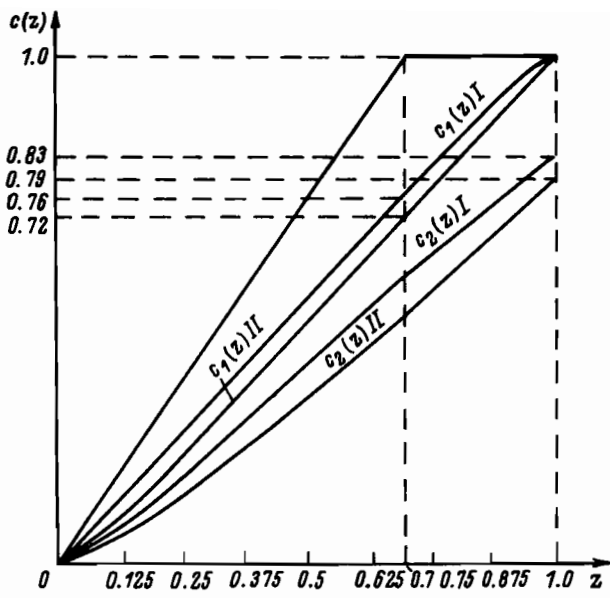
$$R \leq z \leq L-R,$$

где $\lambda(t) = u + v \cos \omega t$ (рис.1), дающей истинное распределение потенциала, а на различного рода общих физических соображениях. Это связано с тем обстоятельством, что аналитическое решение задачи (I) не известно, а численное ее решение как сеточными, так и интегральными методами в силу существенной трехмерности задачи является исключительно трудоемким и требует очень больших затрат машинного времени и объема памяти. Кроме того, даже если бы наборы числовых значений потенциала таким образом и можно было получить, то проведение с их помощью исследования зависимости распределения потенциала от параметров анализатора и тем более вычисление траекторий ионов в анализаторе было бы очень затруднительно.

В нашей работе предложен способ нахождения аппроксимации потенциала поля функциями вида $(u + v \cos \omega t)(c_1(z)xy + c_2(z)(x^3y + xy^3))$, основанный на применении к задаче (I) методов статистического моделирования [5, 6]. Способ не зависит от формы электродов, что позволяет в дальнейшем ставить задачу оптимизации прибора. Дан анализ зависимости распределения потенциала от геометрических параметров анализатора и приведена система дифференциальных уравнений, описывающая поведение заряженных частиц в анализаторе.

Расчет аппроксимации проводился для задачи (I) при $\lambda(t) \equiv 1$. Приближение искалось в окрестности оси z , где его получение представляет наибольший интерес, в таком виде: $c_1(z)xy + c_2(z)(x^3y + xy^3)$. Указанный вид функции естественно вытекает из симметричного расположения электродов анализатора.

Функции $c_1(z)$ и $c_2(z)$ получались в виде таблиц с помощью вычисления в нескольких фиксированных точках оси z частных производных потенциала φ_{xy} и φ_{x^3y} , дающих значения первых коэффициентов разложения в ряд Тейлора в этих точках искомого потенциала. Расчет указанных производных проводился методом "блуждания по сферам" (метод Монте-Карло [6]), с точностью порядка 0,3%. Приведем результаты расчетов и дадим их анализ. На рис.2 приведены графики функций $c_1(z)$ и



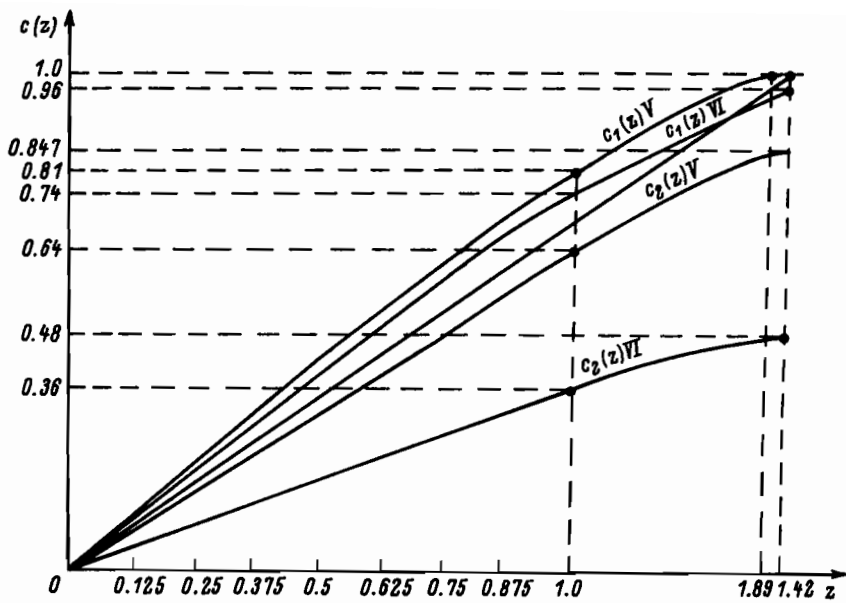


Рис.2. Графики функций $C_1(z)$, $C_2(z)$.

$C_2(z)$, дающие распределение потенциала в краевых областях вдоль оси x для геометрий: $r=0.6$, $a=0.6$, $d=0.3$ (график I); $r=1.0$, $a=0.6$, $d=0.3$ (график II), $r=0.8$, $a=1.0$, $d=0.3$ (график III); $r=0.8$, $a=1.0$, $d=1.0$ (график IV); $r=1.0$, $a=0.6$, $d=1.0$ (график V), $r=1.0$, $a=0.8$, $d=1.0$ (график VI). На рис.3 даны графики функций, описывающих распределение потенциала поля во всей

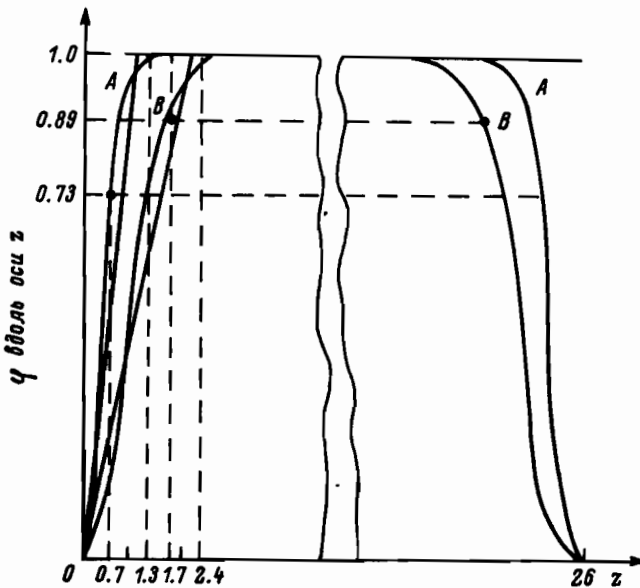


Рис.3. Распределение потенциала вдоль оси x . $X=Y=0, I$; масштаб по оси ординат - 100:1.

области анализатора для геометрий: $r=0.6$, $a=0.6$, $d=0.3$ (график А); $r=0.8$, $a=0.1$, $d=1.0$ (график В). Для удобства сравнения с приведенными на тех же рисунках графиками функций, описывающих распределение потенциала в линейно-гиперболической модели, функции I-IV и А, В умножены на $a^2/2$. Анализируя графики функций отметим, во-первых, что краевое поле на большее, чем принято в линейной модели расстояние входит в глубь анализатора. Дальнейшее рассмотрение полученных функций позволяет сделать следующие выводы. Распределение потенциала поля анализатора отличается от распределения, принятого в линейной модели, причем для некоторых геометрий довольно существенно (рис.3, В). При уменьшении межэлектродного расстояния a краевой потенциал нарастает быстрее и протяженность краевого поля уменьшается. К такому же эффекту приводит уменьшение параметра d - расстояния от источника ионов до начала электродов. Наконец, с уменьшением радиуса электродов r длина краевого поля увеличивается. Таковы качественные соотношения между параметрами анализатора и распределением потенциала. Предложенный нами способ аппроксимации потенциала дает возможность учитывать эти зависимости и количественно при расчетах анализатора. Действительно, знание фактического краевого искажения, соответствующего параметрам анализатора, помогает изменять их таким образом, чтобы протяженность краевого поля сокращалась. Последнее особенно важно при исследовании ионов тяжелых масел, находящихся, вследствие сравнительно небольших скоростей, в краевом поле длительное время и поэтому наиболее сильно им "расоиваемых".

Как уже было сказано, функции $c_1(z)$ и $c_2(z)$, задающие распределение потенциала анализатора вдоль оси z , получаются в виде таблиц (зависящих, очевидно, от фиксированной геометрии). Аппроксимируя для выбранной геометрии таблицы функций $c_1(z)$ и $c_2(z)$ кусочными полиномами $p_1(z)$ и $p_2(z)$, соответственно, можно, используя получаемое при этом приближение потенциала в аналитическом виде

$$(u + v \cos \omega t) [p_1(z)xy + p_2(z)(x^3y + xy^3)]$$

вычислить траектории ионов в анализаторе, решая систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dot{x} = -\frac{e}{m}(u + v \cos \omega t) [p_1(z)y + p_2(z)(3x^2y + y^3)] \\ \dot{y} = -\frac{e}{m}(u + v \cos \omega t) [p_1(z)x + p_2(z)(3xy^2 + x^3)] \\ \dot{z} = -\frac{e}{m}(u + v \cos \omega t) [\dot{p}_1(z)xy + \dot{p}_2(z)(x^3y + xy^3)]. \end{cases}$$

Пояним теперь метод расчета производных на примере φ_{xy} . Пусть $\zeta_0 = (a, a, z_0)$ - некоторая точка оси z . Использовалось представление $\varphi_{xy}(\zeta_0)$ в виде [5]:

$$\varphi_{xy}(\zeta_0) = \int_{S_{R_0}} T_{xy}(x, y, z, \zeta_0) \varphi(x, y, z) dS, \quad (2)$$

где S_{R_0} - шар с центром в точке ζ_0 , касающийся границы области блуждания, а $T(x, y, z, \zeta_0)$ - нормальная производная функции Грина для шара S_{R_0} . На

первом шаге блуждания по сферам моделировалась случайная величина на S_{R_0} с плотностью $c \cdot |T_{xy}(x, y, z, \eta_0)|$, где c - нормировочная константа. После этого процесс блуждания по сферам продолжался обычным образом [6]. Значение потенциала, получившегося в результате блуждания, умножали на $c \cdot \text{sig} n \times [T_{xy}(x, y, z, \eta_1)]$, где η_1 - координата точки блуждания на первой сфере. Среднее арифметическое чисел, получившихся после каждого из блужданий, давало оценку значения (2), а выборочная дисперсия - оценку погрешности. Аналогично вычислялись и другие производные. В качестве области блуждания на первом шаге выбиралась область, показанная на рис.4. Все дальнейшие блуждания происходили в области, представляющей одну из четвертей цилиндра A или A' , в зависимости от того, куда попала точка после первого шага. Плоским границам четверти цилиндра приписывалось нулевое значение потенциала.

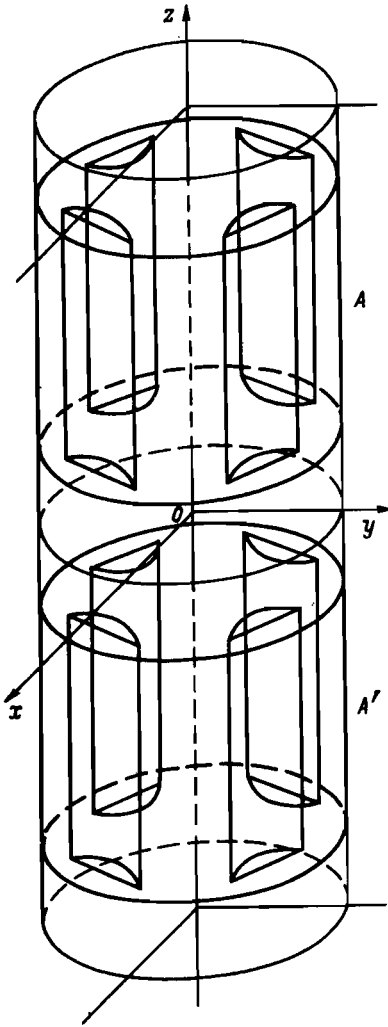


Рис.4. Первая область блуждания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paul W. / *Physik*, В1958, Bd. 152 (143)
2. Septier A. / *Advances in Electron. and Elect. Physics*, 1961, 14, 14, 1961.
3. Овсянникова А.П., Явор С.Я. Влияние краевых полей на aberrации квадрупольных линз // *ДТФ*, 1971, Т.41, № 5.
4. Dawson P.H., Whetten N.R. / *Advances in Electron. and Elect. Physics*, 1959, 27(59), 27 (59), 1959.
5. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М., 1966, - 724 с.
6. Ермаков С.М., Михайлов Г.А. Статистическое моделирование. М., 1982, - 296 с.

В.П.Андреев, Л.С.Рейфман, М.И.Хидекель (НТО АН СССР)

К ВОПРОСУ О ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ПРОТОЧНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

В последнее время получили широкое развитие новые физико-химические методы анализа, оказывающие минимальное воздействие на исследуемые объекты, в том числе и на такие лабильные, как биополимеры. Одним из таких методов является проточное фракционирование (ПФ) веществ в полях различной физической природы [1, 2]. Метод ПФ позволяет разделять вещества в широком диапазоне масс от 10^3 до 10^{16} а.е.м. [1].

Настоящая работа посвящена моделированию процесса ПФ в канале конечной ширины и анализу влияния различных способов ввода пробы в канал на характеристики разделения.

Рассматриваемая задача состоит в определении концентрации компонент пробы, которые переносятся по прямоугольному каналу ламинарным установившимся потоком растворителя и взаимодействуют с внешним полем, приложенным перпендикулярно потоку. Будем считать, что: концентрация пробы мала, стенки канала непроницаемы для макромолекул, можно пренебречь адсорбцией на стенках канала и свободной конвекцией.

Скорость пробы будет складываться из двух составляющих (рис.1): вдоль оси канала вместе с потоком растворителя - "u" и под действием внешних сил перпендикулярно оси канала - "v". Как показано в работе [3], профиль скорости растворителя в прямоугольном канале описывается следующим выражением

$$u(y, z) = u_{max} \frac{32}{\pi^3} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r}{(2r+1)^3} \left(1 - \frac{ch \frac{\pi(2r+1)}{2} \frac{z}{b}}{ch \frac{\pi(2r+1)}{2} \frac{ay}{b}} \right) \cos \frac{\pi(2r+1)}{2b} y. \quad (1)$$

В работе [4] предложена и обоснована следующая удобная аппроксимация выражения (1)

$$u(y, z) = u_{max} \left(1 - \frac{y^2}{b^2} \right) \left(1 - \frac{ch \sqrt{3} \frac{z}{b}}{ch \sqrt{3} \frac{ay}{b}} \right). \quad (2)$$