

УДК 621.384.8

© Н. Д. Семкин, Д. В. Родин, И. В. Пияков, Р. А. Помельников

МЕТОД КОМПЕНСАЦИИ ВРЕМЕННОГО РАЗБРОСА ИОНОВ ВО ВРЕМЯПРОЛЕТНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ

Приведен метод расчета выталкивающего импульса, компенсирующего разброс времени возникновения ионов во времяпролетном масс-спектрометре. Рассмотрено применение метода к конструкции масс-спектрометра с двумя отражателями. Приведено моделирование разрешения прибора в осевом приближении для различных комбинаций ускоряющего и отражающего напряжений, выбора базовой массы, факторов, ухудшающих разрешение масс-спектрометра. Для каждой из комбинаций приведены результаты моделирования зависимостей, сделаны оценки влияния тех или иных факторов на разрешение прибора. На основе полученных результатов сделан вывод об оптимальном выборе исходных параметров расчета.

Кл. сл.: времяпролетный масс-спектрометр, динамический выталкивающий импульс, масс-анализатор, масс-рефлектор, линейное ионное зеркало, параболический отражатель, микрометеороид

ВВЕДЕНИЕ

Времяпролетные масс-спектрометры находят широкое применение не только в земных, но и в космических условиях. Достоинствами времяпролетных масс-спектрометров по сравнению с приборами других принципов действия являются малые габариты, высокая чувствительность и способность определять состав космических пылевых частиц, имеющих случайный характер взаимодействия с прибором.

Однако данному классу приборов также присущи такие недостатки, как зависимость разрешающей способности от дисперсии времени возникновения ионов, ширины зоны ионизации, а также энергетического разброса ионов. Минимизации влияния последних двух факторов посвящен ряд работ [1–5], в которых для решения данной

задачи используются нелинейные в пространстве электростатические поля.

Данная работа описывает метод решения задачи минимизации влияния первого из перечисленных факторов, ухудшающих разрешение во времяпролетных масс-спектрометрах, а именно метода расчета выталкивающего импульса, компенсирующего дисперсию времени возникновения ионов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Рассмотрим подход к задаче о фокусировании ионных пакетов во времяпролетном масс-спектрометре. Суть метода заключается в том, что для компенсации временного разброса ионов используется переменное во времени выталкивающее поле, обеспечивающее ионам такое ускорение, чтобы они пришли в приемник одновременно.

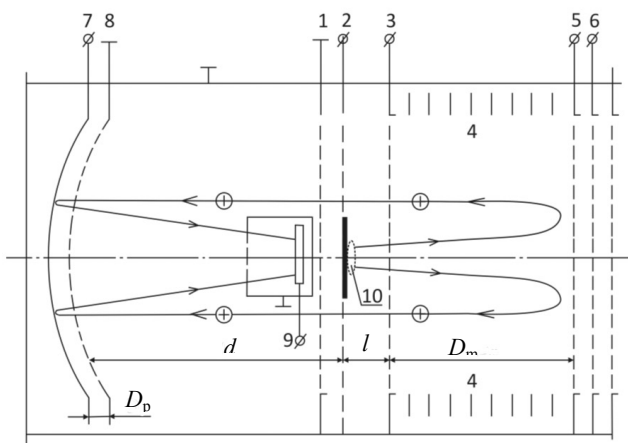


Рис. 1. Схема масс-спектрометра.

1 — сетка, ограничивающая бесполое пространство; 2 — сетка с мишенью; 3 — сетка, ограничивающая ускоряющий промежуток; 4 — линейное ионное зеркало; 5, 6 — сетки, ограничивающие линейное зеркало; 7-8 — параболический отражатель; 9 — приемник ионов; 10 — облако плазмы шириной dx ; l — ширина ускоряющего промежутка; D_m — глубина линейного ионного зеркала; d — длина бесполового участка; D_p — расстояние между электродами параболического отражателя

Рассмотрим конструкцию газопылеударного масс-спектрометра, описанную в [6]. Ион ускоряется в промежутке между сетками 2 и 3, отражается в линейном зеркале 4, пролетает в обратном направлении через бесполевого пространство между сетками 1 и 8 и, отразившись от параболического отражателя 7-8, попадает в приемник 9 (рис. 1). Испускание ионов может быть инициировано высокоскоростным ударом, электроискровым разрядом или импульсным лазером.

Запишем основные соотношения для времени пролета иона в приемнике и его скорости:

$$T = t_l + \frac{2V_l}{a_p} + \frac{d}{V_l} + \frac{2V_l}{a_m}; \quad (1)$$

$$T = \frac{2V_6}{a_p} + \frac{d}{V_6} + \frac{2V_6}{a_m}; \quad (2)$$

$$V_6 = \sqrt{\frac{2eU_0}{M_6}}, \quad (3)$$

где t_l — момент вылета иона из управляющего промежутка; V_l — скорость иона на выходе из управляющего промежутка; d — длина бесполевого участка; V_6 — скорость иона, появившегося в момент $t = 0$; M_6 — базовая масса; U_0 — напряжение в промежутке $x \in [0, 1]$ в момент $t = 0$ (задается заранее, причем $U_0 \leq U_p$, $U_0 \leq U_m$, где U_p — напряжение между электродами параболического отражателя; U_m — напряжение на электродах электростатического зеркала); a_p , a_m — ускорения в отражателе и зеркале соответственно, равные

$$a_p = \frac{eU_p}{M_6 D_p}; \quad a_m = \frac{eU_m}{M_6 D_m},$$

где D_p — расстояние между электродами параболического отражателя; D_m — глубина электростатического зеркала.

Из формулы (1) имеем:

$$V_l = -\frac{1}{4(a_p + a_m)} \times \left(\sqrt{-a_p a_m (2a_p a_m t_l T - a_p a_m t_l^2 + 8a_p d + 8a_m d)} + a_p a_m T - a_p a_m t_l \right). \quad (4)$$

При $t_l = 0$ формула (4) имеет вид $V_l = V_6$.

Переменное во времени ускорение $a(t)$ в интервале $[0, 1]$ будем записывать в виде кусочно-линейной аппроксимации по значениям a_k :

$$a(t) = \begin{cases} a_0 = \frac{eU_0}{M_6 l} & \text{для } t \leq 0; \\ a_{k-1} + \frac{a_k - a_{k-1}}{\Delta t} (t - (k-1)\Delta t) & \text{для } t \in [(k-1)\Delta t, k\Delta t], \end{cases} \quad (5)$$

где l — расстояние между сетками ускоряющего промежутка (рис. 1); Δt — шаг дискретизации, a_k — неизвестные величины, которые находятся исходя из условия восстановления расчетных скоростей $V_l(t_i)$ при вылете ионов в моменты $t_i = k\Delta t$. Таким образом, переписав (4), получим

$$V_{lk} = -\frac{1}{4(a_p + a_m)} \times \left\{ \left[-a_p a_m (2a_p a_m k \Delta t T - a_p a_m k^2 \Delta t^2 + 8a_p d + 8a_m d) \right]^{1/2} + a_p a_m T - a_p a_m k \Delta t \right\}. \quad (6)$$

С другой стороны, управляющая зависимость $a(t)$ должна обеспечить приход иона, стартовавшего в момент t (неизвестный заранее), к границе управляющего промежутка $x = l$ (сетка 3 на рис. 1) в момент времени $t_l = k\Delta t$. Следовательно, ускорение $a(t)$ находится из системы уравнений (в предположении, что при $x = 0$, $V_0 = 0$) вида

$$\begin{cases} V_{lk} = \int_t^{t_l} a(t) dt = \int_t^{k\Delta t} a(\tau) d\tau, \\ l = \int_t^{t_l} \int_t^\tau a(z) dz d\tau = \int_t^{k\Delta t} \int_t^\tau a(z) dz d\tau. \end{cases} \quad (7)$$

В этой системе две неизвестные величины — t и $a(t)$. Двойной интеграл в системе (7) можно представить в виде

$$\int_t^{t_l} d\tau \int_t^\tau a(z) dz = \int_t^{t_l} dz \int_z^{t_l} a(z) d\tau = \int_t^{t_l} (t_l - z) a(z) dz. \quad (8)$$

Неизвестные величины a_0, a_1, \dots, a_n , а соответственно и U_0, U_1, \dots, U_k находятся последовательно. Предположим, что найдены все значения a_0, a_1, \dots, a_{k-1} . Тогда уравнения (7) и (8) для определения a_k можно преобразовать следующим образом:

$$V_{lk} = \int_t^{k\Delta t} a(\tau) d\tau = \int_t^{(k-1)\Delta t} a(\tau) d\tau + \int_{(k-1)\Delta t}^{k\Delta t} a(\tau) d\tau, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} l &= \int_t^{k\Delta t} (k\Delta t - \tau) a(\tau) d\tau = \\ &= \int_t^{(k-1)\Delta t} (k\Delta t - \tau) a(\tau) d\tau + \\ &+ \int_{(k-1)\Delta t}^{k\Delta t} (k\Delta t - \tau) a(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (10)$$

Представим $a(t)$, $t \in [(k-1)\Delta t, k\Delta t]$ в следующем виде:

$$\begin{aligned} a(t) &= a_{k-1} + \frac{a_k - a_{k-1}}{\Delta t} (t - (k-1)\Delta t) = \\ &= a_{k-1} + \alpha_k (t - (k-1)\Delta t), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{где } \alpha_k = \frac{a_k - a_{k-1}}{\Delta t}.$$

Тогда из формулы (9) имеем

$$V_{lk} = \int_t^{(k-1)\Delta t} a(\tau) d\tau + a_{k-1}\Delta t + \frac{\alpha_k}{2}\Delta t^2,$$

отсюда получим новое выражение для α_k :

$$\alpha_k = 2 \frac{V_{lk} - a_{k-1}\Delta t - \int_t^{(k-1)\Delta t} a(\tau) d\tau}{\Delta t^2}. \quad (12)$$

Учитывая (11) и (12), получим окончательное выражение для a_k :

$$a_k = \frac{2V_{lk}}{\Delta t} - \frac{2}{\Delta t} \int_t^{(k-1)\Delta t} a(\tau) d\tau - a_{k-1}. \quad (13)$$

С учетом вышеприведенных преобразований запишем формулу (10) в следующем виде:

$$\begin{aligned} l &= \int_t^{(k-1)\Delta t} (k\Delta t - \tau) a(\tau) d\tau + \\ &+ \int_{(k-1)\Delta t}^{k\Delta t} (k\Delta t - \tau) [a_{k-1} + \alpha_k (\tau - (k-1)\Delta t)] d\tau = \\ &= \int_t^{(k-1)\Delta t} (k\Delta t - \tau) a(\tau) d\tau + \frac{a_{k-1}t^2}{2} + \frac{\alpha_k}{6}\Delta t^3. \end{aligned} \quad (14)$$

Сделав подстановку (12) в (14), получим

$$l = \int_t^{(k-1)\Delta t} (k\Delta t - \tau) a(\tau) d\tau -$$

$$-\frac{\Delta t}{3} \int_t^{(k-1)\Delta t} a(\tau) d\tau + \frac{V_{lk}\Delta t}{3} + \frac{a_{k-1}\Delta t^2}{6}.$$

После преобразований окончательно имеем

$$\begin{aligned} l &= \left(k - \frac{1}{3}\right)\Delta t \int_t^{(k-1)\Delta t} a(\tau) d\tau - \\ &- \int_t^{(k-1)\Delta t} \tau a(\tau) d\tau + \frac{V_{lk}\Delta t}{3} + \frac{a_{k-1}\Delta t^2}{6}. \end{aligned} \quad (15)$$

В уравнении (15) осталась одна неизвестная величина — время вылета t , т. к. все остальные параметры: V_{lk} , a_0, \dots, a_{k-1} , Δt , l — известны.

Непосредственная подстановка $a(t)$ из уравнения (5) в (15) приводит к уравнению третьей степени относительно неизвестной величины t . Методом решения данного уравнения может служить итерационный метод Ньютона—Рафсона, согласно которому корень уравнения (15) находится по алгоритму:

$$t_{i+1} = t_i - \frac{\varphi(t_i)}{\varphi'(t_i)}, \quad (16)$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$

В качестве начального приближения примем $t_n = t_{k-1} + \Delta t$, здесь t_{k-1} — корень уравнения (15), вычисленный на шаге определения величины a_{k-1} . Например, для нахождения a_1 начальное приближение равно:

$$t_n = t_0 + \Delta t, \quad (17)$$

$$\text{где } t_0 = \frac{V_0}{a_0}.$$

Выражения для функции $\varphi(t_i)$ и $\varphi'(t_i)$:

$$\begin{cases} \varphi(t) = \left(k - \frac{1}{3}\right)\Delta t \int_t^{(k-1)\Delta t} a(\tau) d\tau - \\ - \int_t^{(k-1)\Delta t} \tau a(\tau) d\tau + \frac{V_{lk}\Delta t}{3} + \frac{a_{k-1}\Delta t^2}{6} - l = 0, \\ \varphi'(t) = -\left(k - \frac{1}{3}\right)\Delta t a(t) + ta(t). \end{cases} \quad (18)$$

Подставляя вычисленный по методу Ньютона—Рафсона корень t в уравнение (13), получим величины a_k , а т. к. a_k однозначно связана с V_k , то считаем, что алгоритм синтеза управляющего поля завершен.

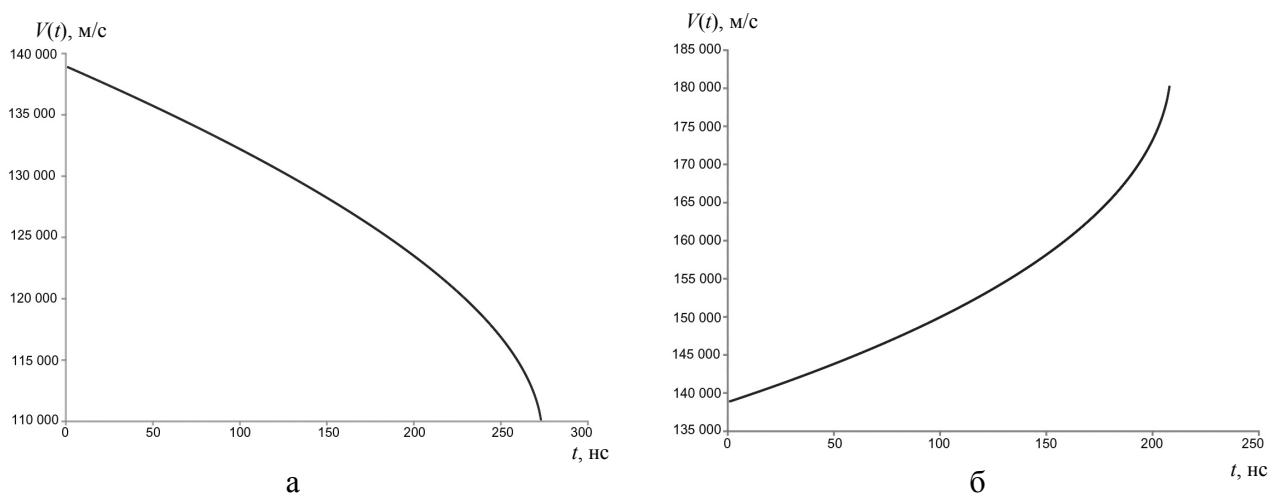


Рис. 2. Зависимость скорости иона на выходе из управляющего промежутка от времени вылета для спадающего напряжения (а) и нарастающего напряжения (б)

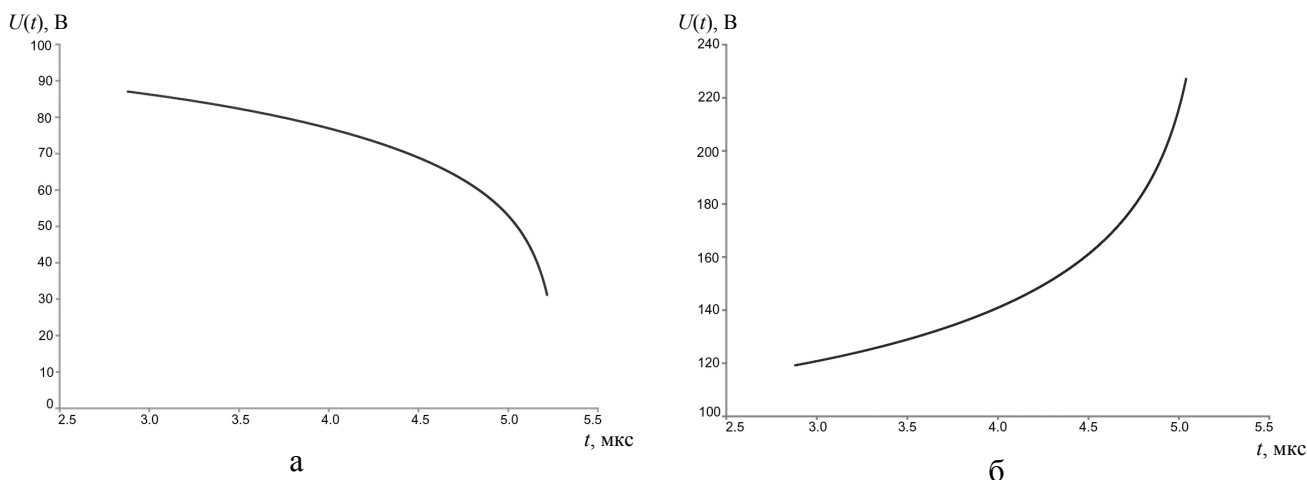


Рис. 3. Зависимость напряжения на управляющем промежутке от времени вылета (линейная фильтрация по двум соседним точкам) для спадающего напряжения (а) и нарастающего напряжения (б)

Проведем расчет для конструкции со следующими параметрами: $U_0 = 100$ В; $d = 0.49$, $l = 0.1$, $D_p = 0.005$, $D_m = 0.25$ м; $U_p = 145$, $U_m = 127$ В. Зададимся шагом решения 1 нс.

Сначала определяются значения t_0 и a_0 по заданному значению $V_6 = \left(\frac{2eU_0}{M_6}\right)^{\frac{1}{2}}$ из уравнений

$$\begin{aligned} V_6 = V_l(t_l = 0) &= -a_0 t_0; & l &= \frac{a_0}{2} t_0^2; \\ a_0 &= \frac{2l}{t_0^2}; & t_0 &= -\frac{V_6}{a_0}. \end{aligned} \tag{19}$$

Затем, согласно выражению (6), вычисляются значения V_{lk} , которые приведены на рис. 2. Необходимо заметить, что приведенное выражение для значений V_{lk} является одним из двух корней уравнения (1). Выбор того или иного корня определяется обращением данного решения в равенство $V_{lk} = V_6$ при $t_l = 0$.

После вычисления значений V_{lk} , согласно ранее записанным условиям, что в момент $t_l = \Delta t$ ион достигает границы $x = l$ с заданной скоростью $V(t_l = \Delta t)$, используя выражения (18) и (13), итеративно находят величины t_k и a_k . Полученные зависимости скорости вылета ионов, а также управляющего напряжения приведены на рис. 2 и 3.

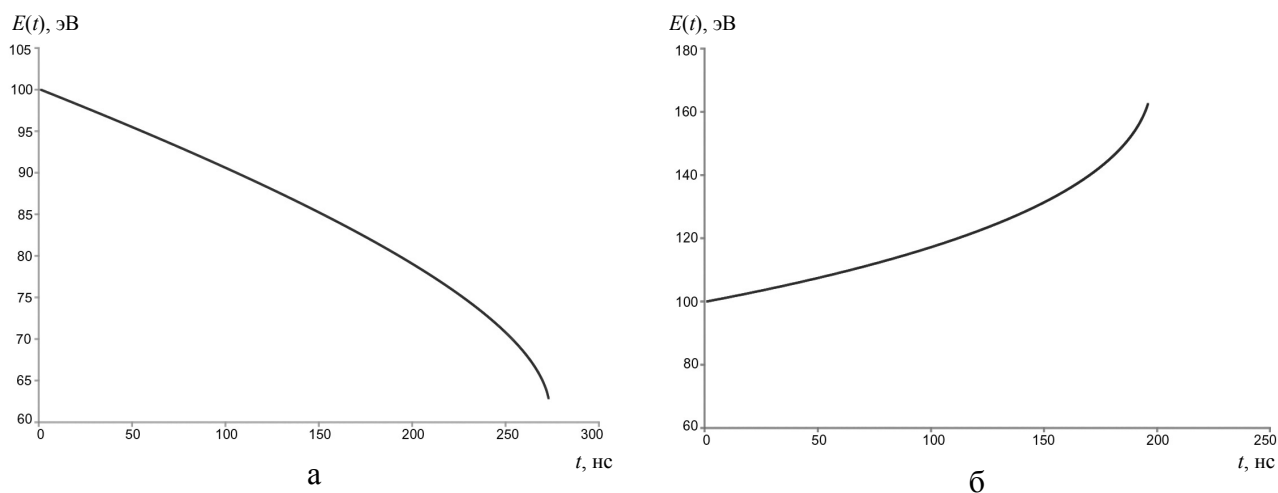


Рис. 4. Зависимость энергии иона от времени вылета для спадающего напряжения (а) и нарастающего напряжения (б)

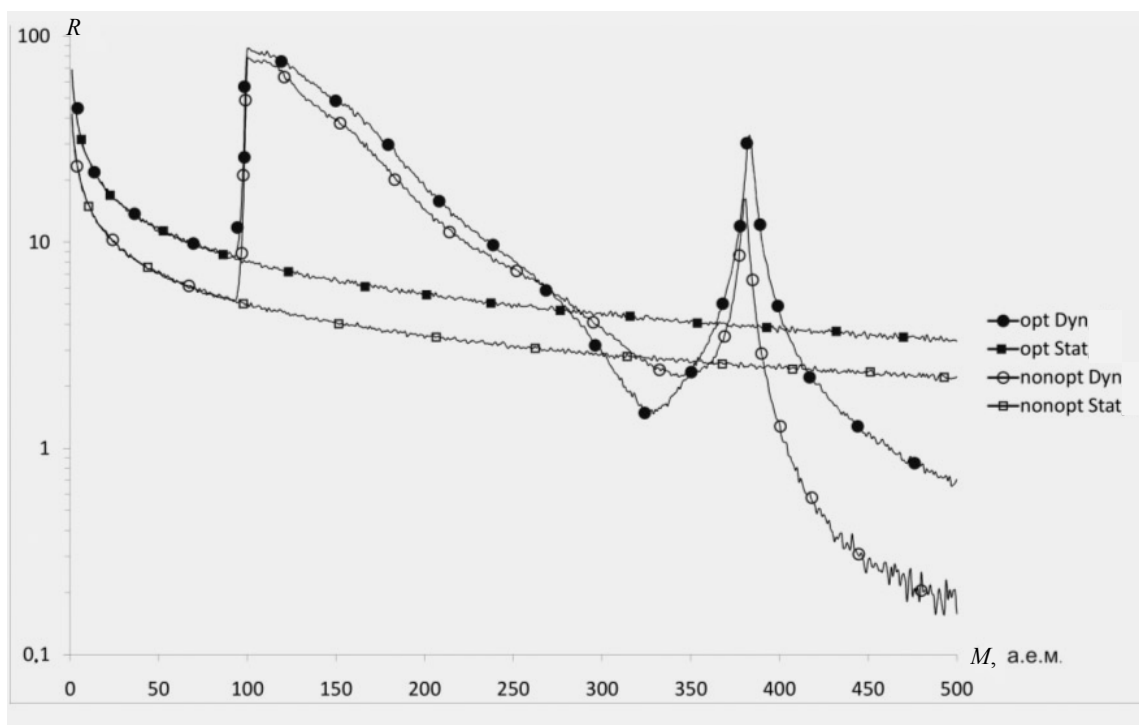


Рис. 5. Зависимость разрешения от массы, $M_0 = 100$ а.е.м.; $dt = 100$ нс, для оптимального и неоптимального случаев динамического ускорения (спадающего и нарастающего напряжений соответственно), а также соответствующих им постоянных выталкивающих импульсов

Представим также график зависимости энергии иона от времени вылета (рис. 4). Из приведенных рисунков можно сделать вывод об асимптотическом характере решения, что, очевидно, вытекает из отсутствия компенсации временного разброса

выше определенного максимального значения. Необходимо заметить, что при общей схожести решений для спадающего и нарастающего напряжений для второго случая энергия иона на выходе из управляющего промежутка может существенно

превышать базовую величину. Данное обстоятельство нужно иметь в виду при выборе глубины зеркала — при той же напряженности поля глубина зеркала должна быть больше. Зависимость разрешения от массы для первого и второго случаев приведена на рис. 5.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рассчитаем разрешение прибора как величину, отражающую количество массовых пиков, которые могут разместиться между массовыми пиками с приращением в 1 а.е.м. по уровню "две сигмы".

Для последующих расчетов разработана программа, генерирующая пакеты ионов с заданными разбросами по времени возникновения, координате и энергии. Величина пакетов выбиралась исходя из условий гладкости полученного максвелловского распределения по энергии и составила 10 000 шт. на каждую массу. Далее для M_i массы вычислялось среднее время пролета

$$T_{срi} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N T_j, \tag{20}$$

где T_j — время прихода j -го иона.

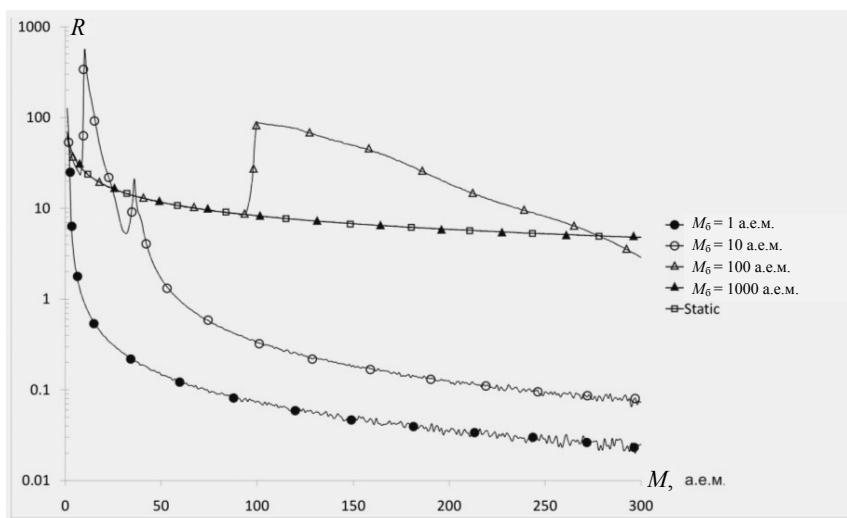


Рис. 6. Зависимость разрешения от массы, $M_6 = 1, 10, 100, 1000$ а.е.м.; $dt = 100$ нс; $dE = 0$; $dx = 0$

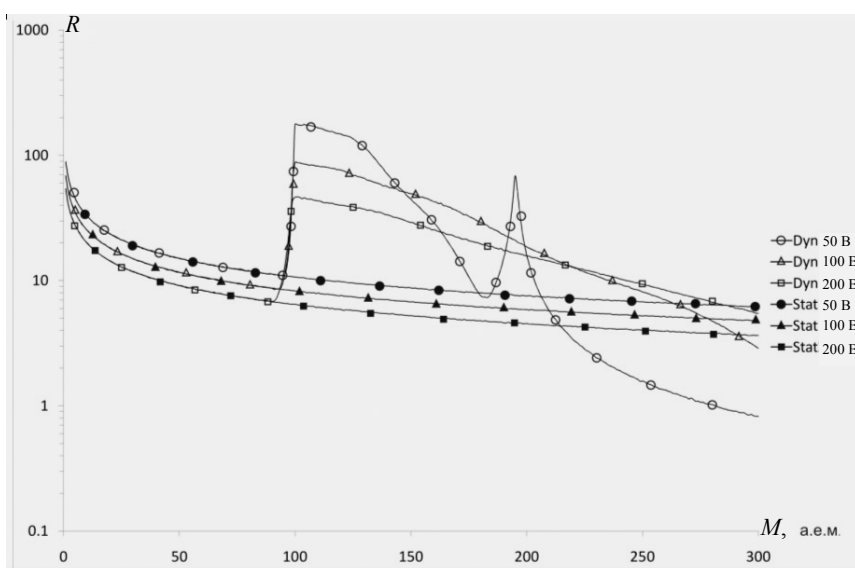


Рис. 7. Зависимость разрешения от массы. $M_6 = 100$ а.е.м.; $U_0 = 50, 100, 200$ В

Среднеквадратичное отклонение определялось согласно формуле

$$G_{T_i} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (T_j - T_{cp})^2}. \quad (21)$$

Разрешение по сигме:

$$R_{G_i} = \frac{T_{cpi+1} - T_{cpi}}{2G_{T_i}}, \quad (22)$$

где G_{T_i} — среднеквадратическое отклонение.

Зависимость разрешения прибора от массы для различных базовых масс приведена на рис. 6. Положение пика на данном рисунке соответствует расчетному. Интересной особенностью полученных зависимостей является немонотонность графиков с дополнительным паразитным пиком разрешения правее базовой массы на оси масс. Также

необходимо отметить тенденцию к снижению абсолютной величины разрешения на пике с одновременным расширением области повышенного относительно постоянного выталкивающего импульса разрешения с увеличением базовой массы.

Приведем зависимость разрешения прибора от массы для различных ускоряющих напряжений (рис. 7). Видно, что увеличение ускоряющего напряжения приводит к снижению абсолютного максимума разрешения при уширении диапазона масс, в котором динамический режим выталкивающего импульса превосходит случай с постоянным выталкивающим напряжением. Также необходимо отметить, что с увеличением напряжения паразитный пик разрешения смещается вправо по оси масс, однако наряду с этим провал в разрешении перед паразитным пиком также становится все большим, что сводит к минимуму возможность использования всего диапазона от базовой массы до паразитного пика.

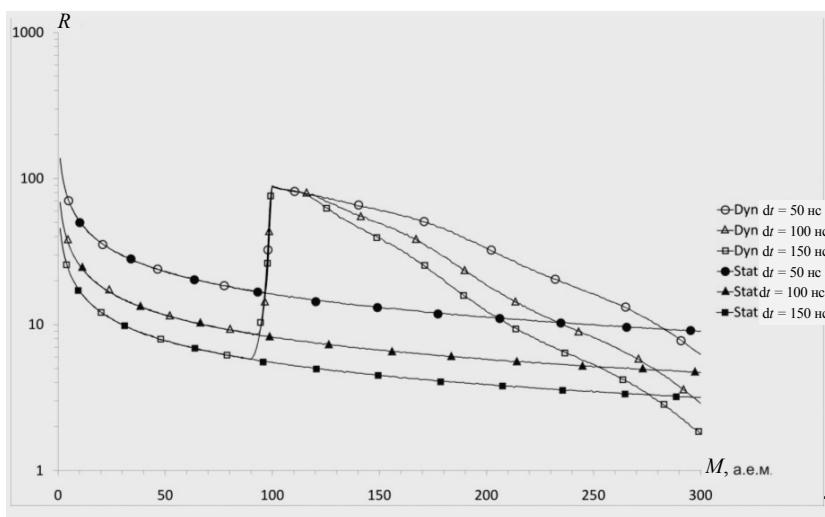


Рис. 8. Зависимость разрешения от массы.
 $M_0 = 100$ а.е.м.; $dt = 50, 100, 150$ нс

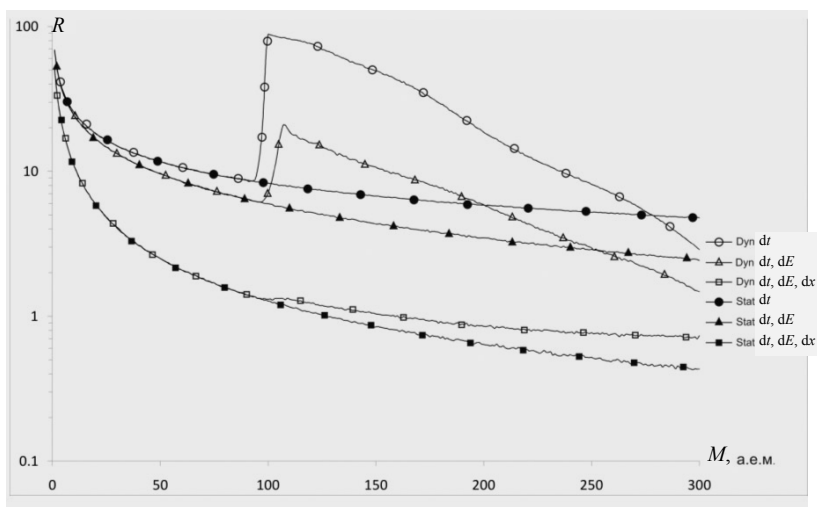


Рис. 9. Зависимость разрешения от массы.
 $M_0 = 100$ а.е.м.; $dt = 100$ нс; $dE = 0.3$ эВ; $dx = 0.1$ мм

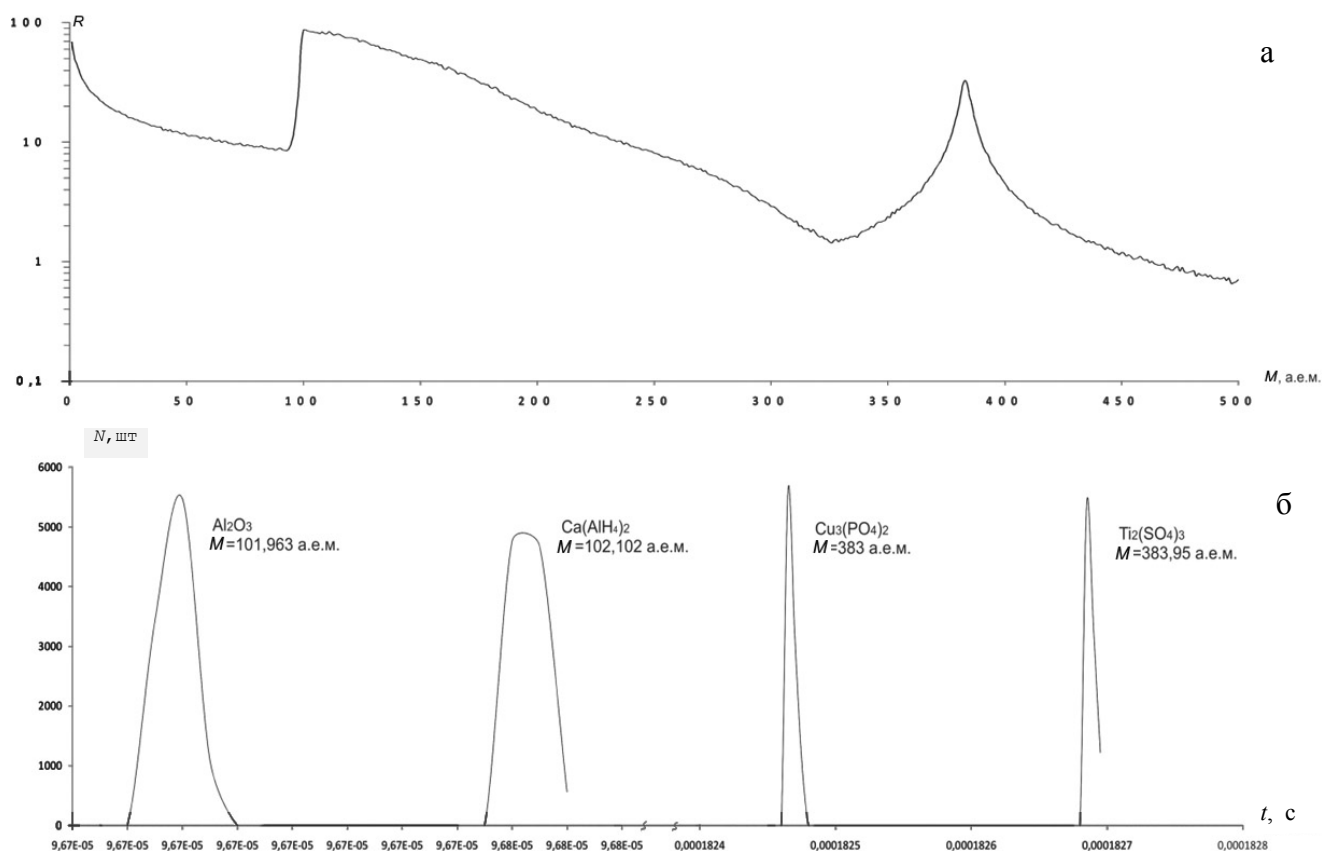


Рис. 10. Зависимость разрешения от массы (а) и спектр, полученный в результате моделирования (б)

Рассчитаем зависимость разрешения от массы для различных разбросов времени возникновения ионов (рис. 8). На данном графике отчетливо видно, что диапазон масс, для которых применим данный метод, не зависит от величины разброса времени возникновения ионов.

Зависимость разрешения прибора от массы для различных начальных условий приведена на рис. 9, из которого можно видеть, что приведенный метод превосходит известный случай с постоянным выталкивающим импульсом в довольно широком диапазоне масс. Также необходимо отметить, что при учете всех мешающих факторов (различное время возникновения ионов, разброс по координате, разброс по начальной энергии иона) превосходство предложенного метода сохраняется на большем диапазоне.

На рис. 10 представлен полученный в результате моделирования спектр в районе пиков разрешения, а также зависимость разрешения от массы. Видно, что предложенный метод позволяет разрешать массы с разницей менее 1 а.е.м., в то же время при использовании постоянного выталкивающего напряжения данные массы разрешить не удастся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод расчета изменяющегося во времени выталкивающего поля, компенсирующего дисперсию времен возникновения ионов. Приведены результаты моделирования работы масс-спектрометра для различных начальных условий. Описаны преимущества и недостатки, определены условия применимости рассмотренного метода.

Описанный метод позволяет увеличить разрешение прибора на базовой массе:

- с учетом разброса только по времени возникновения ионов в 10 раз;
- с учетом разброса по времени возникновения и по энергии ионов в 4 раза;
- с учетом разброса по времени возникновения, по энергии и по координате ионов в 1.5 раза.

К достоинствам метода также можно отнести слабую зависимость диапазона применимости от параметров плазмы. Так, увеличение энергетического и временного разбросов ионов приводит к небольшому уменьшению диапазона применимости. А увеличение разброса по координате, напротив, увеличивает диапазон применимости ме-

тогда. Также следует заметить, что, задавшись диапазоном масс, можно соответствующим образом подобрать базовую массу и величину выталкивающего напряжения для обеспечения совпадения диапазона масс с рабочим диапазоном предлагаемого метода.

времяпролетный масс-спектрометр с высокой разрешающей способностью // ЖТФ. 1973. Т. 64, № 1. С. 82–89.

5. Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Шмикк Д.В. Новый принцип фокусировки ионных пакетов во времяпролетных масс-спектрометрах // ЖТФ. 1971. Т. 41, № 7. С. 1498–1501.
6. Патент РФ № 2231860, 27.06.2004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глащенко В.П., Семкин Н.Д., Сысоев А.А., и др. Расширение энергетического диапазона фокусируемых ионов во времяпролетном масс-спектрометре // ЖТФ. 1985. Т. 55, № 5. С. 904–907.
2. Глащенко В.П., Семкин Н.Д., Сысоев А.А. Пространственно-временная фокусировка ионов, выталкиваемых из протяженной области ионизации // ЖТФ. 1987. Т. 57, № 5. С. 1142–1145.
3. Шмикк Д.В., Дубенский Б.Н. Отражатель масс-рефлектрона // ЖТФ. 1984. Т. 54, № 5. С. 912–916.
4. Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмикк Д.В., Загулин В.А. Масс-рефлектрон. Новый безмагнитный

Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет), г. Самара

Контакты: Родин Дмитрий Владимирович,
rodin.ssau@gmail.com

Материал поступил в редакцию 1.08.2012

METHOD OF IONS TEMPORARY DISPERSION COMPENSATION IN TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETER

N. D. Semkin, D. V. Rodin, I. V. Piyakov, R. A. Pomelnikov

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

The method of calculating the extrusive impulse, compensating temporary dispersion of the ions occurrence in the TOF mass spectrometer is given. The application of the method to the design of a mass spectrometer with two reflectors is described. Resolution simulation of the device in an axial approximation for various combinations of accelerating, reflecting potentials, the choice of the base weight, factors, decreasing the resolution of the mass spectrometer are given. For each of the combinations the results of dependencies modeling are given, the influence estimations of various factors on the resolution of the device are carried out. On the ground of the obtained results the conclusion about the optimal choice of the initial parameters of the calculation was made.

Keywords: time of flight mass spectrometer, dynamic extrusive impulse, mass analyzer, mass-reflectron, linear ion mirror, parabolic reflector, micrometeoroid