



**CHALMERS**



GÖTEBORGS UNIVERSITET



# Simulering av joner i time-of-flight-masspektrometer

Kandidatarbete inom Teknisk fysik

Marcus Dahl  
Nils Carlsson  
Armin Azhirnian

Institutionen för Teknisk fysik  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
GÖTEBORGS UNIVERSITET  
Göteborg, Sverige 2015

---

## Sammanfattning

Den här rapporten detaljerar en generell bakgrund och teori för modern flygtidsmasspektrometri och använder det här ramverket för att kalibrera och optimera jondelen av en elektron-jon-korrelationsspektrometer vid namn FERMI-FELCO. Jondelen baserades på en trefälts Wiley-Mclaren modell. Optimeringen fokuserade på massupplösningen och uppsamlingseffektiviteten genom att bestämma optimala värden för spektrometerns längd och styrkan på de elektriska fälten som används för att accelerera jonerna.

Arbetet utfördes enbart med numeriska simuleringar och analytiska metoder. För simulering användes i stor utsträckning mjukvaran SIMION, med målet att finna en uppsättning parametrar som gav en tillräcklig massupplösning utan att offra uppsamlingseffektivitet. Slutsatsen är att ett stort antal användbara lösningar existerar som alla resulterar i tillräcklig massupplösning och uppsamlingseffektivitet, men med begränsningar införda av den tillgängliga utrustningen krävs en avvägning av de två.

De rekommenderade parametrarna för den specifika spektrometern FERMI-FELCO presenteras i rapporten, samtidigt som den generella teorin och metoderna i arbetet kan användas för spektrometrar med liknande design.

**Nyckelord:** FERMI-FELCO, masspektroskopi, massupplösning, uppsamlingseffektivitet, Wiley-Mclaren princip, korrelation, SIMION, flygtid, optimering

## Abstract

This thesis details the general background and theory of modern time-of-flight mass spectrometry and uses its framework to calibrate and optimize the ion part of an electron-ion correlation spectrometer called FERMI-FELCO. The ion part was based on a three-field Wiley-Mclaren model. The optimization focused on the mass resolution and collection efficiency conditions by determining the optimal values for the length of the time of flight path and the strength of the electrical fields used to accelerate the ions.

The work was done using solely numerical simulations and analytical methods. The simulations were made with heavy use of the software SIMION, with the goal of finding a set of parameters that gave a sufficiently high mass resolution without sacrificing collection efficiency. The conclusion is that a wide range of useful solutions are available that all result in sufficient mass resolution and collection efficiency, but with a constraint imposed by the equipment a trade-off is required between the two.

The recommended parameters for the specific spectrometer FERMI-FELCO are presented in this thesis, but the general theory and methods detailed can be used for spectrometers with a similar design.

**Keywords:** FERMI-FELCO, mass spectroscopy, mass resolution, correlation, collection efficiency, Wiley McLaren principle, time of flight, optimization, SIMION

*Står det "f elektromagnetiska  
fält" här?*

OKÄND

*At some point,  
Richard made a valid joke in  
saying that soon we can start a  
large scale production of those  
spectrometers and sell them very  
similar to the concept of Ikea,  
and indeed, I think everybody  
should have one at home.*

RAIMUND FEIFEL

*Optimering hade kanske vart  
bra att kunna.*

OKÄND

## Författarnas tack

Författarna vill först och främst tacka våra fantastiska handledare, Raimund Feifel och Richard Squibb, för deras hjälp, stöd, korrekturläsning och inblick i arbetet som forskare. Vi hoppas att resultaten i den här rapporten är av användning för ert fortsatta arbete. Vi vill också tacka Raj Singh, Jonas Andersson och Andreas Hult Roos som hjälpte oss under vårt arbete och lät oss springa runt i labbet, trots all komplicerad utrustning. Andra tack går till personalrummet och dess kaffemaskiner, utvecklarna av SIMION för en inblick i 80-stalets designstandards samt Wiley och McLaren för en fascinerande spektrometermodell. Jethro Tull, deras flöjt och albumen Heavy Horses och Aqualung har också varit till stor hjälp under skrivandet av den här rapporten.

# Innehåll

|          |                                                 |           |
|----------|-------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduktion</b>                             | <b>1</b>  |
| 1.1      | Spektroskopi . . . . .                          | 1         |
| 1.2      | FERMI-FELCO . . . . .                           | 1         |
| 1.3      | Syfte . . . . .                                 | 2         |
| <b>2</b> | <b>Reaktioner och mätmetoder</b>                | <b>3</b>  |
| 2.1      | Jonisering av partiklar . . . . .               | 3         |
| 2.2      | Korrelationsmätningar . . . . .                 | 3         |
| <b>3</b> | <b>Spektrometrar och deras komponenter</b>      | <b>5</b>  |
| 3.1      | Time-of-flight och Wiley-Mclaren . . . . .      | 5         |
| 3.2      | Spektrometer . . . . .                          | 9         |
| 3.3      | Micro-channel plate detektor . . . . .          | 9         |
| <b>4</b> | <b>Simulering</b>                               | <b>13</b> |
| 4.1      | SIMION . . . . .                                | 13        |
| 4.2      | Mål . . . . .                                   | 13        |
| <b>5</b> | <b>Metod</b>                                    | <b>15</b> |
| 5.1      | Massupplösning . . . . .                        | 15        |
| 5.2      | Uppsamlingsförmåga . . . . .                    | 15        |
| 5.3      | Geometri . . . . .                              | 16        |
| 5.4      | Lua-skriptfil . . . . .                         | 16        |
| 5.5      | Datanalys . . . . .                             | 16        |
| <b>6</b> | <b>Resultat</b>                                 | <b>18</b> |
| 6.1      | Massupplösning . . . . .                        | 18        |
| 6.2      | Uppsamlingsförmåga . . . . .                    | 26        |
| <b>7</b> | <b>Diskussion</b>                               | <b>29</b> |
| 7.1      | Massupplösningförmåga . . . . .                 | 29        |
| 7.2      | Uppsamlingsförmåga . . . . .                    | 29        |
| 7.3      | Om simuleringarna och deras validitet . . . . . | 30        |
| <b>8</b> | <b>Slutsats</b>                                 | <b>31</b> |
|          | <b>Referenser</b>                               | <b>32</b> |
| <b>A</b> | <b>Lua-skript</b>                               | <b>34</b> |
| <b>B</b> | <b>.GEM-fil</b>                                 | <b>36</b> |

# 1 Introduktion

Atomens uppbyggnad, beteende och egenskaper har sedan början av 1900-talet studerats intensivt, vilket har lagt grunden för många framsteg i många discipliner inom vetenskapen. Till stor del kommer kunskapen om atomen från spektroskopin, som erbjuder ett kraftfullt verktyg för att undersöka mycket små strukturer. Egenskaperna för system av stora molekyler och många partiklar kräver dock modeller av högre komplexitet än innan och därmed avancerad mätutrustning som kan möjliggöra genomgående undersökning av sådana system.

## 1.1 Spektroskopi

Spektroskopi är ett samlingsnamn för de experimentella metoder som undersöker sambandet mellan strålning och materia. Spektroskopin hade sin början med Newtons experiment med ljus och prismor, då han visade att vitt ljus bestod av ljus med flera olika våglängder. Spektroskopin begränsades till en början av makroskopiska strukturer och elektromagnetisk strålning i det synliga spektret. I kemin kunde ämnen snart identifieras via deras spektrer och framstegen inom det området, med klassificering av specifika våglängder och metoder, lade grunden till spektroskopi som ett analytiskt verktyg inom vetenskapen [1][2]. Framsteg inom teknik och forskning gjorde det möjligt att studera elektromagnetisk strålning utanför de synliga våglängderna, men också strålning bestående av partiklar som till exempel elektroner.

De här metoderna var grundläggande för att avgöra kvantmekaniska teorier och hypoteser. Ett exempel är Rutherford's experiment med guldfolie och alfapartiklar, som gav en uppfattning om atomens struktur [3][2]. Genom spektroskopi kunde också energiövergångar i atomen observeras som ljus av bestämda våglängder. Uppfinnandet av lasern påbörjade vad som kan kallas den moderna eran av spektroskopin [4]. Idag är spektroskopi en av de grundläggande och användbara metoder som finns för att få en inblick i förlopp som sker på molekyl- och atomnivå. Som en naturlig följd av de många tillämpningsområdena finns det en stor variation spektroskopiska metoder. Gemensamt för alla är bestämmandet av ett undersökningsobjekts egenskaper genom studerande av ett spektrum, det vill säga undersökningen av en parameter som varierar kontinuerligt i ett intervall. Parametern kan vara allt från strålning, massa, kinetisk energi, beroende på vad som undersöks och den valda metoden.

Den del av spektroskopi som behandlas i den här rapporten kallas masspektroskopi och baseras i urskiljandet av partiklars massa för att kunna bestämma typen av partiklar så väl som andra egenskaper. Det grundas i hur atomer eller molekyler interagerar med elektromagnetisk strålning. Den fotoelektriska effekten medför att strålning med tillräckligt hög energi joniserar atomer, det vill säga separerar elektroner från atomkärnan, vilket leder till separerade elektroner och joner. Urskiljning av partiklarnas massa ger sedan upphov till det masspektrum som undersöks.

## 1.2 FERMI-FELCO

Grunden till den specifika spektrometer som undersöks i den här rapporten lades i två artiklar, varav en beskrev metoder för att använda klassiska koincidensmätningar för att beskriva energikorrelationerna för elektroner från samma atom [5]. Den andra detaljerade användandet av en fri-elektron-laser (FEL) för att få ner experimenttiderna [6]. En kombination av de två teknikerna demonstrerades i en tredje artikel [7] och ledde konstruktionen av en spektrometer kallad LSLC-FELCO, där LSLC står för *Linac Coherent Light Source*, en FEL belägen i Stanford, California, för vilken spektrometern var speciellt designad. FELCO står för "CORrelation studies at a Free Electron Laser". Spektrometern i den här rapporten är en fortsättning på det arbetet

och innefattar främst ett samarbete mellan Göteborgs Universitet och FERMI-labbet i Trieste, Italien. Spektrometern kallas därför officiellt FERMI-FELCO. Spektrometrar av den här typen kan ge insikt i de komplicerade förlopp som sker vid excitationer av elektroner och jonisation av molekyler, samt öppna upp för en möjlig modellering över vilka händelser som är mest prevalenta inom vilka förhållanden. Modeller av den typen kan vara till stor nytta vid förståelsen av miljöer utsatta för mycket hård strålning, som till exempel yttre atmosfären [2].

### 1.3 Syfte

Syftet med arbetet i rapporten är att med existerande teori och numeriska simuleringar som bas experimentellt konfigurera en elektron-jon-korrelationsspektrometer så att den samlar upp så mycket av den utsända informationen som möjligt. Dess funktion kommer att beskrivas utförligare i andra avsnitt i texten, men grovt förenklat kan det sägas att den har möjligheten att analysera både elektroner och joner separat men samtidigt, vilket ger en möjlighet att analysera sambandet mellan de två mätningarna.

## 2 Reaktioner och mätmetoder

Eftersom spektroskopin i rapporten utgår från analys av elektroner och joner krävs det en källa som kan generera de partiklarna. Det är dock viktigt att komma ihåg att det är provet, eller typen av partikel som är viktigt i experimentet och att spektroskopin endast är ett sätt att analysera de här partiklarna. Med det här i åtanke kan typen av prov variera avsevärt, men vanligt är organiska molekyler, exempelvis proteiner, eller andra större molekyler.

### 2.1 Jonisering av partiklar

Genom att jonisera molekylerna med elektromagnetisk strålning, det vill säga genom den fotoelektriska effekten frigörs joner och elektroner som sedan kan analyseras i spektrometern. Den strålning som används anpassas till de egenskaper som skall undersökas, men ett grundläggande krav är att dess energinivå är tillräckligt hög för att kunna jonisera de undersökta partiklarna. Som tidigare nämnts är den gällande spektrometern designad för användning med en fri-elektron-laser i energinivå runt röntgenstrålning. Det finns ingen strikt definierad gräns för röntgenstrålning, men den definieras i den här rapport till att vara över 300 elektronvolt, för att vara konsekvent med tidigare artiklar på ämnet [8]. Fri-elektron-lasrar bygger på principen att elektroner accelereras till relativistiska hastigheter och sedan låta dem passera över magneter vars poler alternerar. Resultatet blir att elektronerna färdas i en sinusformad bana parallellt med magneterna och utsänder elektromagnetisk strålning längs med banan. Strålning framställt på det här sättet kallas *synkotronstrålning*. Strålningen är inkoherent men med lämplig manipulering med hjälp av en yttre laserkälla kan strålningen fås att bli koherent med laserkällan. Fri-elektron-laser ger fördelen av laser med mycket höga våglängder, men med nackdelen av stora anläggningar som endast finns på ett fåtal platser i Europa [9]. Det är dock inte alltid så enkelt att en puls av strålning frigör en elektron som sedan kan analyseras. För att få en helhetsbild måste de mer komplicerade förloppen som kan ske vid interaktionen mellan ljus och materia beskrivas. En excitation av en elektron kan göra molekylerna instabil och få den att sönderfalla i diverse joner. Det är också möjligt att de partiklar som uppstår vid sönderfallet är oladdade, men även de kan i sin tur exciteras och sönderfalla.

Enklast är att mer än en elektron från en atom exciteras, så kallad multipel fotojonisation och i de fallen är det viktigt att kunna urskilja om elektronerna exciterades från en eller flera molekyler. Ett annat exempel är den så kallade *Augereffekten* som sker vid excitation av en elektron nära kärnan. Den exciterade elektronen lämnar ett "hål" nära kärnan, vilket följs av att en elektron i de yttre skalerna faller ned i vakansen i innerskalet under utsändande av energi. I majoriteten av fallen för molekyler som består av relativt lätta atomer tas energin upp av en tredje elektron som, om energin är hög nog, lämnar kärnan genom excitation. Det förekommer även att energin sänds ut i formen av elektromagnetisk strålning. Efter den första Augerprocessen kan en andra Augerprocess ske, då den sista exciterade elektronen också lämnar ett "hål" efter sig, varpå ytterligare elektroner kan falla ner och så vidare. Processen kan upprepas ett flertal gånger och kallas då *Augerkaskad*.

### 2.2 Korrelationsmätningar

Fenomenen ovan kan ske samtidigt vid jonisation av atomer eller molekyler och det krävs därför ett mätinstrument som kan urskilja ursprunget till de olika elektronerna. En effektiv metod, vilket också är den använda metoden för projektet, är så kallad korrelationsmätning. Enskilda elektroner, även i grupp, tillför inte alltid nog information om förloppet för att ge en tydlig bild om systemets tillstånd och utveckling. Men om joner samtidigt fångas in, kan dem ge en tydligare



bild av förloppet. En enkel version kan vara att två elektroner registreras av detektorn. Om en jon registreras under samma tidsintervall som de två elektronerna och har laddning  $2e$ , är det rimligt att anta att båda elektronerna associeras med en stabil moderjon. Om istället två joner detekteras med laddning  $1e$  var, är det rimligt att anta att elektronemissionen ledde till ett exciterat elektroniskt tillstånd i det joniserade systemet. Samtidigt kan det ge information om direkta bortfall, som exempelvis i fallet av att en elektron av tre inte detekteras. Om då en jon med laddning  $3e$  syns i spektret antyder det att en elektron har fallit bort ur resultaten.

Korrelationsmätningar ställer dock högre krav på utrustningen och ger mer komplicerade mätningar än att mäta elektroner och joner separat. Det är viktigt att veta tidsförskjutningen mellan joner och elektroner, det vill säga när elektroner och joner som hör till en specifik strålningsspul kommer fram till respektive detektorer. En korrekt kalibrerad korrelationsuppställning är dock i slutändan ett mycket kraftfullt verktyg för masspektroskopi.

### 3 Spektrometrar och deras komponenter

En spektrometers design kan variera mycket. Även spektrometrar som utnyttjar samma metod är i princip alltid skräddarsydda till ett specifikt syfte. Den generella teorin bakom deras funktion är dock ofta baserad på tidigare arbeten, vilket även gäller för FERMI-FELCO. 1955 publicerade W. C. Wiley och I.H McLaren en artikel [10] som fokuserade på designen av en ny typ av spektrometer som möjliggjorde mätningar med mycket högre massupplösning än tidigare. FERMI-FELCO är en vidareutveckling på den typen av spektrometer och dess funktion och design detaljeras i det här avsnittet.

#### 3.1 Time-of-flight och Wiley-Mclaren

Rapporten baseras på den gren av spektroskopi som kallas för masspektroskopi, specifikt time-of-flight masspektroskopi (TOF- masspektroskopi). Precis som namnet antyder är den uppmätta storheten massan på de joner som undersöks. Det är möjligt att analysera andra laddade partiklar som till exempel elektroner, men eftersom en elektrons massa är välkänd och mycket liten, kan istället kinetisk energi mätas enligt samma princip. Elektronernas kinetiska energin kan i sin tur lätt relateras till deras bindningsenergi under förutsättning av användandet av en jonisationskälla med mycket väldefinierad energi. Ekvationer i avsnittet utan referens har hämtats från artikeln *Theoretical study of space focusing in linear time-of-flight mass spectrometers* [11], som går igenom den grundläggande teorin bakom TOF-masspektroskopi.

TOF-spektroskopi utnyttjar sambandet mellan en partikels laddning och kinetiska energi genom att mäta tiden det tar för partikeln att färdas en specifik sträcka. Enligt ekvation 1 nedan har en laddad partikel i ett elektriskt fält en potentiell energi proportionell mot spänningen. Enligt klassisk fysik accelereras partikeln av potentialen och den potentiella energin konverteras till kinetisk energi enligt ekvationerna nedan.

$$E_p = qU \tag{1}$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \tag{2}$$

$$E_p = E_k \tag{3}$$

Partikelns hastighet går därmed att relatera till de elektriska fälten och om sträckan  $d$  partikeln färdas samt partikelns laddning är känd, fås ett samband mellan partikelns flygtid och dess massa med ekvation (6) enligt [12].

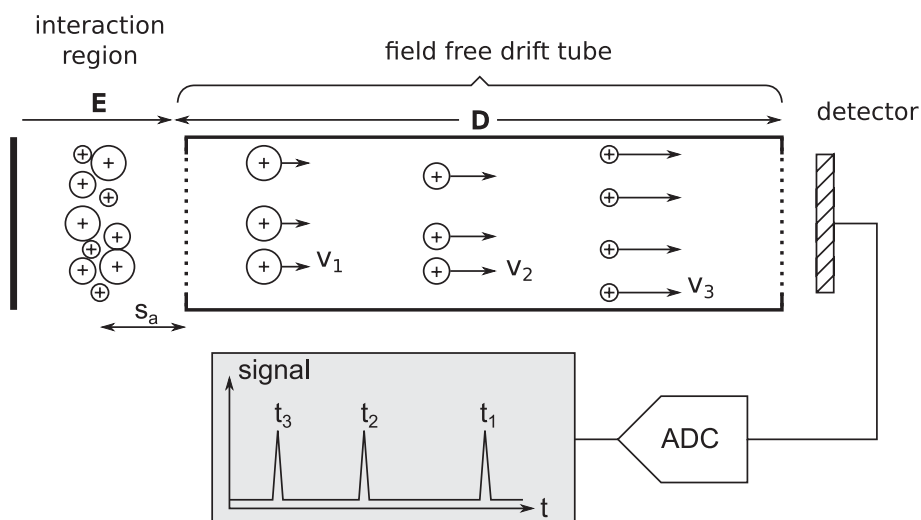
$$v = \frac{d}{t} \tag{4}$$

$$qU = \frac{1}{2}m \left( \frac{d}{t} \right)^2 \tag{5}$$

$$t = \frac{d}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m}{q}} \tag{6}$$

De ovanstående sambanden i ekvationer (1) - (6) utgör grunden i TOF-masspektroskopi.

Den del av FERMI-FELCO som kalibreras i den här rapporten är baserad på en så kallad Wiley-Mclaren-spektrometer. I grunden består Wiley-Mclaren-modellen av en lång bana, eller tub, en detektor i änden av tuben, samt elektromagnetiska fält som appliceras av elektroder



Figur 1: Wiley-McLaren spektrometer av enfältsmodell samt dess utsignal. Jonerna accelereras i regionen längst till vänster för att sedan färdas med konstant hastighet genom mittsektionen. Till slut träffar de detektorn som genererar en spänning som översätts med en analog-till-digital-omvandlare (ADC) och ger upphov till ett spektrum i tidsled. Återgiven från [8].

rakt över banan. De joner som bildas vid mätningarna accelereras av fälten och upptar en viss kinetisk energi, enligt ovan. En illustration av uppställningen syns i figur 1. Med den här bilden som bas definieras ett kartesiskt koordinatsystem med  $x$ -axeln parallellt med tuben,  $y$ -led rakt uppåt och  $z$ -led in mot pappret. För att jonerna ska färdas fritt i tuben skapas ett vakuum i det slutna systemet med en serie av pumpar, ner till ett tryck av mest  $10^{-3}$  Pa. Systemet har huvudsakligen cylindrisk symmetri, men en del faktorer hanteras separat i  $y$ -och  $z$ -led, vilket gör kartesiska koordinater att föredra i övrigt. De fält som genereras av elektroderna fungerar också som linser, analogt med funktionen hos en optisk lens. Fälten har alltså uppgiften att accelerera samt fokusera jonerna.

Efter interaktionen med fälten färdas de med konstant hastighet i ett fältfritt område och träffar därefter en detektor som registrerar laddning och tidpunkt (alla joner med samma massa och laddningsförhållande har efter en tid  $t$  färdats genom spektrometern och träffat detektorn). Helt idealt hade varje jon som färdas genom banan träffat detektorn, i vilket fall dess massa hade kunnat urskiljas perfekt.

Dock är det inte fallet i praktiken. Wiley-McLaren-modellens effektivitet beror helt på två olika faktorer: Den så kallade massupplösningen och uppsamlingseffektiviteten.

Uppsamlingseffektiviteten är helt enkelt andelen joner som träffar detektorn av de som skickas ut. Massupplösning är dock lite mer komplicerat, kortfattat är det spektrometerns förmåga att urskilja olika joners massor. Om alla joner med samma massa till laddningskvot hade accelererats vid exakt samma läge, med samma initiala hastighet och färdriktning, hade de alla färdats samma sträcka under samma tid  $t$ . I verkligheten har de exciterade jonerna en startposition spridd i ett område runt provet. Eftersom de då färdas under en längre eller kortare sträcka och tid kommer masspektret också att ge en variation i de uppmätta massorna, vilket betyder att spektret kommer ge en spridning runt de aktuella massorna. Om kalibreringen av spektrometern inte är utförd på

ett korrekt sätt är det i princip omöjligt att urskilja vilka joner som har registrerats, då det inte är möjligt att urskilja deras massor. För att kunna utföra en korrekt kalibrering av spektrometern måste de relevanta parametrarna och deras påverkan på systemet identifieras.

Eftersom massupplösningen har sin grund i hur spridda jonerna är i rummet är det naturligt att börja där. Skillnaden i position ger upphov till en tidsskillnad som ger en osäkerhet i resultaten, det vill säga att en kontinuerlig tidsförskjutning också ger upphov till en kontinuerlig förskjutning av masspektret.

$$T_1 = \frac{v_1 - u_0}{a_1} + \frac{d_2}{v_1} \quad (7)$$

$$v_1 = (u_0^2 + 2a_1d_1)^{1/2} \quad (8)$$

I ekvation (7) ges flygtiden hos en jon i ett enfältssystem, där  $v_1$  är dess sluthastighet och ges av ekvation (8).  $a_1$  är accelerationen från fältet,  $d_2$  sträckan den färdas i det accelerationsfria fältet och  $u_0$  är den initiala hastigheten i riktningen mot detektorn.  $d_1$  är längden på det elektriska fältet, eller sträckan under vilken jonen accelereras, om den startar direkt i den av ljuskällan aktiverade regionen. Det här gäller alltså för det ideella fallet. I praktiken kommer varje jon accelereras under en sträcka  $d_1 + \delta x$ , där  $\delta x$  är en godtycklig, liten förskjutning i accelerationsledet. Tidsskillnaden mellan joner kan generellt skrivas som i ekvation (9).

$$\Delta T = T(d_1) - T(\bar{d}_1) \quad (9)$$

$$T_2 = \frac{v_1 - u_0}{a_1} + \frac{v_2 - v_1}{a_2} + \frac{d_3}{v_2} \quad (10)$$

Med den störda variabeln  $\bar{d}_1 = d_1 + \delta x$ . Ekvation (10) gäller i sin tur för tvåfältssystem och det är tydligt att användandet av ett extra fält ger upphov till ytterligare en term i ekvationen. Analogt gäller att i ekvation (8) ökar varje index med 1, där  $v_1$  då blir den kinetiska energin för jonen efter det första fältet. Vid användning av fler fält upprepas resonemanget, då varje fält analyseras med hjälp av det tidigare fältet. För det tredje fältet skulle då varje index öka med 2 i ekvation (8), för det fjärde med 3 och så vidare.

$$\Delta T = \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{d^n T_m}{d \bar{d}_1^n} \right)_{\bar{d}_1} \frac{(z^n)}{n!} \quad (11)$$

Vid godtyckligt antal fält  $m$  kan den här tidsskillnaden skrivas som en Taylorserie på formen ekvation (11). Flera fält modifierar också de andra ekvationerna. För att minska inverkan av förskjutningen  $\delta x$  och få en bra kalibrering skall serien alltså modifieras så att den har så litet värde som möjligt för alla  $\delta x$ . Eftersom absolutbeloppet av termerna i en Taylorserie är av avtagande storlek på det totala resultatet innebär en kalibrering av  $n$ :te graden att alla termer bortom den  $n$ :te sätts till noll. Antalet fält i modellen begränsar dock antalet termer som kan hanteras på det här sättet.

Som exempel kan en enfältsmodell endast lösas upp till första ordningen och för högre ordningar måste fler fält utnyttjas. Uppskattningsvis ges den högsta ordningen som kan uppnås av  $2m - 2$ , där  $m > 1$  är antalet fält [11]. Resultatet blir att för två fält kan högst en lösning av andra ordningen ges. FERMI-FELCO utnyttjar tre fält, vilket gör det teoretiskt möjligt att uppnå en kalibrering av fjärde ordningen. I praktiken skulle det här dock kräva en noggrannhet hos parametrarna av runt 0,1 – 1% [11], vilket kan anses vara för snävt för att kunna uppnås i praktiken, då alla längder i spektrometern, förutom längden på det fältfria området, redan är fixerade.

Det ekvationssystem som bestämmer kalibreringen av massupplösningen ges av ekvationer (12) - (15) och en lösning av dem ger alltså en kalibrering av fjärde ordningen. Med den tidigare diskuterade bakgrunden utgick dock arbetet från att uppnå en kalibrering av andra ordningen, vilket betydde att endast ekvationer (12) - (13) behandlades. De relevanta parametrarna är som tidigare E-fälten och deras längd i  $x$ -led, samt längden på den fältfria delen. Det är dock viktigt att påpeka att i kalibreringsekvationerna nedan är det *förhållandet* mellan E-fälten och längder som påverkar och alltså inte de absoluta värdena som är viktiga. Längdkvoterna definieras som  $L_i = \frac{d_i}{d_1}$  och spänningkvoterna som  $R_i = \frac{E_i}{E_1}$ .  $X$  ges av  $X = 1 + \frac{U_0}{d_1 E_1}$  och är alltså 1 om den kinetiska begynnelseenergin är noll. I verkligheten har varje jon en kinetisk energi, men vid användandet av de här ekvationerna antas det att  $U_0 \ll d_1 E_1$ , varför  $X$  ansätts till 1. Dock är det viktigt att påpeka att den kinetiska energin inte försummas i övrigt, men eftersom endast ett fåtal reaktioner ger upphov till hög kinetisk energi betyder det att ekvationerna ger användbara lösningar i större delen av fallen, samt ger acceptabla resultat vid högre  $U_0$ . Hjälpparametern  $K_m$  införs för att förenkla ekvationernas utseende och är definierat som  $K_m = 1 + \frac{R_m L_m}{X}$ .

$$2XK_3 \left[ (K_3)^{0.5} \left( 1 - \frac{1}{R_2} \right) + \left( \frac{K_3}{K_3} \right)^{0.5} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_3} \right) + \frac{1}{R_3} \right] - L_4 = 0 \quad (12)$$

$$2XK_3 \left[ (K_3)^{1.5} \left( 1 - \frac{1}{R_2} \right) + \left( \frac{K_3}{K_3} \right)^{1.5} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_3} \right) + \frac{1}{R_3} \right] - 3L_4 = 0 \quad (13)$$

$$2XK_3 \left[ (K_3)^{2.5} \left( 1 - \frac{1}{R_2} \right) + \left( \frac{K_3}{K_3} \right)^{2.5} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_3} \right) + \frac{1}{R_3} \right] - 5L_4 = 0 \quad (14)$$

$$2XK_3 \left[ (K_3)^{3.5} \left( 1 - \frac{1}{R_2} \right) + \left( \frac{K_3}{K_3} \right)^{3.5} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_3} \right) + \frac{1}{R_3} \right] - 7L_4 = 0 \quad (15)$$

Kalibreringen har hittills endast hanterat massupplösning, men den tidigare nämnda uppsamlingsförmågan är samtidigt mycket viktig. Kort sagt är det hur många av de jonerna som färdas i spektrometern som detekteras av MCP:n. Som senare kommer att konstateras (i avsnitt 3.3) är det av intresse att sprida ut jonerna på MCP:n i så stor grad som möjligt, utan att offra hur många joner som träffar detektorn. På grund av den komplicerade geometrin med avseende på elektrodernas linseffekt är dock ekvationer motsvarande (12)-(15) gällande uppsamlingsförmågan okända. Därför hanteras kalibreringen av uppsamlingsförmågan mer kvalitativt. Generellt kan det dock sägas att till skillnad mot massupplösningen så är det de absoluta värdena på längderna och fältstyrkorna som påverkar resultatet.

Påverkan av längden på uppsamlingseffektiviteten beskrivs enklast med hjälp av rymdvinkeln. Eftersom rymdvinkeln är inverst proportionellt mot kvadraten av avståndet till provet innebär det att den effektiva träffytan minskar med ökande avstånd. Om en jon startar med en viss kinetisk energi samt färdas i en bana som avviker från  $x$ -led med en viss vinkel kommer, om banan är tillräckligt lång avvika till så stor grad att den missar detektorn, eller träffar cylinderns väggar. En alltför lång banlängd kan då påverka uppsamlingsförmågan negativt. Angående de elektriska fälten är deras sammanlagda bidrag mycket komplicerat att enkelt sammanfatta, men kan approximeras med det första fältets effekt. Fältets styrka kommer avgöra hur starkt jonerna accelereras i  $x$ -led, vilket innebär att en liten avvikelser i de andra leden kommer få mindre påverkan vid en hög hastighet i  $x$ -led.

## 3.2 Spektrometer

FERMI-FELCO är en så kallad *elektron-jon korrelationspektrometer*. Den utnyttjar TOF i två banor, en för elektroner och en för joner, därav *elektron-jon*-prefixet. De partiklar som skall analyseras släpps in i gasform till en kammare som belyses med en laserstråle. I en förenklad bild av spektrometern kan den ses som två enskilda spektrometrar med en gemensam startpunkt för de laddade partiklarna. Verkligheten är dock inte så okomplicerad, men det ger en uppfattning om spektrometerns uppbyggnad. De elektroner och joner som rör sig i spektrometern kommer båda från samma partikelprov. När gasen träffas av laserstrålen joniseras partiklarna och överlappet av laserstrålen och gasen ger upphov till en källa av laddade partiklar. Separationen av joner och elektroner sker genom att utnyttja att elektronernas höga hastighet och låga massa relativt jonerna, vilket gör det möjligt att applicera ett B-fält som påverkar elektroner kraftigt och lämnar jonerna relativt oberörda. Elektronerna färdas därefter i en bana som definieras av två magnetfält: ett mer lokaliserat men starkare fält (ca 1 Tesla), som tvingar in elektronerna i parallella banor i  $x$ -led, samt ett svagare, men mer utbrett fält som genereras av en solenoid, med styrka i ordningen 1 mT. Solenoiden utnyttjar Lorentzkraften, enligt

$$\mathbf{F} = q[\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})] \quad (16)$$

som innebär att ett magnetfält genererat av en solenoid kommer få elektronerna att färdas i en korkskravs-formad bana längs med solenoiden. Den här metoden av att använda magnetfält för att fånga elektroner kallas för *magnetisk flaska*. Jonerna blir däremot mindre påverkade av B-fälten på grund av deras större mass-till-laddningsförhållande (1 u/e) för den minsta jonen gentemot  $5,48 \cdot 10^{-4}$  u/e för en elektron).

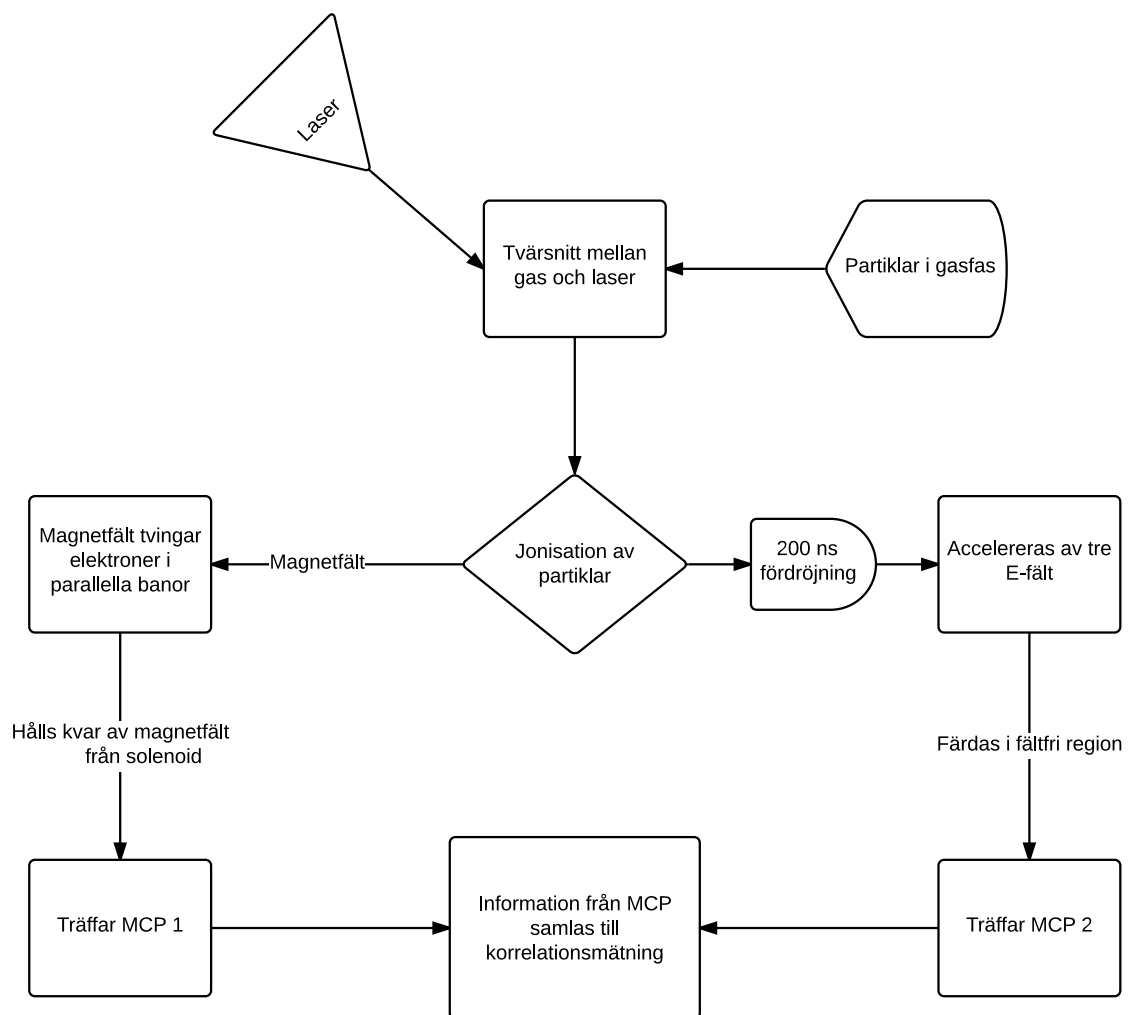
Eftersom elektronerna har en hög initial hastighet kommer de också lämna joniseringsområdet snabbare än jonerna. När de lämnat området appliceras ett antal elfält under en mycket kort tid, ca 200 nanosekunder. Elfälten accelererar jonerna i riktningen motsatt elektronerna, analogt med en trefälts Wiley-Mclaren. Tillsammans möjliggör de två banorna korrelationsmätningar, som beskrevs i avsnitt 2.2. En mycket förenklad bild av processen kan ses i figur 2.

## 3.3 Micro-channel plate detektor

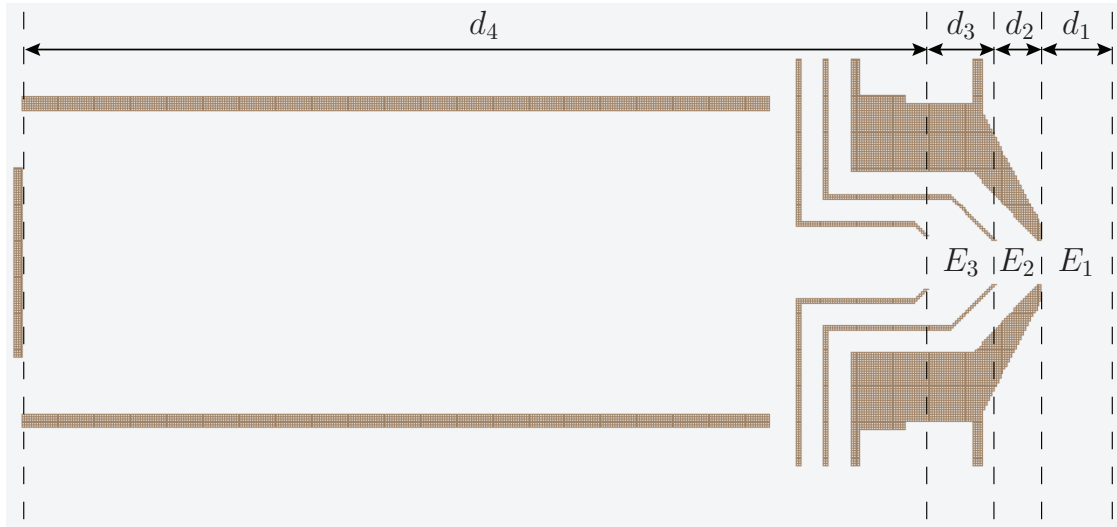
För att detektera partiklarna används två laddningskänsliga micro-channel plate (MCP) detektorer. De placeras i var sin ände av spektrometern (se figur 4) och detekterar elektroner respektive joner. Varje gång en laddad partikel träffar en platta genererar detektorn en pulsformad spänning och på så sätt markeras partiklarnas läge i tiden. Ett illustrerande exempel på utdata från en MCP kan ses i figur 1.

En MCP består i princip av många små elektronmultiplikatorrör på en glasplatta. Varje multiplikatorrör eller kanal som det också kallas har en typisk diameter på några 100 nm och är ca 1 mm långt. En platta producerar  $10^4$  elektroner för varje infallande laddad partikel. Genom att kombinera två plattor kan en förstärkning på  $10^7$  erhållas [8]. Den av MCP:n förstärkta elektronsignalen kan sedan detekteras som en spänning över en metallanod med förslagsvis ett oscilloskop.

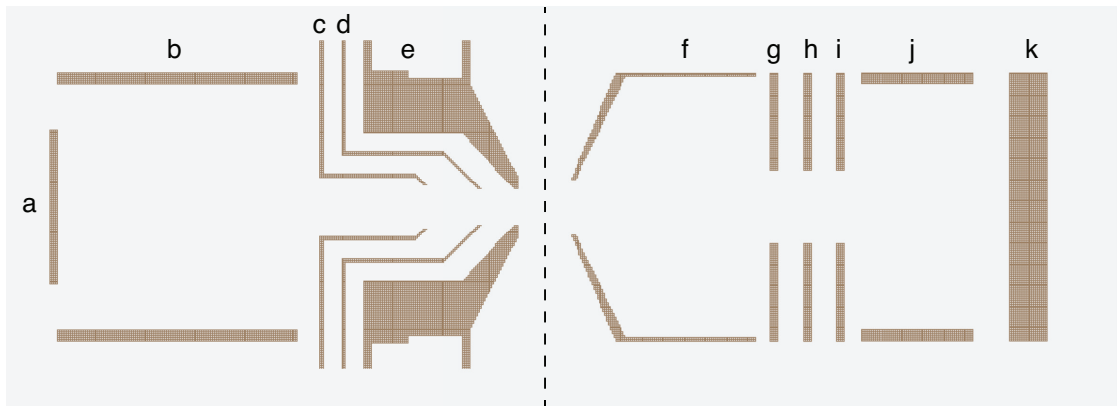
En detalj som är viktig att uppmärksamma är MCP:ns uppladdningstid efter urladdning. Efter att en laddad partikel har träffat en kanal i plattan urladdas den kanalen en kort tid, vanligtvis ca 20 ms [13]. Under den här perioden kan kanalen ej detektera ytterligare partiklar



Figur 2: En förenklad bild över händelseförloppen i FERMI-FELCO och de diverse partiklarnas bana. Processen börjar med interaktionen mellan laser och partiklar, som sedan joniseras via den fotoelektriska effekten. Separationen av joner och elektroner sker sedan genom utnyttjande av en magnetisk flaska som likriktar elektronernas rörelse, för att sedan applicera elektriska fält över jonerna som accelererar dem i en riktning motsatt elektronerna. Därefter färdas de i en fältfri region. En andel av elektronerna och joner träffar sedan MCP1 respektive MCP2 och information om den kinetiska energin (elektroner) och massan (joner) från samma reaktion kan sedan användas som korrelationsmätning. Efter att mätningen registrerats deaktiveras de elektriska fälten och processen återupprepas.

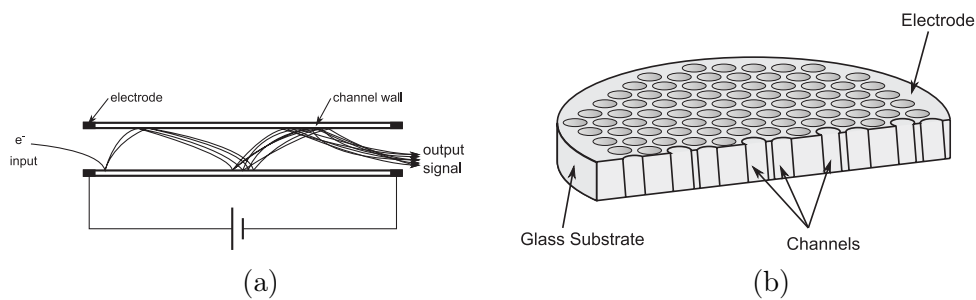


Figur 3: Tvärsnitt av jondelen för FERMI-FELCO. Fältet  $E_1$  bestäms av potentialskillnaden mellan  $e$  och  $f$  i figur 4. Här har  $x$ -axeln definierats som den i figuren horisontella symmetrilinjen med riktning åt höger medan  $y$ -axel är definierad ortogonalt mot  $x$ -axeln i papprets plan uppåt. Den sista axeln  $z$  definieras ortogonalt mot planet in i pappret.



Figur 4: Tvärsnitt av elektron-jon-korrelationsspektrometern i dess helhet med justerbara elektroder markerade med bokstäver. Notera att avstånden i figuren inte är skalenliga utan anpassade för överskådlighet. Partiklar bestrålas i den streckade linjen varpå joner accelereras till vänster av spänningen över  $e$  och  $f$  medan elektronerna tvingas till höger med hjälp av permanentmagneten i  $e$ . Jonerna fokuseras och accelereras sedan med hjälp av de linser som elektroderna  $c$ ,  $d$  och  $e$  bildar för att sedan flyga fritt fram till detektorn i  $a$  som tillsammans med cylinderns vägg  $b$  hålls vid samma potential som  $c$ .





Figur 5: Elektronmultiplikatorrör 5a samt micro-channel plate (MCP) 5b. MCP:n består av många små elektronmultiplikatorrör med ett glasliknande material i fogarna. Varje multiplikatorrör förstärker sedan infallande laddning och tillsammans med de andra multiplikatorrören upp en mätbar spänning över plattan. Återgiven från [8].

tills det att kanalen återigen är uppladdad. En tidigare studie visar att lågenergetiska joner med kinetisk energi i området 2 keV till 50 keV har detektionsgrad 60 %-85 % [13].

Det intrinsiska bortfallet i en MCP gör det viktigt att sprida ut partiklarna till så stor grad som möjligt på den tillgängliga plattan, för att se till att så många partiklar som möjligt detekteras. En träffbild av partiklar på plattan som är alltför utspridd kan dock leda till att partiklar inte träffar plattan överhuvudtaget och därmed sänka andelen detekterade joner.

För att plattorna skall kunna operera krävs ett högvakuum med ett maximalt tryck  $10^{-3}$  Pa [8].

## 4 Simulering

Då de elektriska fälten till stor del genereras av elektromagnetiska linser är det svårt att analytiskt ta fram modeller för jontrajektorierna. Som tidigare nämnts finns det teori för att analytiskt förutsäga flygtiderna, vilken till stor del också bygger upp förutsägelser för massupplösningens förmågan.

Förutsägelseerna som presenterats tidigare är dock anpassade för Wiley-Mclaren-spektrometern och inte den som syns i figur 4. Den annorlunda geometrin och teorins oförmåga att förutspå uppsamlingsförmågan gör det nödvändigt att räkna trajektorierna numeriskt genom att först lösa ut de elektriska fälten och sedan lösa rörelsekvationerna för elektronerna.

### 4.1 SIMION

För att genomföra de numeriska beräkningarna användes huvudsakligen programvaran SIMION. Med SIMION är det möjligt att modellera en omgivning med specifika elektromagnetiska egenskaper, med de resulterande fältens utseende. Genom att sedan simulera partiklar som färdas i fälten är det möjligt att visualisera och beräkna partiklarnas bana i omgivningen. I det här fallet konstruerades omgivning till att likna den fysiska spektrometer som refereras till i rapporten.

Genom att ställa in olika parametrar som längd på spektrometern, de elektriska fältens styrka och förhållandena mellan fälten, kunde sedan partiklarnas kinematik simuleras och deras väg genom spektrometern undersökas. De omgivningar som användes i SIMION specificerades genom så kallade .GEM-filer, där de önskade strukturerna i modellen lades in genom kodning. SIMION utgår från ett rutnät vars rutor fylls på med de önskade egenskaperna. Se appendix B för ett exempel på .GEM-kod. Den här specifika koden skapar randvärden för den elektrostatiska potentialen som SIMION sedan använder för att ta fram de elektriska fälten genom att lösa Laplace ekvation [14]. När spektrometern och dess fält har konstruerats i SIMION kan sedan partiklar skickas från en källa någonstans i spektrometern. Källan och dess partiklar kan variera i utbredning, initial kinetisk energi, massa, laddning, riktning och i stort sett alla parametrar relevanta för atomära partiklar.

SIMION har också ett programmeringsgränssnitt (API) för språket Lua, vilket betyder att inställning av parametrar och loopning av flera olika konfigurationer kunde hanteras via ett skript istället för manuell hantering och grafiska element i programmet.

### 4.2 Mål

Problemet bestod i att optimera massupplösningen och att maximera uppsamlingsförmågan hos spektrometers jondel genom att variera de elektriska potentialerna samt längden på den accelerationsfria delen  $d_4$  (se avsnitt 3.2).  $d_4$  är proportionell mot den fixa längden  $d_1$  med kvoten  $L_4 = \frac{d_4}{d_1}$ .

Massupplösning är ett mått på hur små massor som går att urskilja och därmed också ett mått på spektrometers precision. Upplösningen tecknas reciprokt till den av [15][16] definierade massupplösningstyrkan enligt ekvation (17).

$$\frac{2\Delta T}{T} = \frac{\Delta M}{M} \quad (17)$$

Där  $M$  är den verkliga massan för en specifik partikel och  $\Delta M$  är avstånden till den närmsta massa som kan urskiljas i ett masspektrum.

Den andra egenskapen som instället skulle maximera var instrumentets uppsamlingsförmåga enligt ekvationen

$$\frac{N_{hits}}{N}$$

med  $N$  totala antalet joner som har skapats i spektrometern och  $N_{hits}$  antalet joner som har träffat detektorn. Hög uppsamlingsförmåga är extra viktig för korrelationsexperiment eftersom korrelationsmetoder är särskilt användbara tillsammans med källor med låg repetitionstakt [7]. Det är också kombinationen av god massupplösning och hög uppsamlingsförmåga som är ovanlig i befintliga spektrometrar där detektionsgraden för joner med massa under 100 u kan vara 20 % [17]. Därför har hög uppsamlingsförmåga i princip använts som bivillkor till god massupplösning.

För att detektera alla joner krävs först och främst att alla joner träffar detektorn och inte kolliderar med andra delar av spektrometern, eller åker ut genom någon springa. Dessutom bör spridningen av joner över detektorytan vara tillräckligt stor för att MCP:n skall lyckas detektera alla träffar. Om samma kanal träffas för ofta kommer den inte att kunna reagera på jonen varför det är önskevärt att sannolikheten att träffa samma kanal mer än en gång inom dess "döda" tid bör minimeras. Strörre spridning minskar antalet joner som inte detekteras (se avsnitt 3.3). Att jonerna träffar detektorn eller inte är en binär egenskap och går därför att bestämma helt i simuleringarna.

Maxspänningen som används vid experiment i laboratoriet är 5 kV mellan första och sista elektroden. Anledningen till begränsningen, ligger i att de högspänningsbrytare som används lättare överhettar vid spänningar över 5 kV och upprepningsfrekvens runt 10 kHz samt för att minimera risken att gnistor bildas mellan de olika delarna i spektrometern. Risken för gnistbildning kan reduceras med ett gott vakuum och genom att underhålla och rengöra alla ytor inuti spektrometern[18]. Den övre begränsningen av någon elektrisk fältstyrka,  $E_i$ , som fick användas sattes till 1 MV/m.

Maximala tillåtna fältkvoter, kan uppskattas med ekvationen nedan. För definitioner se avsnitt 3.1.

$$R_2 = \left( \frac{\Delta V_{max}}{d_1 E_1} - 2 \right) - \frac{3}{2} R_3$$

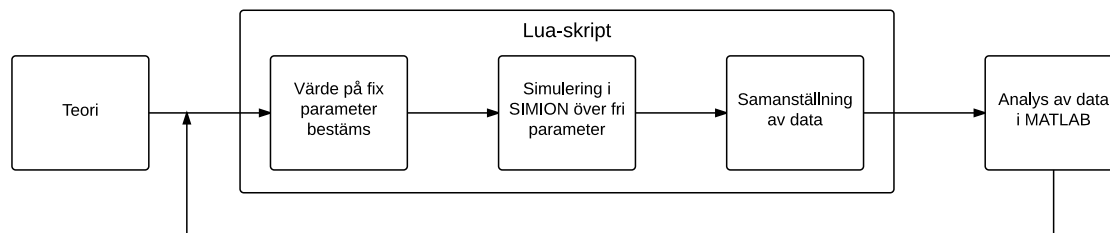
Där  $\Delta V_{max} = 5000 \text{ V}$ ,  $R_2 = \frac{E_2}{E_1}$ ,  $R_3 = \frac{E_3}{E_1}$  och  $E_1$  ställs in efter behov. Ekvationen ger en linje i  $R_2 R_3$ -planet som begränsar antalet möjliga inställningar för givet  $E_1$ .

Sammanfattningsvis kunde målet med arbetet anses uppfyllt om villkoren nedan var uppfyllda i simuleringarna.

$$\begin{cases} \frac{\Delta M}{M} \leq \frac{1}{100} \\ \frac{N_{hits}}{N} = 1 \\ \Delta V \leq 5000 \text{ V} \\ E_i \leq 1 \text{ MV/m} \end{cases}$$

## 5 Metod

Genom att simulera partikelkinematiken i SIMION med utgångspunkt i teorin var det möjligt att ta reda på vilka inställningar som presterade bäst med avseende på massupplösning och uppsamlingsförmåga.



Figur 6: En visualisering av den huvudsakliga metoden som användes i arbetet. Från teorin bestämdes ett värden på parametrar som fixerades och simuleringarna kontrollerades sedan av ett Lua-skript. Skriptet utförde sedan simuleringar i SIMION över de ej fixerade parametrarna. Data sammanställdes sedan och analyserades i MATLAB och lade grunden till vilka parametrar som fixerades i nästföljande simulering och deras värden.

### 5.1 Massupplösning

För att simulera massupplösningen för spektrometern skapades ett antal partiklar med samma massa i tre punkter som var jämt fördelade i  $x$ -led, dvs störningar för  $d_1$ , kring den plats ljus idealt skall träffa gasen. En spektrometer med maximal massupplösning kommer då att detektera de olika partiklarna samtidigt och därmed endast registrera en massa i ett histogram. Med sämre massupplösning kommer istället tre olika massor att uppenbara sig (se figurer 1 och 12), förutsatt att inget annat än  $x$ -positionen varieras. Bredden för massspektret kommer då att motsvara ett fel för massan och därmed avgöra gränsen för upplösningen som är reciprok till upplösningsstyrkan. Därför har genomgående bredden för ett spektrum med en förskjutning i  $x$ -led,  $\delta x = 0,1$  mm, använts som mått på massupplösning i den här rapporten.

Dock användes även normalfördelade förskjutningar med halvvärdesbredd på 0,1 mm i  $y$ -led och 0,01 mm i  $z$ -led för att göra resultaten mer realistiska. Anledningen till det var att ljuskällan förväntades interagera med gasen inom det här området då fokus för en röntgenlampa kan täcka en yta på  $30 \mu\text{m}$  gånger  $50 \mu\text{m}$  [8]. För att resultaten skulle vara jämförbara har framförallt vätejoner  $\text{H}^+$  (protoner) simulerats samt att  $\text{H}^+$  också är svårast att hantera med avseende på uppsamlingsförmåga då deras fart är betydligt högre andra partiklar med samma energi som är tyngre.

### 5.2 Uppsamlingsförmåga

För att testa uppsamlingsförmågan för olika inställningar användes i princip samma simuleringar som för massupplösning. Den stora skillnaden var att den parameter som varierades var i huvudsak styrkan på det första fältet  $E_1$  istället för stora områden av  $R_2$  och  $R_3$ .

Vid simuleringarna användes främst vätejoner,  $\text{H}^+$ , som gavs startenergi 15 eV i radiell led. För att resultaten skulle vara så realistiska som möjligt accepterades bara de körningar där alla

protoner som skapats också hade möjlighet att detekteras, enligt  $\frac{N_{hits}}{N} = 1$ . Det bör noteras att ingen hänsyn tagits till jonernas repulsiva växelverkan i simuleringarna då påverkan på resultatet bedömdes vara oproportionerlig mot den extra tid simuleringarna skulle ha tagit med repulsion.

De cylindriska öppningarna mellan de olika fälten kan ses i figur 3 och har storlekar,  $r_1, r_2 = 5$  mm och  $r_3 = 6$  mm samt  $r_4 = 8$  mm, sett från höger i figuren. För god uppsamlingsförmåga behövde fälten rimligtvis vara starka nog att hinna accelerera partiklarna genom fälten innan de missar någon av öppningarna eller träffar någon av spektrometers väggar.

Ytterligare en tanke i samma anda är att accelerationstiden bör vara mindre än elevationstiden för de snabba protonerna, men stor nog att inte översvämma detektorn och riskera förluster, som diskuterats i avsnitt 3.3.

Fältstyrkan  $E_1$  är den parameter som är mest intressant för uppsamlingsförmågan då den avgör övriga fälts storlek genom  $E_2 = R_2 E_1$  och  $E_3 = R_3 E_1$ .  $E_1$  antog värden 50 kV/m, 75 kV/m och 100 kV/m. Övriga två parametrar som undersökts,  $R_2$  och  $R_3$ , har båda varierats mellan 0 och 2.

Uppsamlingsförmågan räknades ut för varje uppställning genom att dividera antalet detekterade partiklar med antalet partiklar som skapats i simuleringen. Notera att ingen hänsyn har tagits till det eventuella bortfall som sker i detektorn i ovanstående resonemang, då varken detektorn eller resten av mätutrustningen har modellerats särskilt i gruppens arbete.

## 5.3 Geometri

Gruppen fick tillgång till en .GEM-fil som sedan modifierades för varje längdinställning och sparades som en ny fil. Den egenskap som ändrades var längden på spektrometers accelerationsfria del  $d_4$  och längder mellan 10 cm till 35 cm skapades.

Efter att .GEM-filer för de olika längderna skapats lästes de in i SIMION som genererade en elektrod för varje sammanhängande geometriskt objekt definierat i .GEM-filen. Nästa steg SIMION gjorde var att lösa Poissons ekvation och räkna fram motsvarande elektriska potentialer och fält för någon testspänning och lagra inställningarna i PA-filer. PA-filer för de magnetiska fälten tillhandahölls av Richard Squibb, Göteborgs universitet och kunde läsas in i arbetsbänken genom medföljande Lua-skript.

## 5.4 Lua-skriptfil

Eftersom SIMION kan skala om och superpositionera sina lösningar från .PA-filer är det möjligt att justera spänningar ad hoc [14]. Det kan göras genom att använda SIMIONs grafiska gränssnitt eller genom att styra programmet genom dess API med ett skript skrivet i Lua. Skriptet skrevs med utgångspunkt i ett skript skrivet av Richard Squibb, Göteborgs universitet, vars funktion bestod i att exportera data och ta hand om de magnetiska fälten.

Genom att lägga till inställningar för spänningarna i skriptet var det sedan möjligt att köra simuleringar över intervall av fältkvoter och få relevanta data om trajektorierna för varje partikel som simulerades. Även möjligheten att kunna byta geometri under simuleringen skrevs i skriptet vilket gjorde det möjligt att köra längre sammanhängande simuleringar där flera olika  $d_4$  undersöktes för olika fältstyrkor och kvoter. Ett exempel på ett skript kan ses i appendix A.

## 5.5 Datanalys

Filerna som genererats av SIMION vid de olika simuleringarna lästes in i MATLAB och lagrades om till .mat-filer. Från .mat-filen kunde resultaten ganska snabbt beräknas och visualiseras,

till exempel genom att rita nivåytor för de olika egenskaperna. För de olika undersökningarna lagrades flygtiden från varje körning samt vart partiklarna hade träffat i spektrometern. Flygtiden och träffpunkt lagrades tillsammans med aktuella  $R$ -värden och fältstyrka på  $E_1$ .

För beräkning av  $\Delta T$ , som användes vid undersökning av massupplösning, plockades  $t_{max}$  och  $t_{min}$  ut från varje körning. Tidsskillnaden togs som  $\Delta T = t_{max} - t_{min}$  och skall motsvara ekvation (9). Medelvärde av flygtiden användes som den ideala flygtiden  $T$  och skulle motsvara en partikel skapad i centrum av jonisationsområdet med ingen begynnelsehastighet, ( $E_k = 0$ ).

Med  $\Delta T$  och  $T$  uppskattades massupplösningen för olika kombinationer av  $R$  med  $\frac{\Delta T}{T}$ . Varje värde för massupplösningen lagrades i en matris med storlek  $i \times j$ , där  $i$  och  $j$  är antalet olika värden på  $R_2$  respektive  $R_3$ . En nivåyta av matrisen visade vart de bästa värdena för massupplösningen bredde ut sig. MATLABs funktion `contour` användes för att extrahera de punkter i  $R_2R_3$ -planet som hade bäst massupplösning. Punkterna från `contour` anpassades till en kurva med optimal massupplösning i  $R_2R_3$ -planet.

När regioner med bra massupplösning hade hittats så lades deras värden  $R_2$ ,  $R_3$  samt  $L_4$  i kolonnvektorer som sedan kunde användas till att minstakvadratanpassa ett andragradspolynom för varje  $L_4$  enligt ekvation (18).

$$R_2(R_3, L_4) = a(L_4) + b(L_4)R_3 + c(L_4)R_3^2 \quad (18)$$

Vid analys av uppsamlingsförmågan användes de lagrade träffpunkterna för att sortera ut de partiklar som eventuellt hade missat detektorn. En logisk sats som undersökte om partikeln hade en träffpunkt överensstämmande med detektorns position sorterade bort de partiklar som ej hade nått fram. De partiklar som hade träffat detektorn summerades och summan dividerades med antalet skapade partiklar. Data lagrades sedan som en filtermatris med tillhörande  $R_2$  och  $R_3$ . Om kvoten inte uppfyllde målet specificerat i avsnitt 4.2 lagrades körningen som 0 och om målet var uppfyllt lagrades istället 1.

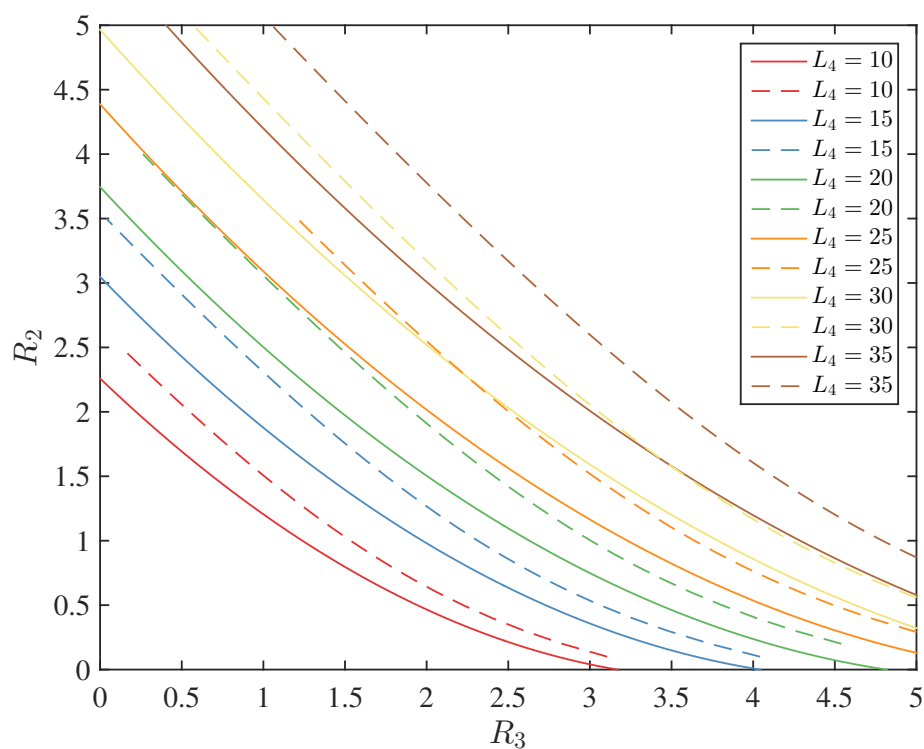
Uppsamlingsförmågan visualiserades sedan genom en nivåyta av filtermatrisen.

## 6 Resultat

Simuleringarna kördes för uppställningar vars jondel varierade mellan 135 mm och 385 mm, dvs  $L_4 = 10$  och  $L_4 = 35$ . Minsta  $E_1$  sattes till 50 kV/m men högre om det krävdes för att alla jonerna skulle detekteras.  $R_2$  och  $R_3$  varierades sedan med utgångspunkt i ekvation (12) och (13) från teorin om Wiley-Mclaren-uppställningen. För varje inställning av fältkvoterna simulerades ett hundratal partiklar. De joner som träffade detektorn hade en typisk simulerad flygtid på ca  $0,9 \mu\text{s}$ .

Resultatet av simuleringarna åskådliggjordes som nivåöytor av massupplösningsstyrka samt uppsamlingsförmåga med avseende på  $R_2$  och  $R_3$  för varje  $L_4$ . Därefter anpassades kurvor till dalarna för att kunna undersöka kurvaturen och att anpassa polynom.

### 6.1 Massupplösning

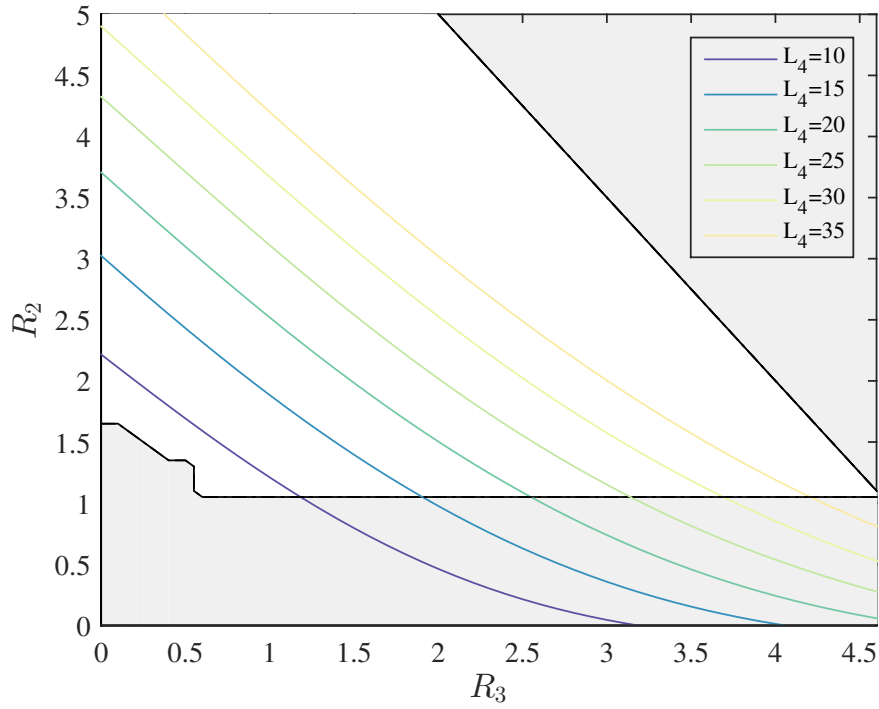


Figur 7: Ett urval av simulerade och beräknade inställningar med maximal massupplösning för olika  $L_4$ . De simulerade resultaten har åskådliggjorts med heldragna linjer medan deras beräknade motsvarighet ritats med streckade linjer. De beräknade kurvorna löser andra ordningens fokusering som beskrivs i avsnitt 3.1.

De simulerade resultaten visade att optimal massupplösning infann sig på en kurva i  $R_2R_3$ -planet beroende av  $L_4$ . Sådana kurvor har åskådliggjorts för olika  $L_4$  i figur 7 och jämförts med

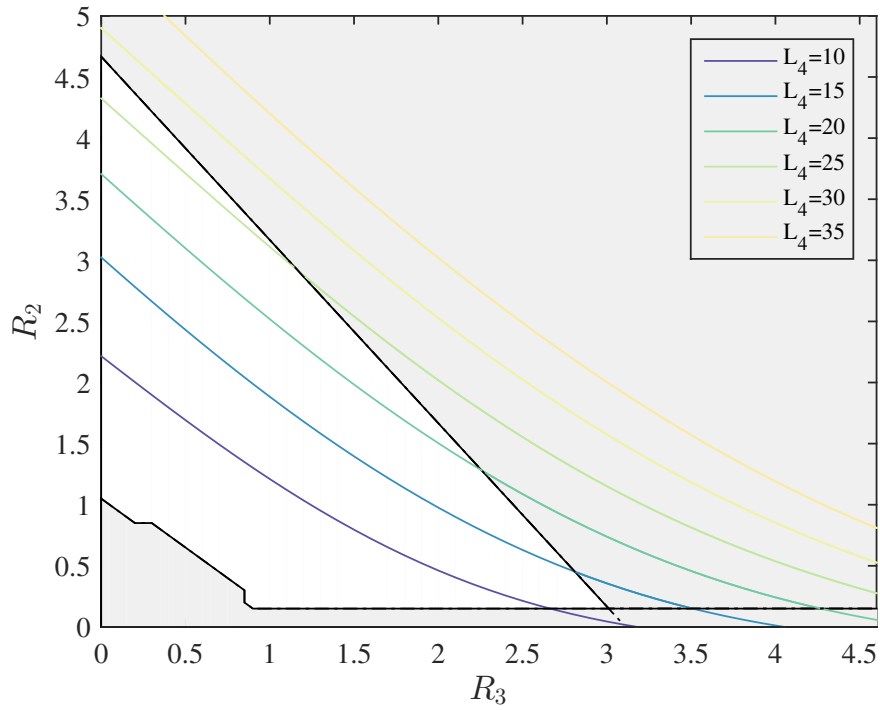
motsvarande resultat från lösningarna till ekvation (12). Kurvornas form är likvärdig för värden  $R_2, R_3 > 1$ , dock avviker de uppskattade kurvornas placering från de simulerade.

De bästa värdena för massupplösning för  $H^+$  låg i storleksordningen  $0,15 \cdot 10^{-4}$  för partiklar utan begynnelseenergi. Medelupplösningen över de linjer som tagits fram ligger i storleksordningen  $0,33 \cdot 10^{-4}$ . För partiklar med en begynnelse energi på 15 eV blir den bästa upplösningen ungefär en tiopotens sämre.

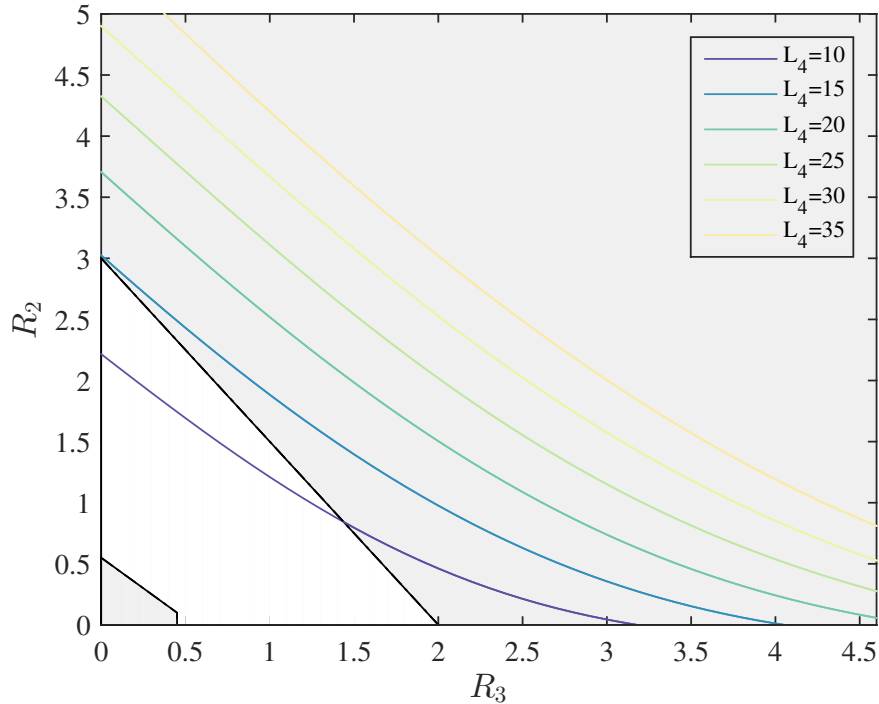


Figur 8: Längderna  $L_4 = 10$ ,  $L_4 = 15$ ,  $L_4 = 20$ ,  $L_4 = 25$ ,  $L_4 = 30$  och  $L_4 = 35$  är plottade tillsammans med begränsningarna från uppsamlingsförmågan och maximala  $R$ -värden för  $E_1 = 50$  kV/m.





Figur 9: Längderna  $L_4 = 10$ ,  $L_4 = 15$ ,  $L_4 = 20$ ,  $L_4 = 25$ ,  $L_4 = 30$  och  $L_4 = 35$  är plottade tillsammans med begränsningarna från uppsamlingsförmågan och maximala  $R$ -värden för  $E_1 = 75$  kV/m.



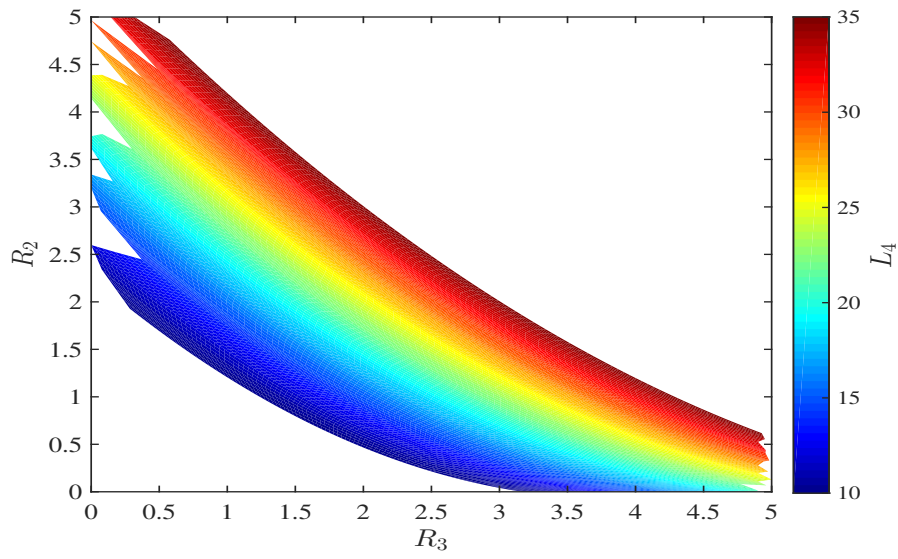
Figur 10: Längderna  $L_4 = 10$ ,  $L_4 = 15$ ,  $L_4 = 20$ ,  $L_4 = 25$ ,  $L_4 = 30$  och  $L_4 = 35$  är plottade tillsammans med begränsningarna från uppsamlingsförmågan och maximala  $R$ -värden för  $E_1 = 100$  kV/m.

Figurer 8, 9 och 10 visar vilka områden som ligger inom de begränsningar som ställts upp. Området beror på inställningar av  $E_1$  och påverkar uppsamlingsförmågan och möjligheten till god upplösningsförmåga omvänt varandra. Då det begränsande området för maxspänningen minskar ökar det begränsande området för uppsamlingsförmågan.

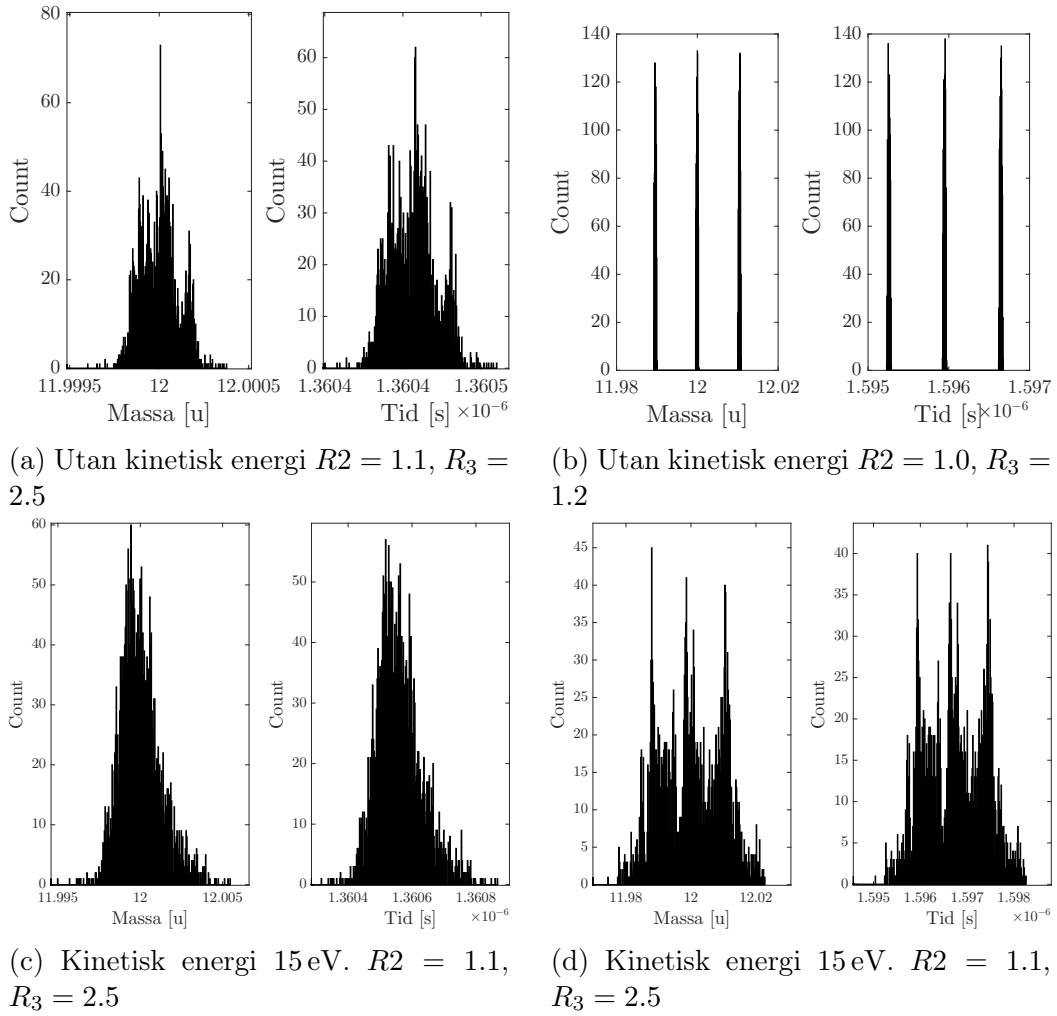
För  $E_1 = 50$  kV/m är alla längder som undersökts i simuleringsarbetet tillgängliga. Men antalet tillgängliga längder minskar avsevärt då  $E_1$  har styrkan 100 kV/m, se figur 8 och 10. Begränsningarna kommer starkt avgöra valet av längd på den fältfria delen av spektrometern. Om spektrometern inte skall förlora för mycket i flexibilitet måste en avvägning göras mellan uppsamlingsförmåga och massupplösningsförmåga.

Den längsta längd som fortfarande ger möjligheter att både öka och minska  $E_1$ , är av resultatet att döma  $L_4 = 20$ . I figur 9 finns fortfarande gott om inställningar med god upplösningsförmåga och goda marginaler till området med sämre uppsamlingsförmåga för  $L_4 = 20$ . Vid experiment där fältstyrkan behöver ökas till  $E_1 = 100$  kV/m finns ett antal användbara  $R$ -värden kvar för  $L_4 = 10$ . Men att välja en kort längd på den fältfria delen av spektrometern minskar den totala massupplösningen, vilket kan ses i ekvationerna från avsnitt 3.1. Därför ger  $L_4 = 20$  den bästa flexibiliteten kontra massupplösning och uppsamling.

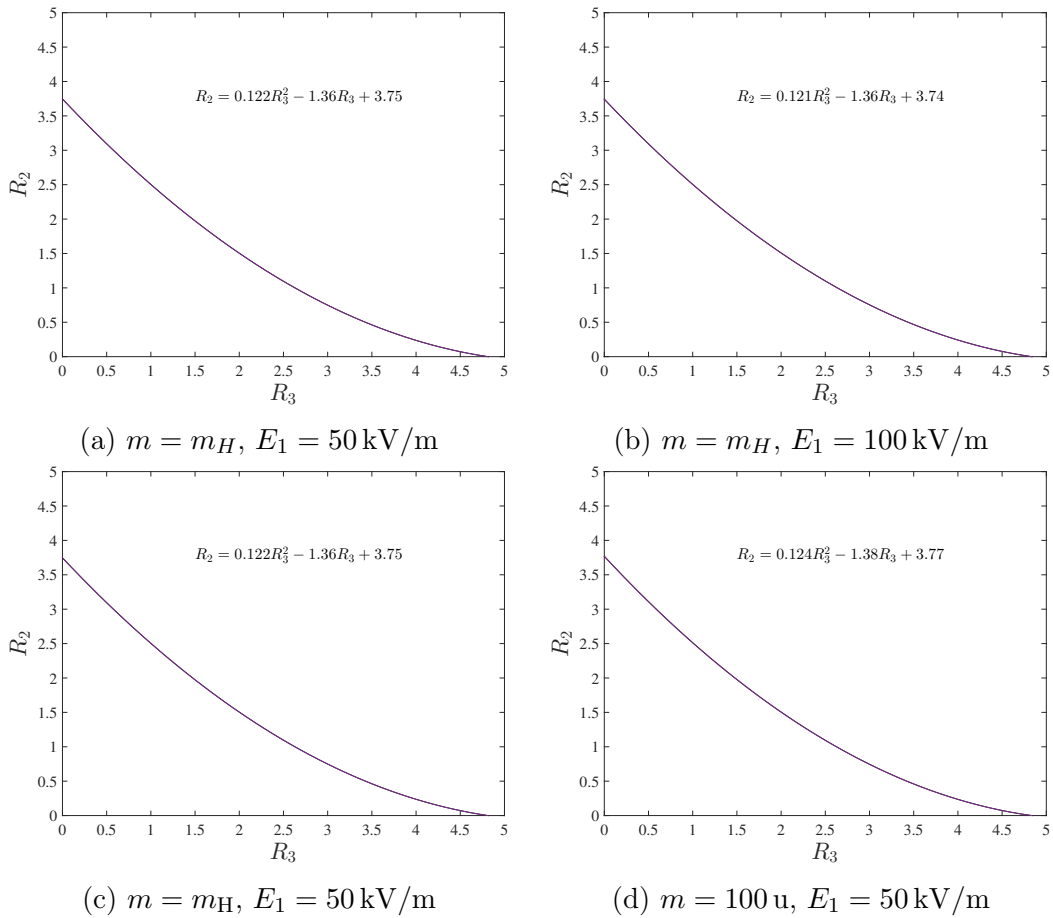
De inställningar som är optimala kan ses i sin helhet antingen som en nivåyta i figur 11 eller som en tabell med polynomkoefficienter i tabell 1



Figur 11: Simulerade inställningar för optimal massupplösning för 250 st  $H^+$  utan kinetisk energi med  $L_4$  markerat i färg. Alla punkter som är åskådliggjorda i figuren garanterar i genomsnitt en upplösning på  $10^{-4}$ .



Figur 12: Exempel på simulerat spektrum från 3000 joner med  $\delta x = 0,1$  mm och massa 12 u. Till vänster visas spektret från fokuserad uppställning och till höger visas spektret från ofokuserade uppställning. Övre figurerna visar partiklar utan kinetisk energi och de nedre visar spektret från partiklar med kinetisk energi 15 eV. Notera skillnaderna i skala mellan de olika figurerna. Övriga inställningar var  $d_4 = 20$  cm och  $E_1 = 50$  kV/m



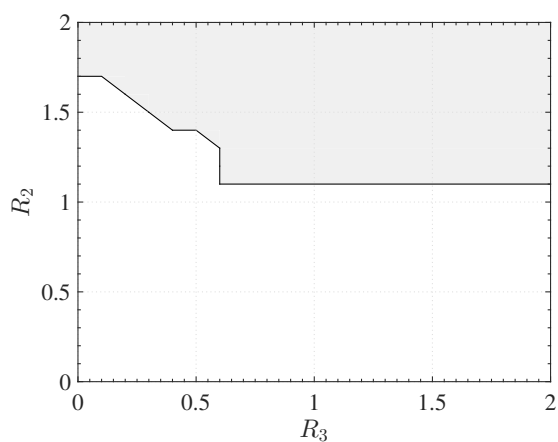
Figur 13: I övre raden jämförs  $E_1 = 50 \text{ kV/m}$  och  $E_1 = 100 \text{ kV/m}$ . I nedre raden jämför massan för en proton med massan  $100 \text{ u}$ . Längden på den fältfria delen var vid simulering av de olika inställningarna  $d_4 = 20 \text{ cm}$ .

Skillnaden i bra och dålig massupplösning är representerad i figur 12. När fältkvoterna ligger utanför linjen med optimal massupplösning syns tre tydliga toppar i spektret. Topparnas placering beror på skillnaden i flygtid som grundar sig i att de skapats runt den ideala jonisationspunkten och har olika lång väg till detektorn. I de vänstra bilderna i figuren träffar jonerna detektorn samtidigt trots skillnaden i väg och de tre topparna trycks ihop till en sammanhängande topp. Längden som använts vid simuleringen var  $L_4 = 20$  och fältstyrkan  $E_1 = 50 \text{ kV/m}$ . Kurvornas placering i  $R_2R_3$ -planet är oberoende av massan på jonen och styrkan på  $E_1$ . En jämförelse med olika massor och fältstyrkor kan ses i figur 13. Figuren visar att kurvaturen och placeringen är i stort sett den samma för de olika inställningarna.

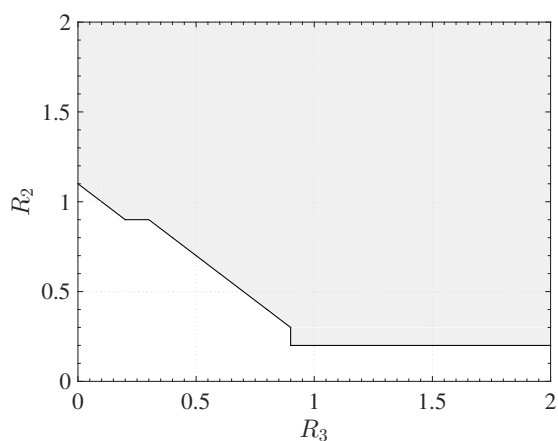
Tabell 1: Koefficienter för polynomanpassningar av grad 2 från simuleringar av  $R_2(R_3)$  för kurvor där massupplösningstyrkan är maximal givet  $L_4$ . Koefficienterna  $a, b$  och  $c$  är definierade i avsnitt 5.5.

| $L_4$ | $a$      | $b$     | $c$    |
|-------|----------|---------|--------|
| 10    | 0.16806  | -1.2361 | 2.2837 |
| 11    | 0.16379  | -1.2587 | 2.4455 |
| 12    | 0.15855  | -1.2796 | 2.6084 |
| 13    | 0.15524  | -1.3008 | 2.7662 |
| 14    | 0.14924  | -1.3126 | 2.918  |
| 15    | 0.14652  | -1.3312 | 3.0678 |
| 16    | 0.14073  | -1.3348 | 3.2028 |
| 17    | 0.13813  | -1.3509 | 3.3495 |
| 18    | 0.13654  | -1.3691 | 3.4948 |
| 19    | 0.13442  | -1.385  | 3.6361 |
| 20    | 0.13069  | -1.3897 | 3.7673 |
| 21    | 0.12553  | -1.3868 | 3.8881 |
| 22    | 0.12369  | -1.3991 | 4.0222 |
| 23    | 0.1193   | -1.4    | 4.1459 |
| 24    | 0.1142   | -1.3956 | 4.2634 |
| 25    | 0.11071  | -1.3999 | 4.3924 |
| 26    | 0.10442  | -1.3887 | 4.5024 |
| 27    | 0.10377  | -1.3986 | 4.6233 |
| 28    | 0.096663 | -1.3762 | 4.7116 |
| 29    | 0.091326 | -1.3599 | 4.8031 |
| 30    | 0.086402 | -1.3469 | 4.8996 |
| 31    | 0.08063  | -1.3244 | 4.9763 |
| 32    | 0.072897 | -1.2923 | 5.0419 |
| 33    | 0.063874 | -1.2515 | 5.0935 |
| 34    | 0.0601   | -1.2385 | 5.1768 |
| 35    | 0.053988 | -1.2096 | 5.2353 |

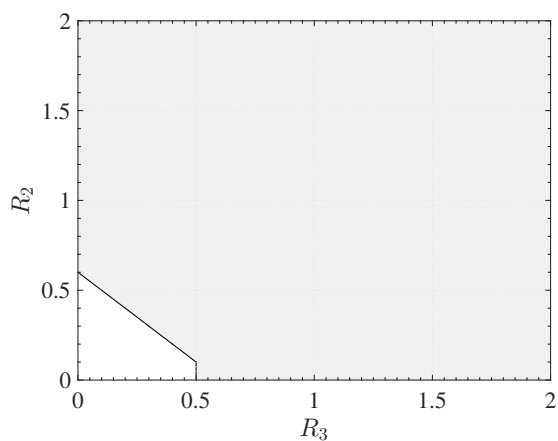
## 6.2 Uppsamlingsförmåga



(a)  $E_1 = 50 \text{ kV/m}$

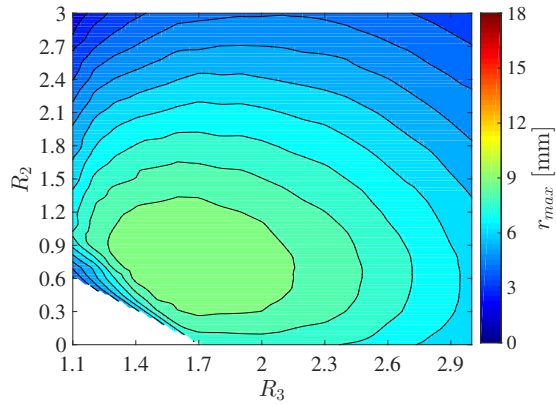


(b)  $E_1 = 75 \text{ kV/m}$

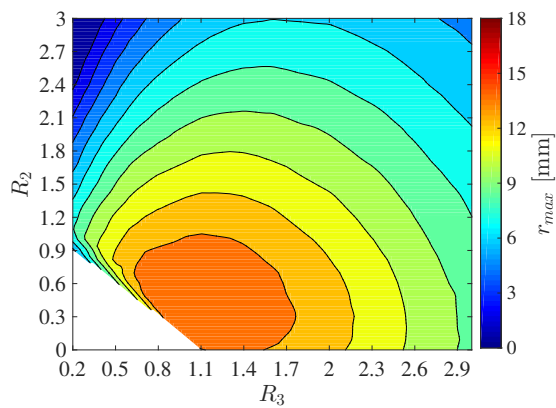


(c)  $E_1 = 100 \text{ kV/m}$

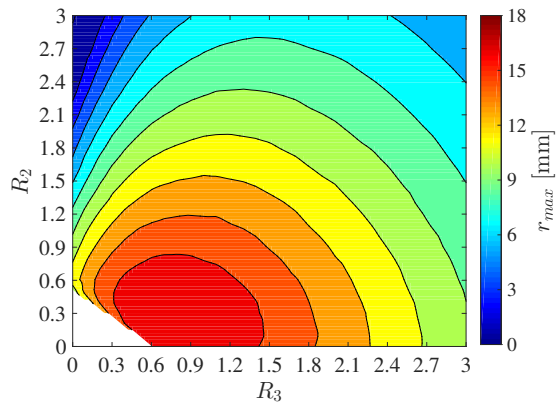
Figur 14: Uppsamlingsförmågan för  $H^+$  med  $15 \text{ eV}$  utgångsenergi för olika fältstyrkor. I det fyllda området är  $\frac{N_{hits}}{N} = 1$  uppfyllt.



(a)  $E_1 = 50 \text{ kV/m}$



(b)  $E_1 = 75 \text{ kV/m}$



(c)  $E_1 = 100 \text{ kV/m}$

Figur 15: Spridningsradier för simulerade joner på detektorplatta på 235 mm avstånd från jonkällan vilket motsvarar  $L_4 = 20$  för olika värden på  $E_1$ . Målet är att partiklarna skall spridas jämt över hela detektorn som har radien 20 mm.

Resultaten från simuleringar där uppsamlingsförmågan undersökts kan ses i figur 14. Figuren visar de tre olika fältstyrkor som undersökts, 50 kV/m, 75 kV/m och 100 kV/m med en fältfri längd  $d_4 = 20$  cm. I de gråmarkerade områdena har alla joner som skapats också haft möjlighet att detekteras, alltså områden där ekvation  $N_{hits}/N = 1$  är uppfylld.  $R_2R_3$ -planet har använts



för att visa vid vilka fältkvoter som partiklar bortfaller. Som kan ses i figurerna minskar antalet otillåtna  $R_2$ ,  $R_3$  då  $E_1$  ökar. Resultatet är omvänt det från simuleringar av massupplösning där de tillgängliga området minskar då  $E_1$  ökar.

Då  $E_1$  har storlek 50 kV/m är fältet starkt nog att tvinga in de snabba protonerna i andra fältet,  $E_2$ . Men för att de ska klara sig igenom  $E_2$  måste  $R_2 > 1$ , alltså  $E_2 > E_1$ . Då protonerna har passerat andra fältet följer uppsamlingsförmågan en sned linje med en total fältstyrka  $E_{tot}$  runt 135 kV/m, se figur 14a. Alla kurvor från resultatet i avsnitt 6.1 har tillräckligt många värden med bra massupplösning då  $R_2 > 1$  och  $R_3 > 0.6$  för att god flexibilitet fortfarande skall vara möjligt.

För  $E_1 = 75$  kV/m har minsta möjliga  $R_2$  minskat till ca  $R_2 = 0.15$ . Där efter följer återigen uppsamlingsförmågan en sned linje med samma lutning som för  $E_1 = 50$  kV/m, se figur 14b. Redan vid den fältstyrkan kommer uppsamlingsförmågan inte att vara något större problem då alla de bra  $R_2$ ,  $R_3$  värdena är tillgängliga.

I figur 14c där  $E_1 = 100$  kV/m finns endast en liten begränsning för uppsamlingsförmågan. Begränsningen kommer inte att skapa några problem då alla bra  $R$ -värden är tillgängliga.

Verkligheten är inte den samma som en simulering och resultatet påvisar inte eventuella bortfall i MCP-detektorn och tar inte hänsyn till spridningsradiens betydelse över detektorn. I figur 15 är det möjligt att se spridningsradiernas fördelning i  $R_2R_3$ -planet för olika värden på  $E_1$ . Då spektrometern är inställd på optimala  $R$ -värden kommer jonerna att spridas mindre över detektorn och förluster kommer uppstå. Figuren visar också hur fältkvoterna kan ändras så att spridningen skall bli så stor som möjligt, vilket kan vara nödvändigt för att garantera god uppsamling.

## 7 Diskussion

Med utgångspunkt i resultaten som har presenterats i figurerna 8-10 är gruppen övertygad om att god massupplösning går att kombinera med hög uppsamlingsförmåga. Massupplösningens förmågan har simulerats till värden under kravet på 1/100 med bibehållen uppsamlingsförmåga på 1. Dessutom har det i resultaten visat sig att ett stort område av inställningar för spänningarna ligger inom begränsningarna för att undvika gnistbildning och för att det skall vara möjligt att producera dem i labbet.

### 7.1 Massupplösningens förmåga

I figur 11 syns den yta i  $R_3R_2L_4$ -rummet där massupplösningen är optimal. Det är ett empiriskt bevis på att det finns ett oändligt antal optimala inställningar med avseende på massupplösningen.

Dock finns komplikationen att alla spänningar som har simulerats inte kan produceras i labbet vilket illustreras i figurer 8 till 10. I figuren går det också att se att längdkvoter upp till  $L_4 = 35$  går att hantera med optimal massupplösning.

Emellertid ändras tillgängligheten beroende på styrkan av det första fältet  $E_1$  vilket till slut kan göra det omöjligt att nå optimala förhållanden för längre spektrometrar under 5 kV begränsningen. Redan vid  $E_1 = 75$  kV saknas det optimala inställningar för den längsta spektrometern vilket kan ses i figur 9. Den stora uteslutningen av längder för starka fält kan tolkas som att massupplösningen inte har hög robusthet med avseende på  $E_1$  och  $L_4$  varför det kan argumenteras för en design med stora marginaler.

För att uppnå hög robusthet för massupplösningen anser gruppen att sista tublängden  $d_4 = 20$  cm, motsvarande  $L_4 = 20$ , skall användas då det ger både bra massupplösning och goda möjligheter att öka fältstyrkan  $E_1$  om kravet på uppsamlingsförmåga inte skulle kunna upprätthållas med låga styrkor på  $E_1$ .

Om ytan med de optimala inställningarna som kan ses i figur 11 kan det sägas att den ser ut att ha linjära områden som med enkelhet skulle kunna identifieras experimentellt. Men i en omgivning av  $R_2, R_3 = 0$  kröks ytan starkt och kan därför vara svår att lokalisera under ett försök i labbet.

### 7.2 Uppsamlingsförmåga

Ett av målen med arbetet var att höja uppsamlingsförmågan hos spektrometern för att möjliggöra högre detektionsgrad. I figur 14 syns det hur det går att uppnå maximal uppsamlingsförmåga i stora områden i  $R_2R_3$ -planet. För  $L_4 = 20$  i figuren går det att uppnå de önskade egenskaperna för spektrometern redan vid 50 kV/m, men starkare fält ger större flexibilitet.

Vi anser dock att högre fältstyrkor är som mest användbara vid användandet av längre tuber då det teoretiskt och i simuleringar har observerats att målet med uppsamlingsförmåga blir svårare att upprätthålla med större värden på  $L_4$ .

Det bör noteras att en detektionsgrad på 100 % ej förväntas, vilket skulle innebära en förbättring med en faktor 5 jämfört med tidigare[17]. Snarare förväntas detektionsgraden som högst ligga mellan 60-85 % vilket är den intriska detektionsgraden hos MCP:n. I värsta fall är det möjligt och kanske till och med sannolikt att detektionsgraden blir lägre än så då de bästa förhållandena för massupplösningen inte premierar en stor spridningsradie på detektorplattan vilket kan ses i figur 15. Där är det tydligt att spridningsradien inte är större än 12 mm av de optimala 20 mm vilket motsvarar att 36 % av alla kanaler träffas.

Dock är den höga koncentrationen av joner endast ett problem om förloppen är snabba nog (se avsnitt 3.3). Om kanalerna får 20 ms på sig att återhämta sig från en detektion kommer de ändå att kunna detektera nya joner.

En metod för att kompensera de potentiellt låga detektionsgraderna i experiment med välkända reaktioner kan vara att offra massupplösning för att få större spridningsradie. Vid ett sådant experiment skulle det kunna vara möjligt att jonerna endast behöver identifieras, vilket inte kräver bättre än 1/10 i upplösningsstyrka då jonernas massor i princip är jämna multipler av 1 u. Om  $R_2$  och  $R_3$  sänks så att de hamnar utanför det område där massupplösningens förmågan är som bäst är det möjligt att uppnå spridningsradier på 17 mm vilket motsvarar 72 % av kanalerna och kan ses i figur 15. På så sätt skulle även detektionsgraden kunna vara hög och nästan helt beroende av den intrinsiska detektionsgraden hos detektorplattan.

### 7.3 Om simuleringarna och deras validitet

Det bör beaktas att hur noggrann en simulering må vara så kan den inte representera någon annan modell än den som specificeras av användaren. Det betyder att alla avvikelser från den specificerade modellen kommer att ge avvikelser i de experimentella resultaten. I fallet med spektrometern är det rimligt att anta att spektrometers dimensioner, spänningar och elektriska fält kommer att avvika från de modellerade värdena. För de fysiska måtten antas felet vara maximalt 0,1 mm per komponent vilket skulle betyda att felet för jonspektrometern kommer att vara mindre än 0,6 mm på längden och felet för dess diameter 0,1 mm. Felet för spänningarna kommer med labbets högspänningsaggregat att vara mindre än 0,1 % [19].

En tidigare studie använde SIMION till att simulera magnetfält och fick ett relativt fel 0,16 % för fältstyrkorna [20] vilket kan ge en bild om vilken storleksordning felet kan förväntas ligga. Den siffran berättar också hur långt ifrån de simulerade inställningarna en laborant behöver röra sig för att hitta de optimala inställningarna för en fysisk spektrometer.

SIMION i sig har vissa begränsningar varav en är bristen på en modell för laddningars volym [14] vilket rimligtvis ger ett fel som växer med jonernas storlek.

Ytterligare en faktor som skulle kunna minska simuleringarnas validitet är att de gjordes utan att ta hänsyn till den repulsiva växelverkan som finns mellan jonerna. Det antogs att felet från approximationen skulle vara litet nog för att vara värd den kortare beräkningstiden för SIMION.

Slutligen kan det också nämnas att eftersom simuleringarna nästan enbart gjordes med  $H^+$  saknas till stor del förutsägelser för tyngre joner. Det fanns flera anledningar till att tyngre joner inte simulerades i lika stor utsträckning som de lätta jonerna varav den första var att ekvationerna som löses för bästa massupplösning i avsnitt 3.1 saknar massberoende.

Simuleringarna gav sedan teorin medhåll och i figur 13 syns det tydligt att lösningarna för massa  $m_H$  och 100 u i princip är identiska.

Dessutom var den partikel som var svårast att träffa detektorplattan med just  $H^+$  eftersom den vid den givna maximala kinetiska utgångsenergin 15 eV hade störst fart av alla möjliga joner. Det var alltså ett värsta möjliga scenario som undersöktes med avseende på uppsamlingsförmåga och därför antogs det att tyngre partiklar med lika stor energi också skulle träffa plattan.

## 8 Slutsats

I rapporten har metoder för att hitta en design med god massupplösning och hög uppsamlingsförmåga presenterats som kan användas till spektrometrar baserade på Wiley-Mclarens spektrometer från 1955.

De med metoden framtagna resultaten visar att det för spektrometern FERMI-FELCO i princip alltid går att hitta optimala inställningar även med begränsningar på spänningar och fältstyrkor. En viss skillnad kan antas finnas mellan den simulerade modellen och verkligheten varför hänsyn bör visas till robusthet. Gruppen argumenterar därför för en total längd på spektrometerens fältfria del på 20 cm vilket motsvarar  $L_4 = 20$  så att större intervall av inställningar blir tillgängligt för den som använder spektrometern.

Arbetet bestod till stor del av att analysera resultaten från simuleringarna manuellt och sedan simulera på nytt med utgångspunkt i resultaten. Det var en tidskrävande metod som till stor del skulle kunna automatiseras genom att använda befintliga metoder och mjukvara för optimering i tandem med SIMION.

## Referenser

- [1] Massachusetts Institute of Technology. The era of classical spectroscopy. URL <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-classical.html> [Hämtad 2015-05-16].
- [2] Raimund Feifel och Leif Karlsson. Spektroskopi på två elektroner. *Kosmos, Svenska Fysikersamfundet*, pages 119–140, 2007.
- [3] Massachusetts Institute of Technology. Spectroscopy and quantum mechanics. URL <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-quantum.html> [Hämtad 2015-05-16].
- [4] Massachusetts Institute of Technology. The era of modern spectroscopy. URL <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-modern.html> [Hämtad 2015-05-16].
- [5] John H.D. Eland et al. Complete two-electron spectra in double photoionization: The rare gases ar, kr, and xe. URL <http://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.90.053003> [Hämtad 2015-05-16].
- [6] L. J. FRASINSKI, K. CODLING, and P. A. HATHERLY. Covariance mapping: A correlation method applied to multiphoton multiple ionization. *Science*, 246(4933):1029–1031, 1989.
- [7] L. J. et al Frasinski. Dynamics of hollow atom formation in intense x-ray pulses probed by partial covariance mapping. *Phys. Rev. Lett.*, 111:073002, Augusti 2013.
- [8] Richard James Squibb. *Probing molecular structure and dynamics with coherent extreme ultraviolet and X-ray pulses*. PhD thesis, Imperial College London, 2013.
- [9] Lighsources of the world. Lightsources of europe. URL, <http://www.lightsources.org/regions/europe> [Hämtad 2015-05-19].
- [10] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time of flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of Scientific Instruments*, 26(12), 1955.
- [11] D.P. Secombe and T.J. Reddish. Theoretical study of space focusing in linear time-of-flight mass spectrometers. *Review Of Scientific Instruments Volume 72*, pages 119–140, 2001.
- [12] Ronald Stein. On time focusing and phase space dynamics in time-of-flight mass spectrometer design. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 132(1–2):29–47, 1994.
- [13] Joseph Ladislav Wiza. Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 169:587–601, 1979.
- [14] David A Dahl. Simion for the personal computer in reflection. *International Journal of Mass Spectrometry*, 200(1–3):3–25, 2000. Volume 200: The state of the field as we move into a new millenium.
- [15] Klaus Biemann. *Mass Spectrometry: Organic Chemical Applications*. 1962.
- [16] Michael Guilhaus. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. *Journal Of Mass Spectrometry*, 30:1519–1532, 1995.
- [17] John H.D. Eland och R. Feifel. Double ionisation of icn and brcn studied by a new photoelectron-photoion coincidence technique. *Chemical Physics*, 327:85–90, 2006.
- [18] A.A. Emel'yanov and E.A. Emel'yanova. A technique for evaluating the pulse breakdown voltage in vacuum. *Instruments and Experimental Techniques*, 51(1):115–118, 2008.

- [19] Heinzinger Electronic. Pnc-series. Datablad, URL <http://www.heinzinger.de/uploads/files/downloads/PNC.pdf> [Hämtad 2015-05-15].
- [20] Benjamin L et al Brown. Verification of focusing from a hemispherically shaped surface. *The American Institute of Physics Conference Proceedings*, Volume 303:200–207, 1994.

## A Lua-skript

Exempel på ett Lua-skript visas nedan. Skriptet styr en Wiley-Mclaren TOF-masspektrometer och lagrar data om jonernas trajektorier genom spektrometern. Lua-skriptet har tillhandahållits av Richard Squibb, Göteborgs universitet. Skriptet nedan är inte det som utvecklats i projektet.

```
--Open a workbench program
simion.workbench_program()

function segment.initialize_run()
  -- Create the file for output
  -----
  fileID = io.open("simionoutput.csv", "w")

  -- Define your Column Headers (make sure they
  relate to the stuff in the actions segment)

  fileID:write("Start X position (mm)\t")
  fileID:write("Start Y position (mm)\t")
  fileID:write("Start Z position (mm)\t")
  fileID:write("Start X Velocity (mm/us)\t")
  fileID:write("Start Y Velocity (mm/us)\t")
  fileID:write("Start Z Velocity (mm/us)\t")
  fileID:write("Mass (amu)\t")
  fileID:write("Kinetic Energy (eV) at creation\t")
  fileID:write("Kinetic Energy (eV) on splat\t")
  fileID:write("TOF (us)\t")
  fileID:write("Splat X (mm)\t")
  fileID:write("Splat Y (mm)\t")
  fileID:write("Splat Z (mm)\t")
  fileID:write("Splat Radius (mm)\n")
  -- Resets particle count for the fly segment
  particle_count = 0
  x = {}
  y = {}
  z = {}
  m = {}
  vx = {}
  vy = {}
  vz = {}
  ke = {}

end

-- Called on initialization of the ion. Can be used to set ion parameters
-----
function segment.initialize()
  --Record the ion parameters at the start of the flight
  -----
  n = ion_number
```

```

x[n] = ion_px_mm
y[n] = ion_py_mm
z[n] = ion_pz_mm
m[n] = ion_mass
vx[n] = ion_vx_mm
vy[n] = ion_vy_mm
vz[n] = ion_vz_mm
ke[n] = ((math.pow((1000 * vx[n]),2) + math.pow((1000 * vy[n]),2)
          + math.pow((1000 * vz[n]),2)) * 0.5 * m[n] * 1.0365e-8)

end
-- SIMION other_actions segment.  Called on every time-step.
-----
function segment.other_actions()
  ---
  if ion_px_mm >= 470.0 then ion_splat = -1 end

  if ion_splat == -1 then

    n = ion_number
    fileID:write(x[n],"\t")
    fileID:write(y[n],"\t")
    fileID:write(z[n],"\t")
    fileID:write(vx[n],"\t")
    fileID:write(vy[n],"\t")
    fileID:write(vz[n],"\t")
    fileID:write(m[n],"\t")
    fileID:write(ke[n],"\t")
    fileID:write(((math.pow((1000 * ion_vx_mm),2) +
                    math.pow((1000 * ion_vy_mm),2) +
                    math.pow((1000 * ion_vz_mm),2)) * 0.5 * m[n] * 1.0365e-8),"\t")
    fileID:write(ion_time_of_flight,"\t")
    fileID:write(ion_px_mm,"\t")
    fileID:write(ion_py_mm,"\t")
    fileID:write(ion_pz_mm,"\t")
    fileID:write(math.sqrt(math.pow(ion_py_mm,2)+math.pow(ion_pz_mm,2)),"\n")
    ion_splat = 7 --workaround for a double write bug.
  end
end

--Called on termination of the run
-----
function segment.terminate_run()
  io.close(fileID)
end

```



## B .GEM-fil

Nedan presenteras ett exempel på en geometrifiil som definierar en spektrometers dimensioner för SIMION. Exemplet är ett som har använts för att simulera diverse inställningar med  $L_4 = 20$ . .GEM-filen nedan är nästan helt designad av Richard Squibb, Göteborgs universitet.

```
;Theoretical designs for the Magnetic Bottle
;1 Unit = 0.5mm
```

```
pa_define(5001,161,1,Cylindrical,y);
```

```
;Electrode 1
```

```
;Grid
electrode(1) {
  fill{
    within{
      polyline(620,15,
              644,73
              720,73
              720,71
              649,71
              622,15)} ;endcap
    }
  }
}
```

```
;First retard
electrode(2){
  fill{
    within{
      box(728,20,732,73)
    }
  }
}
```

```
;Second retarder
electrode(3){
  fill{
    within{
      box(746,20,750,73)
    }
  }
}
```

```
;Third retarder
electrode(4){
  fill{
    within{
```

```

        box(764,20,768,73)
    }
}

; FLight tube
electrode(5){
    fill{
        within{
            box(780,67,4780,73)
        }
    }
}

;MCP
electrode(6){
    fill{
        within{
            box(4800,0,4820,73)
        }
    }
}

;-----Ion Spectrometer-----

; Polecap and magnet

electrode(7){
    fill{
        ;polecap
        within{
            polyline(580,10,
                580,16,
                554,66,
                550,66,
                550,40,
                578,10
            )
        }

        ;magnet
        within{
            box(550,40,500,70)
        }
    }
}

```

```

        ;plate1
        within{
            box(554,66,550,90)
        }
        ;plate2
        within{
            box(500,40,496,90)
        }
        ;brace
        within{
            box(520,70,500,74)
        }
    }
}

; Ion accelerator

electrode(8){
    fill{
        within{
            polyline(560,10,
                540,30,
                486,30,
                486,90,
                484,90,
                484,28,
                540,28,
                558,10
            )
        }
    }
}

; Ion accelerator

electrode(9){
    fill{
        within{
            polyline(530,12,
                524,18,
                474,18,
                474,90,
                472,90,
                472,16,
                524,16,
                528,12
            )
        }
    }
}
}

```

```
;Flight Tube

electrode(10){
  fill{
    within{box(130,67,460,73)}
  }
}

; MCP

electrode(11){
  fill{
    within{box(126,0,130,42)}
  }
}
```