

Компенсация большого энергетического разброса ионов многоззорными сеточными отражателями времяпролетных масс-спектрометров

© И.И. Пилюгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: i.pilyugin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 26 декабря 2014 г. В окончательной редакции 22 июня 2015 г.)

Рассмотрена задача компенсации начального энергетического разброса ионов многоззорным отражателем времяпролетного масс-спектрометра с сетками. Показано, что математически задача сводится к исследованию свойств катастроф A_n при дополнительных условиях положительности геометрических зазоров отражателя. Рассмотрены примеры конструирования отражателей, отвечающих катастрофам A_2 и A_3 . Показано преимущество трехззорного отражателя перед двухззорным при компенсации большого энергетического разброса ионов при одном и том же значении разрешающей способности прибора. Применение трехззорного отражателя повышает чувствительность времяпролетного масс-спектрометра. Получено экспериментальное подтверждение результатов расчетов.

Введение

Настоящая работа проводилась с целью определения параметров конструкции отражателя времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС), способного компенсировать большие начальные энергетические разбросы анализируемых ионов. Под параметрами понимаются геометрические размеры зазоров прибора между сетками и потенциалы ВПМС на сетках.

Традиционный ВПМС представляет собой ионно-оптическую систему, состоящую из источника ионов S , дрейфового промежутка L , отражателя и детектора D , представленную на рис. 1. Ионы выталкиваются из источника, последовательно проходят дрейфовый промежуток и отражатель и регистрируются детектором.

Разрешающая способность такого прибора по определению равна

$$R = \frac{T}{2\Delta T}, \quad (1)$$

где T — время пролета иона в приборе, а ΔT — разброс времени прилета ионов на детектор или, как обычно упоминается в литературе, длительность пакета ионов одной массы во входной плоскости детектора. ΔT можно представить как сложную функцию от $\Delta T_{i,k}$, общий вид которой

$$\Delta T = \sum_{i=1}^N \Delta T_i + \sqrt{\sum_{k=1}^M (\Delta T_k)^2}, \quad (2)$$

где $\Delta T_i, \Delta T_k$ — разброс времени прилета ионов на детектор, вызванный различными абберационными факторами [1,2]. Из (1) и (2) можно представить R как функцию от $R_j = T/2\Delta T_j$, где R_j — разрешающая способность по j -ой абберации.

Разброс ионов по энергиям образуется при выталкивании ионов из источника в область дрейфа. Для обычно

применяемых источников ионов характерен энергоразброс k [3] от $k \sim 1.02$ [4] до $k \sim 2.0$ [5], который зависит от конструкции прибора, где

$$k = \frac{U_{\max}}{U_{\min}}, \quad (3)$$

qU_{\max} и qU_{\min} — максимальная и минимальная начальные энергии ионов на выходе из источника соответственно, q — заряд иона, а U — его потенциал. Чем меньше k , тем большую разрешающую способность R можно получить в приборе.

В некоторых случаях добиться малых k оказывается затруднительно. В частности, при ортогональном вводе ионов [6], чем больший начальный объем занимают ионы в источнике, тем выше оказывается чувствительность прибора, при этом начальный энергетический разброс ионов увеличивается, что приводит к уменьшению разрешающей способности прибора. Следовательно, возникает необходимость в решении задачи компенсации большого начального энергоразброса ионов при сохранении высокой разрешающей способности.

Для компенсации энергоразброса применяются отражатели ионов. Отражатель ионов был изобретен

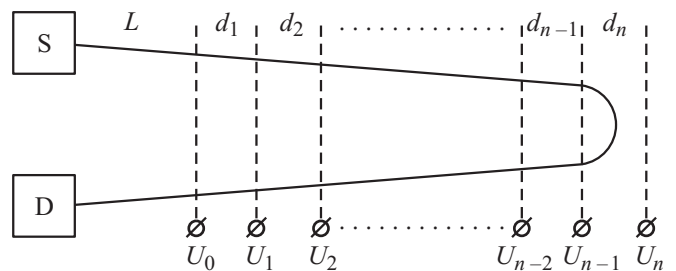


Рис. 1. Схема времяпролетного масс-спектрометра с сеточным отражателем, содержащим n зазоров, где S — источник ионов, D — детектор ионов.

Б.А. Мамыриным [7] в 1966 г. Он представляет собой систему из двух плоскопараллельных зазоров, образуемых тремя сеточными электродами, к двум из которых приложены потенциалы, а третий электрод заземлен. Принцип действия отражателя основан на так называемой фокусировке ионов второго порядка. Для ее реализации необходимо определить такие параметры отражателя, как длина дрейфа, ширины зазоров, а также потенциалы на сетках, при которых первая и вторая производные по энергии от функции времени пролета (ФВП) ионов равны нулю в одной и той же точке, называемой критической.

Как уже отмечено, разрешающая способность ВПМС R является сложной функцией от аберраций [1,2]. Под разрешающей способностью отражателя понимается рассчитываемое значение $R_{ref} = T_{ref}/2\Delta T_{ref}$, где T_{ref} — среднее время пролета иона в отражателе и дрейфе, а ΔT_{ref} — разброс времени пролета иона в отражателе и дрейфе. Эксперимент [8] показывает, что для отражателя Мамырина приемлемым значениям разрешающей способности отражателя ($R_{ref} \geq 5000$) соответствуют значения $k \leq 1.2$.

В работах [9,10] были теоретически рассмотрены различные распределения электрических полей, обеспечивающих идеальную компенсацию энергетического разброса ионов (т.е. $k = +\infty$). Однако реализация таких распределений в настоящее время технически невозможна, поскольку требует создания специфических пространственно нелинейных полей. Поэтому применяются различные приближения требуемых распределений линейными полями в отражателе с сетками. Эти приближения основаны на процедуре временной фокусировки ионов различных порядков [7,11], обеспечивающих конечные k . Разработанные к настоящему времени отражатели не обладают способностью компенсировать требуемый в эксперименте большой ($k > 1.2$) начальный энергетический разброс ионов при приемлемой разрешающей способности прибора.

В работе [3] был предложен способ увеличения диапазона компенсации энергий в отражателе ВПМС с сетками, основанный на изменении условий фокусировки: фокусировка в критической точке заменена на условия фокусировки в промежутке изменения энергий ионов, что позволило расширить диапазон компенсации k до $k \leq 1.25$.

В работе [12] была предпринята попытка увеличить диапазон компенсации энергий ионов добавлением дополнительной секции отражателя. В результате пакет ионов разбивается на низкоэнергетичные ионы, отражающиеся в обычном отражателе конструкции Мамырина, и высокоэнергетичные, отражающиеся в дополнительной секции отражателя. Оба пакета ионов приходят на детектор одновременно. Сконструированный отражатель не очень существенно увеличил диапазон компенсации энергий ионов (до $k \leq 1.3$).

Дальнейшие усовершенствования отражателя заключались в увеличении порядка фокусировки ионов. В ра-

боте [11] был предложен трехззорный отражатель с сетками на основе условий фокусировки третьего порядка. В сконструированном отражателе значения параметра $k \leq 1.1$. В последнее время появились бессеточные отражатели [13–15] с условиями фокусировки высоких порядков, однако конструируемые на их основе ВПМС также компенсируют энергоразбросы ионов с небольшими значениями параметра k .

В настоящей работе предпринята попытка разработать методику расчета многоззорных отражателей с сетками, основанную на математической теории катастроф [16,17]. Этот раздел математики, называемый иначе теорией особенностей дифференцируемых отображений, позволяет рассчитать конструкцию отражателя, в котором существенно увеличен диапазон компенсации начального разброса энергий ионов в источнике при сохранении высокой разрешающей способности отражателя R_{ref} .

1. Математическая модель отражателя с сетками

Предлагается универсальная методика расчета отражателя ВПМС с сетками. Создается многоззорный отражатель, функция времени пролета которого представляет собой чередование максимумов и минимумов в промежутке изменения энергий анализируемых ионов, как показано на рис. 2, где qU — начальная энергия иона, T — время пролета ионами отражателя.

Рассмотрим конструкцию отражателя ВПМС, состоящую из промежутков постоянных ускоряющих и тормозящих электрических полей, создаваемых сетками, включая, как предельный случай, дрейфовые промежутки. Схема конструкции отражателя с n зазорами приведена на рис. 1. ФВП получается как сумма времен пролета

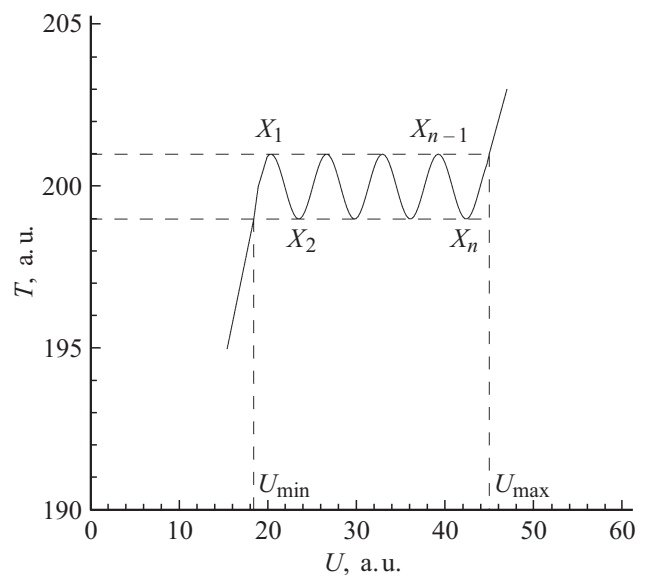


Рис. 2. Зависимость функции времени пролета T от потенциала ионов U .

ионов в каждом из промежутков такой конструкции, полученных путем решения уравнений Ньютона для иона в постоянном электрическом поле, и имеет следующий функциональный вид:

$$T = \sqrt{\frac{m}{2q}} \left(\frac{L}{\sqrt{U}} + \frac{4d_1}{U_1} \left(\sqrt{U} - \sqrt{U-U_1} \right) + \frac{4d_2}{U_2-U_1} \left(\sqrt{U-U_1} - \sqrt{U-U_2} \right) + \dots + \frac{4d_{n-1}}{U_{n-1}-U_{n-2}} \left(\sqrt{U-U_{n-2}} - \sqrt{U-U_{n-1}} \right) + \frac{4d_n}{U_n-U_{n-1}} \sqrt{U-U_{n-1}} \right), \quad (4)$$

где m — масса иона, L — суммарный дрейф ионов, d_n — промежуток между n и $n+1$ сетками, U_n — потенциал $n+1$ сетки отражателя. Сетка 1 отражателя имеет потенциал Земли $U_0 = 0$. Для дрейфового промежутка в случае, когда $U_{n-m-1} = U_{n-m}$, член

$$\frac{4d_{n-m}}{U_{n-m}-U_{n-m-1}} \left(\sqrt{U-U_{n-m-1}} - \sqrt{U-U_{n-m}} \right) \quad (5)$$

заменяется на

$$\frac{2d_{n-m}}{\sqrt{U-U_{n-m}}}. \quad (6)$$

Уравнения, подобные (4), для меньшего числа зазоров были получены и рассматривались в [3,9].

Анализируемые ионы стартуют в плоскости источника, пролетают все дрейфовые, тормозящие и ускоряющие промежутки, разворачиваются в отражающем промежутке и возвращаются в плоскость детектора. Энергетический разброс ионов характеризуется параметром k (3), принимающим значения, большие единицы. ФВП (4) может быть приведена к нормализованному виду, в котором безразмерная часть отделена от размерной

$$T = \sqrt{\frac{m}{2q}} \frac{L}{\sqrt{U_{n-1}}} \left[\frac{1}{\sqrt{y}} + \frac{4z_1}{v_n} \left(\sqrt{y} - \sqrt{y-v_n} \right) + \dots + \frac{4z_2}{v_{n-1}-v_n} \left(\sqrt{y-v_{n-1}} - \sqrt{y-v_{n-2}} \right) + \frac{4z_{n-1}}{1-v_3} \left(\sqrt{y-v_3} - \sqrt{y-1} \right) + \frac{4z_n}{v_1-1} \sqrt{y-1} \right] = \sqrt{\frac{m}{2q}} \frac{L}{\sqrt{U_{n-1}}} t(y; z_1 \dots z_n, v_1 \dots v_n), \quad (7)$$

где $y = U/U_{n-1}$, $z_n = d_n/L$, а $v_{m+1} = U_{n-m}/U_{n-1}$ при этом $v_2 \equiv 1$.

Из (7) следует, что фокусирующие свойства отражателя определяются безразмерной частью функции времени пролета (БФВП) $t(y; z_1 \dots z_n, v_1 \dots v_n)$, стоящей

в квадратных скобках. Математически фокусирующие свойства функции t описываются теорией особенностей дифференцируемых отображений [16]. Рассмотрим в общих чертах основные идеи этого подхода, имеющие отношение к делу.

Методику расчета параметров отражателя можно получить с помощью минимизации функционала среднеквадратичного отклонения БФВП t от ее среднего значения

$$(\Delta t)^2 = \frac{1}{y_{\max} - y_{\min}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} (t - t_0)^2 dt, \quad (9)$$

где

$$t_0 = \frac{1}{y_{\max} - y_{\min}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} t dt, \quad (9)$$

$$y_{\min} = \frac{U_{\min}}{U_{n-1}}, \quad (10)$$

$$y_{\max} = \frac{U_{\max}}{U_{n-1}}. \quad (11)$$

Интегралы (8) и (9) вычисляются аналитически, и интеграл (8) может быть минимизирован методами нелинейной минимизации. Конкретные универсальные программы оптимизации доступны, например, в пакете Scilab [18]. Получаемые выражения являются очень громоздкими (уже для простейшего случая двузазорного отражателя формула (8) состоит из 120 членов), поэтому мы воспользуемся для поиска решения другим способом, который проще и использует такие свойства БФВП t , как линейность относительно z_n .

Подход основан на теореме теории катастроф, утверждающей, что особенности функционала (8) совпадают с особенностями катастрофы БФВП t . В окрестности критической точки БФВП можно разложить в ряд Тейлора, причем этот ряд будет содержать лишь конечное число членов. Полученная функция эквивалентна одной из функций из ограниченного набора универсальных стандартных функций, называемых катастрофами. Конкретная реализация катастрофы определяется числом переменных и числом параметров исследуемой функции. В нашем случае функция t зависит только от одной переменной y , поэтому фокусирующие свойства характеризуются в общем случае катастрофой A_n , т.е. имеет те же особенности, что и полином от одной переменной степени $n+1$ [16]. Степень полинома определяется максимальным числом производных, обращающихся одновременно в нуль в критической точке

$$t'_{y_{\text{mean}}} = 0, \quad t''_{y_{\text{mean}}} = 0, \quad \dots, \quad t^{(n)}_{y_{\text{mean}}} = 0, \quad (12)$$

$$y_{\text{mean}} = \frac{U_{\max} + U_{\min}}{2U_{n-1}} = \frac{v_1}{2} \left(1 + \frac{1}{k} \right). \quad (13)$$

Исследуя свойства катастрофы A_n , общий вид которой описывается полиномом

$$P_{n+1} = a(x^{n+1} + px^n + qx^{n-1} + rx^{n-2} \dots), \quad (14)$$

где $a \neq 0$ — безразмерный коэффициент, получаем исчерпывающие сведения об особенностях БФВП t , а значит и о фокусирующих свойствах отражателя. Отметим, что система уравнений (12) соответствует случаю $p = q = r = \dots = 0$.

С увеличением номера катастрофы n увеличивается (в терминах ВПМС) разрешающая способность прибора при фиксированном диапазоне изменения энергии, понимаемая как

$$R_{ref} = \frac{t_{max} + t_{min}}{2(t_{max} - t_{min})}, \quad (15)$$

где t_{max} и t_{min} определяются как на рис. 2. Задача состоит в поиске параметров прибора, обеспечивающих увеличение диапазона компенсации энергий ионов при фиксированной разрешающей способности. Необходимо построить алгоритм поиска неизвестных z_n , обеспечивающих распределение максимумов и минимумов БФВП t в диапазоне изменения энергий ионов, как на рис. 2. Для этого случая не все p, q, r, \dots равны нулю.

Фиксируем систему координат x так, чтобы $P_{n+1}(0) = 0$. Производные БФВП t в точке y_{mean} должны совпадать с производными полинома (14) в точке $x = 0$:

$$t_{y_{mean}}^{(n+1)} = (n+1)!a, \quad t_{y_{mean}}^{(n)} = (n)!ap, \\ t_{y_{mean}}^{(n-1)} = (n-1)!aq, \quad \dots \quad (16)$$

В итоге получаем систему $n+1$ линейных уравнений относительно параметров a и z_n . Отметим, что число уравнений (16) больше на единицу. Важным условием при вычислении БФВП t является условие положительности параметров z_n . Это условие накладывает существенные ограничения на диапазон приемлемых параметров. Физические параметры отражателя L и d_n вычисляются из определения z_n .

Параметры k и v_m задаются внешними условиями на сеточные потенциалы и энергию ионов

$$k = \frac{U_{max}}{U_{min}}, \quad v_m = \frac{U_{n-m+1}}{U_{n-1}}. \quad (17)$$

Из теорем теории катастроф [16] следует, что общая зависимость разрешающей способности отражателя от внешних параметров k и v_1 для катастрофы A_n имеет вид

$$R_{ref} \sim \left[v_1 \left(1 - \frac{1}{k} \right) \right]^{-(n+1)}. \quad (18)$$

Сравнение R_{ref} из (18) для катастроф A_{n+1} и A_n показывает, что при одной и той же разрешающей способности катастрофа A_{n+1} компенсирует больший энергетический разброс k в сравнении с катастрофой A_n . Это означает, что повышается чувствительность прибора, так как

большее число ионов выходит из источника и достигает детектора.

Определим параметры полинома P_{n+1} , отвечающего случаю наибольшего энергетического разброса. Найдем такие p, q, r, \dots , что

$$|\max[P_{n+1}(x)] - \min[P_{n+1}(x)]| \rightarrow \min \quad (19)$$

на промежутке изменения переменной x при максимальном расстоянии между самыми дальними минимумами и максимумами полинома x_1 и x_n соответственно (рис. 2). При найденных значениях коэффициентов полинома отражатель обладает наибольшей достижимой разрешающей способностью (15) в силу эквивалентности особенностей БФВП t и полинома.

Таким образом, варьируя параметры k и v_m , из (16) можно получить параметры z_n , реализующие прибор с максимальной разрешающей способностью из всех возможных при заданном энергоразбросе k . Дополнительное условие $z_n > 0$.

2. Примеры решений. Катастрофа A_2

Двухззорный отражатель Мамырина [7] соответствует катастрофе A_2 , поскольку ему отвечает фокусировка второго порядка в критической точке. Промежуток вблизи источника и детектора — бесполовой дрейф длиной L . Два полевых промежутка имеют длину d_1 и d_2 , потенциалы на сетках равны 0, U_1 и $U_2 = U_{max}$. Задается параметр $k = U_{max}/U_{min}$, при этом $U_{min} > U_1$. Тогда безразмерная часть функции времени пролета примет вид

$$t = \left(\frac{1}{\sqrt{y}} + 4z_1 (\sqrt{y} - \sqrt{y-1}) + \frac{4z_2}{v_1-1} \sqrt{y-1} \right), \quad (20)$$

где $y = U/U_1$, $z_1 = d_1/L$, $z_2 = d_2/L$, а $v_1 = U_2/U_1 > k$. Фокусирующие свойства отражателя описываются катастрофой A_2 . Это означает, что особенности функции t из (20) совпадают с особенностями функции

$$P_3(x) = a(x^3 + 0x^2 + px), \quad (21)$$

где $p < 0$.

Приравняем функции (20) и (21) в точке y_{mean} (формула (13)). В результате получим систему уравнений

$$\left(\frac{dt}{dy} \right)_{y=y_{mean}} = ap, \quad \left(\frac{d^2t}{dy^2} \right)_{y=y_{mean}} = 0, \quad \left(\frac{d^3t}{dy^3} \right)_{y=y_{mean}} = 6a, \quad (22)$$

где $p = -v_1(1 - 1/k)/2$. Обращение в нуль второй производной функции t в точке y_{mean} соответствует антисимметрии функции (21) относительно точки $x = 0$.

Из системы (22) линейных уравнений относительно переменных z_1, z_2 и a получаем решение для z_1, z_2 и a при фиксированных k и v_1 . Разрешающая способность

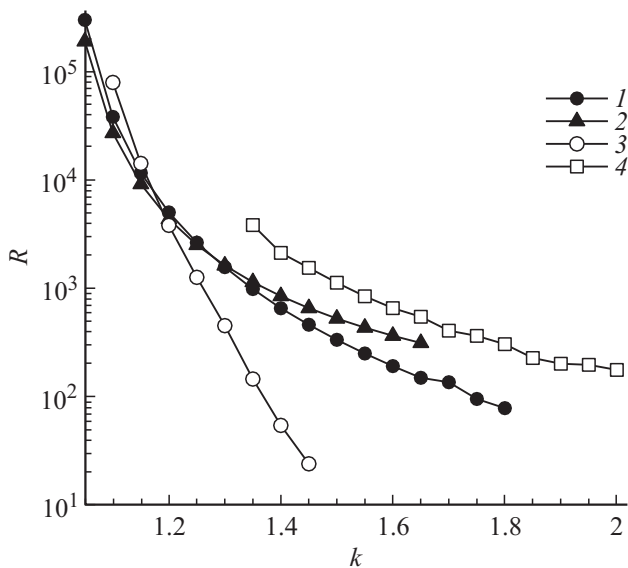


Рис. 3. Зависимость разрешающей способности отражателя от энергоразброса ионов для сеточных отражателей с различным количеством зазоров: 1 — R_{20} , 2 — R_2 , 3 — R_{30} , 4 — R_3 .

зависит только от a , k и ν_1 :

$$R_{\text{ref}} = \frac{t_0(k, \nu_1)}{\sqrt{3} a \nu_1^3 (1 - 1/k)^3}, \quad (23)$$

где R_{ref} — разрешающая способность по основанию пика, а t_0 — среднее значение безразмерной части функции времени пролета (20). Варьируя ν_1 при фиксированном k , можно определить неизвестные z_1 , z_2 и a , а также максимальную разрешающую способность, которую обозначим R_2 .

На рис. 3 представлена зависимость R_2 при различных k . На том же рисунке представлена зависимость разрешающей способности от k при условиях фокусировки второго порядка в критической точке (при $p = 0$). Обозначим ее R_{20} .

Фокусирующие свойства отражателя не зависят от абсолютного значения длины дрейфа прибора, размеров тормозящего и отражающего промежутков и абсолютных значений амплитуд потенциала, а определяются их отношениями.

В итоге получаем, что для описания фокусирующих свойств отражателя достаточно всего трех параметров z_1 , z_2 и a , а не пяти, как в [7], поскольку остальные параметры описывают внешние условия (k , ν_1). Это дает возможность задавать некоторые физические параметры масс-спектрометра независимо от условий компенсации энергетического разброса ионов, исходя из других аберраций ВПМС. Пример расчета действующего прибора с разрешающей способностью > 500 по основанию пика в области масс 3–4 а.е.м. приведен в [2]

Следует отметить, что для разных значений энергетического разброса ионов k и отношения напряжений ν_1 оптимальными являются различные значения пар параметров z_1 и z_2 . Точный выбор размеров d_1 и d_2 при

точном учете длины дрейфа L может давать выигрыш в разрешающей способности до 50% по этому фактору аберраций ВПМС [2].

3. Примеры решений. Катастрофа A_3

Катастрофа A_3 отвечает фокусировке третьего порядка в критической точке. Ей соответствует трехзоровый отражатель с сетками. Этот случай впервые был рассмотрен в [11]. Безразмерная часть ФВП по формуле (7) имеет вид

$$t = \frac{1}{\sqrt{y}} + 4z_1(\sqrt{y} - \sqrt{y-1}) + \frac{2z_2}{\sqrt{y-1}} + \frac{4z_3}{\nu_1 - 1} \sqrt{y-1}, \quad (24)$$

где между двумя полевыми промежутками d_1 и d_3 осуществляется дрейф под потенциалом во втором зазоре d_2 . Потенциалы на сетках равны 0, $U_1 = U_2$, $U_3 = U_{\text{max}}$. Задается параметр $k = U_{\text{max}}/U_{\text{min}}$, при этом $U_{\text{min}} > U_1$. ФВП учитывает, что перед отражателем находится дрейфовый промежуток длиной L . В формуле (24) $y = U/U_1$, $z_1 = d_1/L$, $z_2 = d_2/L$, $z_3 = d_3/L$, а $\nu_1 = U_{\text{max}}/U_1 > k$.

Условия фокусировки третьего порядка для функции (24) имеют вид трех уравнений (12) для производных с правыми частями равными нулю. Решение этого уравнения дают параметры z_1 , z_2 и $z_3/(\nu_1 - 1)$, которые определяют конструкцию прибора, описанного в [11]. Зависимость разрешающей способности R_{30} от k приведена на рис. 3. Здесь индексы 3 и 0 соответствуют случаю фокусировки третьего порядка с правыми частями уравнений (12), равными нулю.

Для решения задачи компенсации большого начального энергоразброса необходимо реализовать особые параметры катастрофы A_3 . В отличие от случая фокусировки третьего порядка в критической точке y_{mean} ,

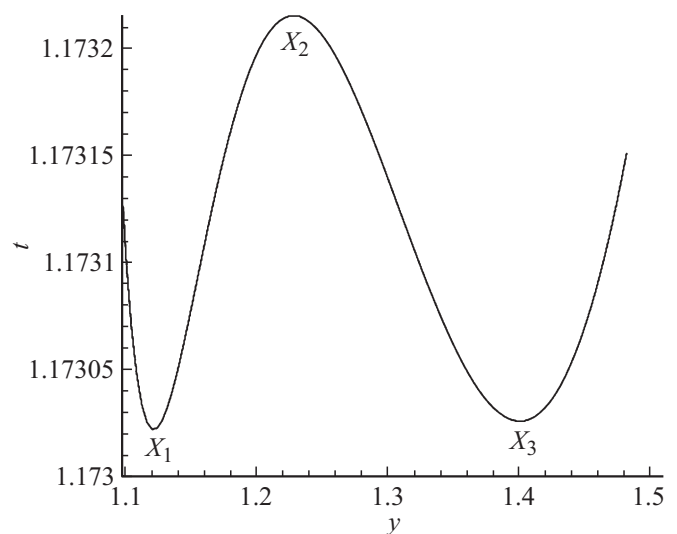


Рис. 4. Зависимость безразмерной функции времени пролета t от параметра y для трехзорового отражателя.

когда в точке y_{mean} выполнено условие (12), минимумы и максимумы функции (24) распределены по промежутку изменения энергии ионов (рис. 4).

Катастрофе A_3 соответствует полином

$$P_4(x) = a(x^4 + px^3 + qx^2 + rx), \quad (25)$$

где значения параметров p, q и r заранее неизвестны. Решение уравнения $P'_4(x) = 0$ дает значения координат минимумов и максимумов функции P_4 на оси x в зависимости от параметров p, q и r [19]. Значения корней обозначим $x_1 < x_2 < x_3$. Как уже отмечено, БФВП (24) с оптимальными параметрами z_1, z_2, z_3 для больших значений параметра k имеет вид, изображенный на рис. 4. Найдём значения параметров p, q, r для этого случая. Он эквивалентен полиному $P_4(x)$ на промежутке $-1 \leq x \leq 1$ с оптимальными значениями p, q, r . Для этого полинома из [19] легко получить ограничения на параметры p, q, r :

$$0 < p < 2, \quad \frac{3}{8}(p^2 - 4) < q < 0, \quad r < 0, \quad |r| < p, \quad (26)$$

так, чтобы все корни полинома находились внутри промежутка $-1 < x < 1$. Поиск оптимальных параметров будем искать методом случайного поиска с целевой функцией вида

$$f = \left| \frac{[P_4(-1) - P_4(x_2)][P_4(1) - P_4(x_2)][P_4(x_1) - P_4(x_3)]}{[P_4(x_1) - P_4(x_2)][P_4(x_2) - P_4(x_3)]} \right| \quad (27)$$

при выбираемом фиксированном p и варьируемых q и r . Выбор целевой функции такого типа обеспечивает подбор параметров полинома, отвечающих максимуму разрешающей способности прибора, и соответствует случаю, изображенному на рис. 4. При заданных условиях и при выборе $k < 1.4$ и $v_1 > k$ система уравнений

$$\begin{aligned} \left(\frac{dt}{dy}\right)_{y=y_{\text{mean}}} &= ar, & \left(\frac{d^2t}{dy^2}\right)_{y=y_{\text{mean}}} &= 2aq, \\ \left(\frac{d^3t}{dy^3}\right)_{y=y_{\text{mean}}} &= 6ap, & \left(\frac{d^4t}{dy^4}\right)_{y=y_{\text{mean}}} &= (4!)a \end{aligned} \quad (28)$$

разрешима при $z_1, z_2, z_3 > 0$, где y_{mean} определяется из уравнения (13).

Полученное таким способом решение не является окончательным, так как в правой части системы уравнений (28) зависимость параметров p, q, r от k и v_1 неизвестна.

Для поиска решения, отвечающего заданному k , в окрестности найденной точки (z_1, z_2, z_3) построим поверхность разрешающей способности $R_3(k, z_1, z_2, z_3, v_{\text{max}})$, где v_{max} — значение параметра v_1 , при котором R_3 достигает максимума при фиксированных k, z_1, z_2, z_3 . R_3 в отличие от R_{30} вычислено при правых частях формулы (28), отличных от нуля. Новая точка z'_1, z'_2, z'_3 , в которой R_3 достигает локального максимума, считается искомой.

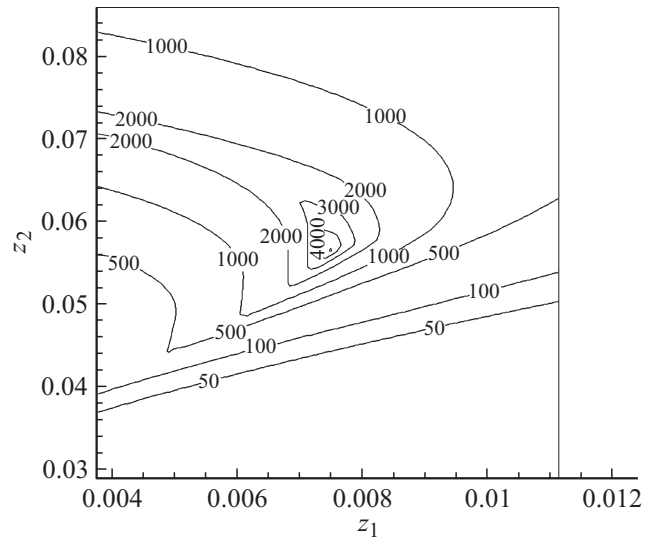


Рис. 5. Зависимость разрешающей способности трехзачорного отражателя от параметров z_1 и z_2 при $k = 1.4$ и $z_3 = 0.053$.

Изменяя k , получаем новую поверхность R_3 , достигающую локального максимума в другой точке z''_1, z''_2, z''_3 близкой к точке z'_1, z'_2, z'_3 . На рис. 5 приведена зависимость R_3 от z_1, z_2 при $k = 1.4$ и $z_3 = 0.053$.

Зависимость R_3 при различных k также представлена на рис. 3 (кривая 4).

4. Обсуждение результатов и выводы

Методика применялась при создании промышленных масс-спектрометров ЭМГ-40-2 [2] и ЭМГ-20-8 [20].

Особенностью разработки этих приборов являлась необходимость добиться максимальной чувствительности при минимальных габаритах приборов при заданной разрешающей способности R . Была использована аберрационная модель, описываемая формулами (1) и (2) и подробно изложенная в [2]. Основными абберациями, вносящими вклад в R , являются разброс ионов по энергиям k (R_{ref}) и разброс ионов по месту старта Δx ($R_{\Delta x}$). По принятой в расчетах модели пакет ионов формируется двузачорным источником ионов [21] в его фокусе. Параметры двузачорного источника подбираются таким образом, чтобы фокус находился вблизи источника. Область ионизации занимает от 2/3 до 3/4 ширины ионизационного зазора источника. Тогда в фокусе источника формируется пространственное распределение ионов шириной Δx с энергетическим разбросом $k \sim 1.4$.

В разд. 2 отмечено, что для двузачорного отражателя эффект компенсации энергоразброса не зависит от абсолютного значения длины дрейфа прибора L . Это обстоятельство позволяет разделить задачи компенсации энергоразброса и минимизации габаритов по разным абберациям: $R_{\Delta x} \sim L/\Delta x$ и $R_{\text{ref}} = R_{20}$ (рис. 3, кривая 1), т.е. сделать их независимыми. Применим следующий алгоритм:

- 1) по заданному $k \sim 1.4$ вычисляем Δx ,
- 2) по заданному k находим $R_{20}(k)$ из кривой 1, рис. 3,
- 3) выбираем L и вычисляем $R_{\Delta x}$,
- 4) определяем R по формуле $1/R = 1/R_{20}(k) + 1/R_{\Delta x}$,
- 5) повторяем процедуру до совпадения R и R_0 .

Имеется ограничение: $R_{\Delta x} \leq R_{20}(k)$, из которого следует, что $R_0 \leq R_{20}(k)/2$.

В случае использования трехзазорного отражателя значение $k \sim 1.4$ дает по кривой 4 на рис. 3 величину $R_3 > R_{20}$ при том же значении k . Использование трехзазорного отражателя в описанном алгоритме позволяет достичь большего R при тех же габаритах L , либо при том же значении R уменьшить общие габариты прибора.

В результате использования предложенной методики удалось создать промышленный масс-спектрометр ЭМГ-40-2 [2] с повышенной разрешающей способностью на уровне 500–600 по основанию пика в области 3–4 а.е.м. при приемлемых габаритах ~ 1 м.

Описанная в настоящей работе методика компенсации большого энергоразброса может быть расширена на использование отражателей с большим числом зазоров. Наиболее интересные случаи катастроф A_4 , A_5 и A_6 будут рассмотрены в следующей работе.

Список литературы

- [1] *Guilhaus M.* // J. Mass Spectrom. 1995. Vol. 30. P. 1519–1532.
- [2] *Аруев Н.Н., Ждан В.Т., Козловский А.В., Марковский С.Н., Пилюгин И.И.* // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. Вып. 4. С. 289–294.
- [3] *Шмик Д.В., Дубенский Б.М.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 912–916.
- [4] *Bergmann T., Martin T.P., Schaber H.* // Rev. Sci. Instrum. 1989. Vol. 60. N 4. P. 792–793.
- [5] *Агишев Е.М., Ионов Н.И.* // ЖТФ. 1956. Т. 24. Вып. 1. С. 203–208.
- [6] *Додонов А.Ф., Чернушевич И.В., Додонова Т.Ф., Разников В.В., Тальрозе В.Л.* А.С. 1681340А1. СССР. 1987.
- [7] *Мамырин Б.А.* А.С. 198034 СССР. Бюл. изобрет. 1967. Т. 13. С. 148.
- [8] *Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Шмик Д.В.* // ЖТФ. 1971. Т. 41. Вып. 7. С. 1498–1501.
- [9] *Matyryn B.A.* // Int. J. Mass Spectrometry and Ion Proc. 1994. Vol. 131. N 1. P. 1–19.
- [10] *Doroshenko V.M., Cotter R.J.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999. Vol. 10. P. 992–999.
- [11] *Бубляев Р.А., Голиков Ю.К., Краснов Н.В.* // Патент RU 2295797. С1. 2005.
- [12] *Дубенский Б.М., Новикова Т.В., Шмик Д.В.* А.С. SU 1241303А1. 1984.
- [13] *Frey R., Schlag E.* US Patent 4731532. 1986.
- [14] *Веренчиков А.Н., Явор М.И.* // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 38–45.
- [15] *Помозов Т.В., Явор М.И.* // Научное приборостроение. 2012. Т. 22. Вып. 1. С. 113–120.
- [16] *Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М.* Особенности дифференцируемых отображений. Изд. 2-е, исправл. М.: МЦНМО, 2004. 672 с.
- [17] *Гилмор Р.* Прикладная теория катастроф. Т. 1, 2. М.: Наука. 1981. 344 с., 285 с.
- [18] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.scilab.org>.
- [19] *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. М.: Наука, 1980. 976 с.
- [20] *Ждан В.Т., Козловский А.В., Можяев А.Н., Пилюгин И.И.* // Масс-спектрометрия. 2010. Т. 7. Вып. 1. С. 60–64.
- [21] *Wiley W.C., McLaren I.H.* // Rev. Sci. Instrum. 1955. Vol. 26. N 12. P. 1150–1157.