

УДК 517.9:621.384.8

О методе расчета влияния поля квадрупольного масс-анализатора на энергетическое распределение ионов пучка. Мальков А.С., Усачева Т.В. // Научное приборостроение. Физика аналитических приборов. - Л.: Наука, 1989.-С. 3-7.

Разработан метод расчета энергораспределения ионов пучка, прошедшего поле квадрупольного масс-анализатора. Метод использует линейную модель краевого поля. Расчет траекторий ионов проводится аналитико-численным методом, использующим точные значения производных высших порядков от координат частиц. Лит. - 2 назв.

И. ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А.С.Мальков, Т.В.Усачева (НТО АН СССР)

О МЕТОДЕ РАСЧЕТА ВЛИЯНИЯ ПОЛЯ КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-АНАЛИЗАТОРА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПУЧКА

Как известно, принцип действия квадрупольного масс-анализатора состоит в разделении ионов по массам в суперпозиции постоянного и высокочастотного электрических полей, причем подбор значений потенциалов на электродах производится на основе знания зон устойчивости уравнения Матье. Основные характеристики анализатора (пропускание, разрешение и чувствительность) на начальном этапе конструирования прибора, как правило, неизвестны и могут быть найдены только в результате численных экспериментов на ЭВМ. Нетрудно заметить, что при масс-анализе фактически используется различие в пространственных распределениях ионов разных масс после прохождения ими поля квадрупольного анализатора, причем определяется лишь интегральная характеристика указанных распределений (пропускание). Распределение ионов по скоростям никак не учитывается. В то же время есть основания полагать, что на основе анализа распределений ионов разных масс по скоростям и их средних характеристик (средней скорости и дисперсии по скоростям) можно существенно повысить разрешение анализатора без значительной потери в чувствительности. Кроме того, информация о зависимости вида распределения ионов по энергиям на выходе из анализатора от начального распределения ионов пучка в фазовом пространстве позволяет исследовать структуру пучка, выходящего из источника ионов. В силу отмеченных обстоятельств исследование энергораспределений ионов, прошедших поле анализатора, представляется весьма интересным и перспективным.

Целью настоящей статьи является описание метода расчета энергораспределения ионов в пучке, прошедшем квадрупольный масс-анализатор. Дадим математическую постановку задачи в общем виде. Пусть x, y, z - ортогональная система координат, причем ось z совпадает с осью анализатора. Распределение потенциала опишем следующим образом:

$$\varphi(\xi, x, y, z) = (a - 2q \cos(2\xi + \varphi))(x^2 - y^2) z r_0^{-2} a_0^{-1}, \quad x \in [0, a_0] \quad (\text{краевое поле}),$$

$$\varphi(\xi, x, y) = (a - 2q \cos(2\xi + \varphi))(x^2 - y^2) r_0^{-2}, \quad z \in [a_0, L] \quad (\text{гиперболическое поле}).$$

Здесь a и q - некоторые константы, зависящие от параметров анализатора; r_0 - радиус поля анализатора; $\xi = \frac{\omega t}{2}$ - безразмерная переменная, пропорциональная времени; ω - частота; φ - начальная фаза. Правомерность использования линейного приближения для потенциала краевого поля была подтверждена в работе [1]. Будем предполагать, что в любой момент времени t в сечении $z = 0$ распределение ионов с массой m и зарядом e в фазовом пространстве имеет вид $n_0 = n_0(x_0, y_0, V_{x_0}, V_{y_0}, V_{z_0})$. Задача состоит в нахождении распределения ионов по энергиям $n = n(W)$, а также характеристик этого распределения EW (математическое ожидание) и DW (дисперсия) после прохождения ионами поля анализатора. Описанная постановка задачи предполагает стационарность входного ионного потока. В общем случае, когда имеет место изменение диаграммы эмиттенсы пучка во времени в сечении $z = 0$, начальное распреде-

ление ионов n_0 зависит еще и от начальной фазы φ . При прохождении через анализатор пакета ионов начальная фаза фиксирована и является параметром, а n_0 уже зависит от x_0 . Следует заметить, что самостоятельный интерес представляет задача нахождения $n(W)$ в разных сечениях анализатора. Решение этой задачи дает возможность проследить динамику изменения энергораспределения ионов во времени.

Говоря о методе, отметим, что решение поставленной задачи аналитическими методами невозможно даже при самых простых начальных данных. В настоящей работе используются численно-аналитические методы. Весь процесс расчета можно условно разбить на три этапа: разыгрывание случайного вектора начальных координат и скоростей ионов; расчет траекторий ионов в поле масс-анализатора; вычисление энергораспределений ионов и его характеристик. Подробное описание процесса расчета начнем со второго этапа.

Расчет траекторий ионов в поле квадруполяного анализатора

В соответствии с принятой моделью поля движение частицы описывается двумя различными системами дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \ddot{x} = -(a - 2q \cos(2\xi + \varphi)) x z \\ \ddot{y} = (a - 2q \cos(2\xi + \varphi)) y z \\ \ddot{z} = -(a - 2q \cos(2\xi + \varphi)) \frac{x^2 - y^2}{2} \end{cases} \quad (1)$$

в краевой области при $x \in [0, a_0]$ и

$$\begin{cases} \ddot{x} = -(a - 2q \cos(2\xi + \varphi)) x \\ \ddot{y} = (a - 2q \cos(2\xi + \varphi)) y \\ \ddot{z} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

в гиперболической области при $x \in [a_0, L]$.

Решение нелинейной системы дифференциальных уравнений (1) в принципе можно было бы проводить с помощью любого стандартного численного метода шаг за шагом, однако ввиду большого числа осцилляций поля при движении иона для обеспечения требуемой точности расчета скорости необходимо брать мелкий шаг. Это сильно увеличивает время расчета одной траектории. Альтернативным методом расчета является представление решения системы рядом Тейлора на каждом достаточно малом интервале изменения ξ и пересчет координат и скоростей с интервала на интервал с помощью указанного ряда. Метод этот применяется крайне редко из-за быстро нарастающей трудоемкости и сложности процесса вычисления производных высших порядков, однако в нашем случае этого не происходит. Приводимая ниже система рекуррентных соотношений, выражающая производные какого-либо порядка от координат через ранее вычисленные производные, позволяет сравнительно легко реализовать его на ЭВМ. Введем обозначения для производных K -го порядка:

$$u_{1K} = x^{(K)}(\xi), \quad u_{2K} = y^{(K)}(\xi), \quad u_{3K} = z^{(K)}(\xi),$$

$$V_{1K} = (-xz)^{(K)}(\xi), \quad V_{2K} = (yz)^{(K)}(\xi), \quad V_{3K} = \left(\frac{y^2 - x^2}{2}\right)^{(K)}(\xi), \quad K = 0, \dots, n.$$

Тогда указанные рекуррентные соотношения будут иметь вид:

$$u_{iK} = \tilde{c} V_{i(K-2)} + \sum_{j=1}^{K-2} (-1)^{j+1} 2^j C_{K-2}^j P_j V_{i(K-j-2)}, \quad i = 1, 2, 3,$$

$$V_{i(K-1)} = (-1)^i \sum_{j=0}^{K-1} C_{K-1}^j u_{ij} u_{3(K-j-1)}, \quad i=1,2,$$

$$V_{3(K-1)} = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{K-1} C_{K-1}^j (u_{2j} u_{2(K-j-1)} - u_{1j} u_{1(K-j-1)}), \quad K=3, \dots, n,$$

где C_K^j - биномиальные коэффициенты;

$$r_j = \begin{cases} 1, & j \in (3+4K) \vee (4+4K) \\ 2, & j \in (1+4K) \vee (2+4K) \end{cases}$$

$$p_j = \begin{cases} 2q \cos(2\xi + \varphi), & j=2K \\ 2q \sin(2\xi + \varphi), & j=2K+1 \end{cases}$$

$$\tilde{c} = \alpha - 2q \cos(2\xi + \varphi)$$

Решение линейной системы уравнений (2) является линейной комбинацией двух базисных решений, которые могут быть получены с помощью численного интегрирования этой системы.

При движении в поле анализатора ион может сильно отклониться от оси, осесть на электроде и "выйти из игры". Чтобы учесть это при расчете, необходимо после каждого шага счета делать проверку:

$$(c_1 x_1 + c_2 x_2)^2 + (c_3 y_1 + c_4 y_2)^2 < r_0^2,$$

где c_1, c_2, c_3, c_4 - коэффициенты линейной комбинации базисных решений.

Для выполнения таких проверок необходимо хранить в памяти ЭВМ весь массив вычисленных координат точек базисных траекторий, причем в силу периодичности исходной системы достаточно знать координаты точек базисных траекторий, соответствующих лишь $\xi \in [0, \pi]$. Необходимые при расчете энергии поперечные скорости V_x и V_y находятся с помощью тех же линейных комбинаций базисных скоростей, хранящихся в памяти ЭВМ. Опишем кратко последовательные стадии расчета движения иона. Сперва по начальным данным частицы приближенно определяется время ее движения до границы краевого поля и гиперболического поля и производится расчет движения иона в течение этого времени. Затем определяются координаты и скорости частицы, а также фаза в момент прохождения частицей указанной границы. Потом проводится расчет движения иона в гиперболическом поле от $\xi=0$ до ξ_K , определяемого условием

$$\left| \left[\frac{2\xi_K + \varphi_0}{2\pi} \right] - \frac{2\xi_K + \varphi_0}{2\pi} \right| < \varepsilon,$$

где ε зависит от точности счета. Далее с момента ξ_K (с использованием свойств линейности и периодичности системы (2)) расчет производится циклически с использованием базисных траекторий. Длина цикла равна π . На последнем шаге цикла расчет ведется до $\xi_{rp} \ll \pi$ (ξ_{rp} соответствует концу гиперболического поля), после чего скорости, соответствующие ξ_{rp} , принимаются за конечные и используются при расчете энергии частицы.

Моделирование случайного вектора начальных фазовых координат ионов

Особенности моделирования начальных условий для ионов рассмотрим на примере моделирования фазовых координат ионов в сечении стационарного моноэнергетического ионного потока. Сразу отметим, что для вычисления искомого энергораспределения ионов и его характеристик необходимо знать плотность распределения указанного случай-

ного вектора в фазовом пространстве. В свою очередь, это условие накладывает ограничения как на объект моделирования, так и на способы моделирования. В данном случае при естественном предположении о независимости скоростей ионов от их координат плотность распределения случайного вектора $\rho(x, y, V_x, V_y, V_z, \varphi)$ оказывается равной

$$\rho(x, y, V_x, V_y, V_z, \varphi) = \rho_1(x, y) \rho_2(V_x, V_y, V_z) \rho_3(\varphi),$$

где $\rho_1(x, y)$ – плотность распределения ионов по сечению потока; $\rho_2(V_x, V_y, V_z)$ – плотность распределения ионов в пространстве скоростей; $\rho_3(\varphi)$ – плотность распределения ионов по начальной фазе на интервале $[0, 2\pi]$.

Будем считать, что распределение φ равномерное (с плотностью $\rho_3(\varphi) = 1/2\pi$), а распределение (x, y) – равномерное или нормальное. Кроме того, будем предполагать, что скорость любого иона представима в виде векторной суммы $\vec{V} = \vec{V}_n + \vec{V}_r$, где \vec{V}_r – тепловая скорость иона, а \vec{V}_n – вектор скорости, изотропный по направлению в некотором телесном угле (конусе, образующая которого составляет малый угол α с осью анализатора; $|\vec{V}_n| = (2Ee/m)^{1/2}$, где $E = \text{const}$ – начальная энергия ионов).

Моделирование распределения φ и (x, y) проводится стандартными методами. Моделирование \vec{V}_r сводится по существу к моделированию трехмерного случайного вектора с независимыми нормально распределенными компонентами (с нулевым математическим ожиданием и дисперсией, равной m/kT). Для моделирования \vec{V}_n применяется метод, изложенный в [2]. В соответствии с ним изотропный вектор $\vec{\omega} = \vec{V}_n / |\vec{V}_n| = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ моделируется по формулам

$$\omega_1 = 1 - 2\alpha_1, \quad \omega_2 = \sqrt{1 - \omega_1^2} \cos 2\pi\alpha_2, \quad \omega_3 = \sqrt{1 - \omega_1^2} \sin 2\pi\alpha_2, \quad \omega_1 > \cos\alpha.$$

где α_1, α_2 – равномерно распределенные на $[0, 1]$ случайные величины.

Таким образом, расчет вектора начальной скорости \vec{V} состоит в моделировании шестимерного случайного вектора с независимыми компонентами (три из которых распределены нормально и три – равномерно) и последующем преобразовании этого вектора в \vec{V} .

Расчет энергораспределения ионов и его характеристик на выходе квадрульного масс-анализатора

Из изложенного следует, что энергия иона, прошедшего анализатор, есть функция обобщенных параметров, являющихся по существу начальными условиями. Пусть \tilde{W} – случайная величина, соответствующая энергии W . Обозначим вектор обобщенных параметров через \vec{x}_0 . Тогда искомую функцию энергетического распределения $F(W)$, ее математическое ожидание $E\tilde{W}$ и дисперсию $D\tilde{W}$ можно записать в виде

$$F(W) = \frac{1}{2\Delta W} \int_{X_0} I_{\{\vec{x}_0 \in X_0: W - \Delta W < \tilde{W} < W + \Delta W\}}(\vec{x}_0) \rho(\vec{x}_0) d\vec{x}_0$$

$$E\tilde{W} = \int W(\vec{x}_0) \rho(\vec{x}_0) d\vec{x}_0$$

$$D\tilde{W} = \int_{X_0} W^2(\vec{x}_0) \rho(\vec{x}_0) d\vec{x}_0 - (E\tilde{W})^2,$$

где X_0 – вероятностное пространство; $I(\vec{x}_0)$ – индикатор множества; $\rho(\vec{x}_0)$ – плотность распределения девятимерного случайного вектора. (Отметим, что $X_0 = \Omega \times [0, 2\pi] \times (-\infty, \infty)^3 \times [0, 1]^3$, Ω – сечение пучка).

Энергораспределение ионов и его характеристики легко вычисляются на ЭВМ. Пусть $\vec{x}_0^{(K)}$ – K -я реализация случайного вектора, определенного в предыдущем раз-

деле. Предположим, что все ионы доходят до конца анализатора. Тогда имеет место формула

$$2\Delta W F(W) = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^n I(\bar{\xi}_0^{(k)}).$$

Аналогично вычисляются $E\tilde{W}$ и $D\tilde{W}$.

Как известно, при нормальной работе квадрупольного масс-анализатора часть ионов оседает на электродах и не доходит до конца анализатора. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчете. Обозначим через μ пропускание анализатора. Очевидно, $\mu = \frac{n_1}{n}$, где n - число изначально влетевших ионов, n_1 - число ионов, прошедших анализатор. Величина μ есть вероятностная мера множества $X'_0 \subset X_0$, такого и только такого, что ион с $\bar{x}_0 \in X'_0$ обязательно долетает до конца анализатора. Формула для расчета $2\Delta W F(W)$ теперь принимает следующий вид:

$$2\Delta W F(W) = \frac{\mu}{n_1} \sum_{k=0}^{n_1} I(\bar{\xi}_0^{(k)}),$$

где суммирование идет по тем k , для которых $\bar{\xi}_0^{(k)} \in X'_0$. Аналогично вычисляются и остальные интегралы. Отметим, что, используя изложенный метод, можно рассчитать величины $E\tilde{W}$ и $D\tilde{W}$, не зная $F(W)$, причем сразу во многих сечениях анализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jnt. Journal of Mass Spectrometry and 1-on Physics. 1975.- V. 17.
2. Ермаков С.М., Михайлов Г.А. Курс статистического моделирования. - М.: Наука, 1976. - 320 с.