

离子光学系统参数的优选法及其在全 质量双聚焦系统设计中的应用

孙康士* 金万送

(有色金属研究总院)

〔摘要〕 本文提出了设计离子光学系统时对系统参数优选的“目标”函数及其计算机程序, 按此程序选择的系统参数, 能使二次象差系数平方和最小。

一、引 言

离子光学已成为系统的理论, 设计一个组合离子光学系统, 在理论上不很困难, 但对复杂的离子光学系统, 选择适当的参数, 使系统的各次象差系数最小, 是一项繁重的计算工作。松田久^[1]等人提出了计算象差系数的计算机程序, 本文在松田久计算机程序的基础上, 建立了参数的优选程序, 由计算机完成最优参数的选择, 并试用于全质量双聚焦系统设计中的二次象差的消除。

二、最优化的目标函数

具有一定速度的离子, 在电磁场中所走过的轨迹遵守最小作用原理, 即

$$\delta \int F dq_i = 0 \quad (1)$$

式中, q_i 是自变量的广义坐标, F 是相当于电磁场折射率的泛函。在电、磁场重叠的情况下

$$F = \left[\left(1 - \frac{V}{U} \right)^2 - \frac{e}{C(2mU)^{\frac{1}{2}}} \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \right] \left[H_1^2 + (H_2 \dot{q}_2)^2 + (H_3 \dot{q}_3)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中, V 是电场的分布函数, U 是离子具有的能量, \mathbf{S} 是离子速度方向单位向量, \mathbf{A} 是磁场的矢势分布函数, m 、 e 分别为离子的质量和电量, H_i ($i=1,2,3$) 是坐标变换的拉梅系数, q_i ($i=1,2,3$) 是广义坐标, C 是光速。由 (1) 式可得尤拉—拉格朗尔方程

$$\frac{d}{dq_1} - \frac{\partial F}{\partial q_2} - \frac{\partial F}{\partial q_2} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d}{dq_1} - \frac{\partial F}{\partial q_3} - \frac{\partial F}{\partial q_3} = 0 \quad (4)$$

1982年11月26日收

*现在包头钢铁公司钢铁研究所

在给定的初始条件下,由(3)、(4)可得到离子在电磁场中运动的近似轨迹方程^[2]:

$$\begin{aligned} \xi_2 = & A_\epsilon \xi_1 + A_\alpha \alpha_1 + A_\gamma \gamma + A_\mu \mu + A_{\epsilon\epsilon} \xi_1^2 + A_{\alpha\alpha} \alpha_1^2 + A_{\gamma\gamma} \gamma^2 + A_{\mu\mu} \mu^2 \\ & + A_{\epsilon\alpha} \xi_1 \alpha_1 + A_{\epsilon\gamma} \xi_1 \gamma + A_{\epsilon\mu} \xi_1 \mu + A_{\alpha\gamma} \alpha_1 \gamma + A_{\alpha\mu} \alpha_1 \mu + A_{\gamma\mu} \gamma \mu \\ & + A_{\zeta\zeta} \xi_1^2 + A_{\beta\beta} \beta_1^2 + A_{\zeta\beta} \xi_1 \beta_1 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \xi_2 = & B_\zeta \xi_1 + B_\beta \beta + B_{\zeta\epsilon} \xi_1 \xi_1 + B_{\zeta\alpha} \xi_1 \alpha_1 + B_{\zeta\gamma} \xi_1 \gamma + B_{\zeta\mu} \xi_1 \mu + B_{\beta\epsilon} \beta_1 \xi_1 + \\ & + B_{\beta\alpha} \beta_1 \alpha_1 + B_{\beta\gamma} \beta_1 \gamma + B_{\beta\mu} \beta_1 \mu \end{aligned} \quad (6)$$

式中, ξ 、 ζ 相当于方程(3)、(4)中的 q_2 、 q_3 ,但在离子光系统中采用相对于光轴(离子中心轨道)的相对坐标,如对偏转电场或磁场来说 $\xi = (r-r_0)/r_0$ 、 $\zeta = z/r_0$ (r_0 为离子中心轨道半径), α 和 β 分别为离子在径向和轴向方向的入射角或出射角, γ 为通过任意轨道的离子质量 m 对中心轨道离子质量 m_0 的相对质量差,即 $\gamma = (m-m_0)/m_0$, μ 是通过任意轨道的离子速度 v 对中心轨道离子速度 v_0 的相对速度差,即 $\mu = (v-v_0)/v_0$, A_ϵ 、 A_α 、 A_γ 、……等系数是含有能改变离子轨道的场几何参数的光轴坐标函数。只考虑径向聚焦时,将以下量的集合看做一个向量,并以 v 表示,

$$(\xi, \alpha, \gamma, \mu, \xi^2, \alpha^2, \gamma^2, \mu^2, \xi\alpha, \xi\gamma, \xi\mu, \alpha\gamma, \alpha\mu, \gamma\mu, \xi^2, \beta^2, \beta\xi) = v \quad (7)$$

则由(5)、(6)式可组成由一个场的入射边向量 v_i 转换到出射边的向量 v_{i+1} 的转换矩阵,以 T_r 表示,于是向量的转换关系为

$$v_{i+1} = T_r v_i \quad (8)$$

如将漂移空间和边缘场都看做一个独立场时,整个组合系统的转换矩阵则为每个场的转换矩阵之乘积^[2]。以图2所组成的系统为例,其转换矩阵为

$$T_r = E \cdot T_6 \cdot E \cdot T_5 \cdot T_4 \cdot T_3 \cdot T_2 \cdot T_1 \quad (9)$$

式中, T_1 是入射无场区的转换矩阵, T_2 是球形电场及其边缘场的综合转换矩阵, T_3 是球形场与六极场之间无场区的转换矩阵, T_4 是六极透镜的转换矩阵, E 是由于离子束偏转方向相反加入的换向矩阵, T_6 是磁场的转换矩阵。将最初向量 v_0 转换到最后成像位置向量 v_6 的表示式则为

$$v_6 = T_r v_0 \quad (10)$$

取(10)式展开式的第一行得

$$\begin{aligned} \xi_6 = & D_\epsilon \xi_0 + D_\alpha \alpha_0 + D_\gamma \gamma + D_\mu \mu + D_{\epsilon\epsilon} \xi_0^2 + D_{\alpha\alpha} \alpha_0^2 + D_{\gamma\gamma} \gamma^2 + \\ & + D_{\mu\mu} \mu^2 + D_{\epsilon\alpha} \xi_0 \alpha_0 + D_{\epsilon\gamma} \xi_0 \gamma + D_{\epsilon\mu} \xi_0 \mu + D_{\alpha\gamma} \alpha_0 \gamma + \\ & + D_{\alpha\mu} \alpha_0 \mu + D_{\gamma\mu} \gamma \mu + D_{\zeta\zeta} \xi_0^2 + D_{\beta\beta} \beta_0^2 + D_{\zeta\beta} \xi_0 \beta_0 \end{aligned} \quad (11)$$

显然(11)式的各系数中包含着系统的各种参数,要使系统实现一级角聚焦,选择适当参数应使 $D_\alpha = 0$,要实现双聚焦,应同时使 $D_\beta = 0$,要达到三级双聚焦和消除二次象差,应使

$$D_{\alpha\alpha} = D_{\alpha\mu} = D_{\mu\mu} = D_{\zeta\zeta} = D_{\beta\beta} = D_{\zeta\beta} = 0 \quad (12)$$

这里的系统参数是指能改变离子束聚焦和色散性能的离子光学系统的各种几何参数及电参数,如图2中 r_{e0} 、 r_{m0} 、 l_e 、 Φ_e 、 Φ_m 、 ρ_1 、 ρ_2 、 l_1 、 l_2 、 h 、 e' 、 e'' 、 R 、 a_0 、 v_6 等。合理选择这样一组参数能满足(12)式,即为理想参数。为使参数最优化,首先要建立一个包含这些参数的目标函数,然后经过最优化过程使目标函数值降到最小值。根据(12)式的要求,本文建立如下形式的目标函数,

$$f = g_1 D_{\alpha\alpha}^2 + g_2 D_{\mu\mu}^2 + g_3 D_{\zeta\zeta}^2 + g_4 D_{\zeta\beta}^2 + g_5 D_{\beta\beta}^2 + g_6 D_{\zeta\beta}^2 \quad (13)$$

式中, g_i ($i=1.2\cdots 6$)为权重值,是根据象差的分配给予适当值。函数(13)相当于以参数个数为维数的多维空间的标量函数。这样一个多维空间中,一个点即为一组参数值,以向

量 \mathbf{P} 来表示,

$$\mathbf{P} = (r_{e0}, r_{m0}, l_e, \Phi_e, \Phi_m, \rho_1, \rho_2, l_1, l_2, h, e', e''?, R, a_0, v_0 \dots) \quad (14)$$

它是函数(13)的自变量。如能找到这样一个 \mathbf{P}_0 使(13)式等于零或最小,则 \mathbf{P}_0 表示的一组参数即为满足(12)式的参数。

三、参数优选程序

前已说明,目标函数 f 是参数向量 \mathbf{P} 的标量函数,可以采用数学中求极小值的办法来找到 f 值最小的 \mathbf{P}_0 。可是利用计算机不能象连续函数那样处理,必须把所有的连续量变成分离量,以回归分析方法处理。至于回归方法有多种,作者在本文中采用了“最速下降”法。其计算过程是在参数空间中,从某一个起始点 \mathbf{P}_1 开始,沿着一条使函数值下降速度最快的路线计

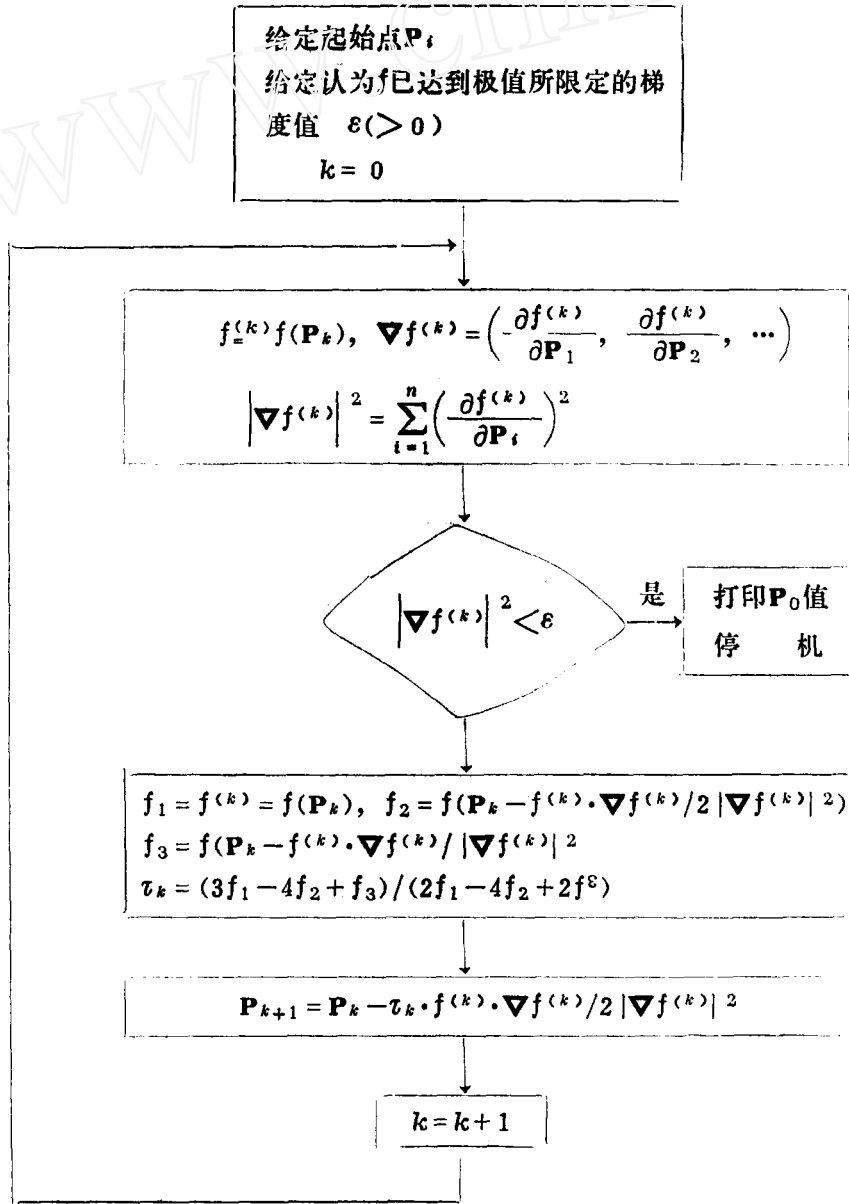


图1 最速下降法计算机程序框图

算，直至极小值。计算程序如图1所示。

图中 $\nabla f^{(k)}$ 表示函数 f 在 P_k 点的梯度， $\sum_{i=1}^n$ 号中 n 表示参数个数， $P_i (i=1, 2, \dots, n)$ 表示

(14) 式中的各参数。函数 f 可能具有多个极值，上述程序不能找到其中最小值，所以多选取几个起始点，以便找到函数最低谷点值。

在计算机处理过程中，对目标函数 f 不一定要象 (13) 式那样完整的解析表达式，而是先将选定的参数代入各矩阵元变成数值化后，再进行矩阵乘积运算求得 f 值。

四、消除二次象差的全质量双聚焦系统

消除二次象差的全质量双聚焦系统，如图 2 所示。静电场是采用球形电极和曲线边界，磁场是采用直线边界，但取离子束斜入射形式，电场和磁场之间放置静电六极透镜以利于消除二次象差。该系统不但可提高分辨本领，而且可增加离子传输率。在矩阵运算中，长度有关的量都以静电场中心轨道半径 r_{e0} 为长度单位。系统中各场转换矩阵 ((16) 式表示矩阵) 的矩阵元都有文献可查。〔3、4、5、6、7〕

当考虑一级双聚焦时，静电分析器与磁分析器应分别满足角聚焦条件，且静电分析器的

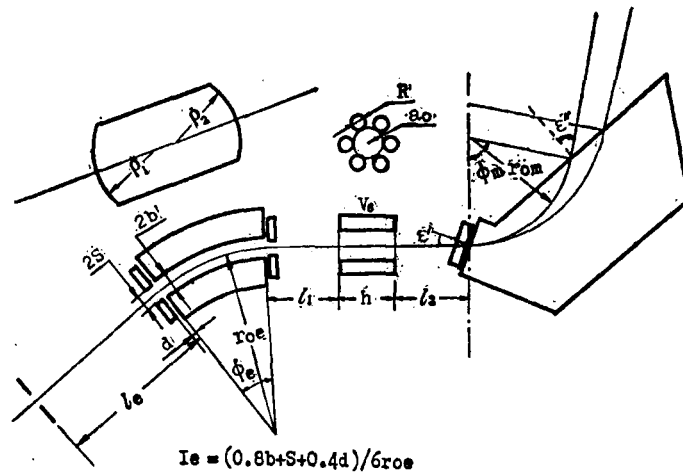


图 2 消除二次象差的全质量双聚焦系统

速度色散与磁分析器逆向速度色散相等，即

$$K_e = -K_m \text{逆} \tag{15}$$

$$K_e = 2r_{e0}(1 - \cos\phi_e) + 2l'_e(\sin\phi_e - (1 - \cos\phi_e)I_e)$$

$$K_m = r_{m0}(1 - \cos\phi_m) + l'_m(\sin\phi_m + (1 - \cos\phi_m)\tan\epsilon')$$

式中， l'_e 、 l'_m 分别表示中间象到电场出射边界和磁场入射边界之距离， r_{e0} 、 r_{m0} 分别表示电场和磁场的中心轨道半径， ϕ_e 、 ϕ_m 分别表示离子在电场和磁场中的偏转角， ϵ' 为离子中心束的磁场入射角， I_e 是与屏蔽光栏几何结构有关的量，边缘场分布以三角形近似时 $I_e = (0.86 + 5 + 0.4d) / 6r_{e0}$ 。〔6〕

要实现全质量聚焦，必须使系统 $l'_e = \infty$ 〔8〕，于是由电场的角聚焦条件得离子源的位置 l'_e ，

$$l'_e = r_{e0}(\cot\phi_e + \cot^2\phi_e \cdot 3I_e + \cot\phi_e \cdot I_e^2) \quad (16)$$

考虑到在磁场出射边缘成像时, 有

$$\phi_m - \varepsilon' = \frac{\pi}{2} \quad (17)$$

的关系, 并由几何关系得

$$\varepsilon'' + \frac{\pi}{2} = \frac{\phi_m}{2} \quad (18)$$

式中, ε'' 为离子中心束的磁场出射角。满足 (15)、(16)、(17)、(18) 时可得一级双聚焦系统。

只考虑中心平面上的象差时, 目标函数 (13) 只有 4 项,

$$f = g_1 D_{\alpha\alpha}^2 + g_2 D_{\mu\mu}^2 + g_3 D_{\alpha\mu} + g_5 D_{\beta\beta}^2 \quad (19)$$

在图 2 的系统中, 它是 ϕ_e 、 ϕ_m 、 l'_e 、 h 、 l_1 、 l_2 、 p_1 、 p_2 、 R 、 a_0 、 ε' 、 ε'' 、 V_6 、 I_e 、 I_m 的函数。其中 a_0 为六极透镜内切圆半径, R 为电极杆半径, V 为电极电压, I_e 、 I_m 分别为电场和磁场边缘屏蔽极尺寸有关的参数^[6] (见图 2)。除了满足一级双聚焦的条件 [(15)–(18)] 所确定的参数和出于设计和技术上的考虑, 预先选定一些参数外, 还可以对 ϕ_m 、 p_1 、 p_2 、 l_1 、 V_6 五个参数任意选取。这就是说, 计算机程序变成函数 (19) 对上述 5 个参数求条件极值的过程。

在主狭缝宽 0.04 毫米, 加速电压 2500 伏, 电场轨道半径 170 毫米, 要求分辨本领不小于 4000 时, 系统计算出的各二次象差系统为,

$$\begin{aligned} D_{\alpha\alpha} &= 6.14 \times 10^{-4} & D_{\alpha\mu} &= 5.6 \times 10^{-6} \\ D_{\mu\mu} &= -7.8 \times 10^{-1} & D_{\beta\beta} &= 26 \end{aligned}$$

虽然各象差系数没有达到零 (实际上不一定任何情况下都能达到零), 但比一级双聚焦系统降低了 1–4 个数量级, 此时各主要参数值为:

$$\begin{aligned} r_{e0} &= 170 \text{ mm} & a_0 &= 7 \text{ mm} \\ \phi_e &= 26.9^\circ & h &= 40 \text{ mm} \\ p_1 &= 682 \text{ mm} & \phi_m &= 84^\circ \\ p_2 &= 819 \text{ mm} & \varepsilon' &= -6^\circ \\ l_1 &= 40 \text{ mm} & \varepsilon'' &= 48^\circ \\ l_2 &= 40 \text{ mm} & l'_e &= 325.02 \text{ mm} \end{aligned}$$

参 考 文 献

- [1] H. Matsuda, 质量分析, 24, 19 (1976)。
- [2] 金万逸, 《第二次全国质谱学会议选编》, 289, 1982年。
- [3] H. Wollnik, Nucl. Instr. and Metho., 52, 250 (1967)。
- [4] T. Matsuo, H. Matsuda and H. Wollnik, Nucl. Instr. and Metho., 103, 515 (1972)。
- [5] S. Taya and H. Matsuda, Inter. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 9, 235 (1972)
- [6] H. Wollnik and H. Ewald, Nucl. Instr. and Metho., 36, 93 (1965)。
- [7] Y. Fujita, H. Matsuda and T. Matsuo, Nucl. Instr. Metho., 144, 279 (1977)。
- [8] 松田久, 质量分析, 12, 105 (1964)。

Optimum Searching Method for Parameters of Ion Optics System and Its Application to Design of Total Mass Double Focussing System

Sun Kangshi and Jing Wanyi

(General Institute of Nonferrous Metal, The Ministry of Metallurgical Industry)

Received 26 Nov. 1982

Abstract

A "Objective" function and computer program for searching optimum parameters have been presented. The sum of square of secone-order aberration coefficients can be reduced to the least when the parameters are selected by this program.

KYKY-7070E-HF型色谱-质谱-计算机联用仪

KYKY-7070E-HF型色谱-质谱-计算机联用仪是中国科学院科学仪器厂从英国VG公司引进的先进技术生产的,这是一种高性能GC/MS/DC,是有机化学、生物化学、地质化学、医药卫生、食品化学、环境保护等领域里非常有效的定性、定量分析工具、其特点:

- 高分辨本领 25,000
- 灵敏度高 2×10^{-8} 库伦/微克
- 质量范围广 1—15600质量数
- 超快扫描速度 0.1秒/十倍程
回扫(500—25—500) 0.2秒
- 多种亚稳扫描 V, B/E, B²/E, B/E $\sqrt{1-E}$
- 先进的FAB源
- 正、负离子检测
- HP气相色谱仪
- 大容量快速数据系统11—250型

计算机PDP11/24, 标准内存512Kb; 标准大容量存贮器96Mb; 数据库; 微处理机控制的接口

我厂对产品实行三包, 服务周到及时, 欢迎广大用户订购(以人民币付)

KYKY 中国科学院科学仪器厂

北京2724信箱

北京中关村 电话 285231—632