

На правах рукописи

Помозов Тимофей Вячеславович

**РАЗРАБОТКА БЕССЕТОЧНЫХ ИОННО-
ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
ВРЕМЯПРОЛЁТНЫХ МАСС-АНАЛИЗАТОРОВ**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2012

Работа выполнена в лаборатории биомедицинской масс-спектрометрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Явор Михаил Игоревич, ИАП РАН

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Голиков Юрий Константинович,
СПбГПУ

доктор физико-математических наук,
профессор Ганеев Александр Ахатович,
СПбГУ

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А.Ф.
Иоффе Российской академии наук

Защита состоится 22 июня 2012 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д002.034.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН) по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31 – 33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАП РАН по адресу: 190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., 26. Отзывы на автореферат и диссертацию направлять по адресу: 190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., 26, диссертационный совет.

Автореферат разослан 21 мая 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 002.034.01, кандидат физ.-мат. наук, с.н.с.

А.П. Щербаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Времяпролётная масс-спектрометрия, использующая разделение ионов по массам за счёт различия времён пролёта коротких импульсных пакетов заряженных частиц, на сегодняшний день является один из самых мощных и востребованных методов в самых разнообразных областях исследования вещества (атомная и молекулярная физика, химия, биология, геология, фармацевтика и многие другие), а времяпролётный масс-спектрометр (ВПМС) является в настоящее время одним из самых популярных типов масс-анализаторов.

Разрешающая способность – одна из важнейших аналитических характеристик ВПМС, стремление к увеличению которой представляет собой общую тенденцию в истории развития масс-спектрометров вообще и времяпролётных приборов в частности. Необходимость улучшения данной характеристики диктуется расширением области применений времяпролётного метода анализа вещества на области задач, характеризующихся сложными молекулярными масс-спектрами (нефтехимия, протеомика и т.д.) или наличием в атомных спектрах близких по массе изобар (анализ редких изотопов в ядерной физике). При присущих времяпролётному методу уникальных качеств, таких как возможность анализа ионов в практически неограниченном диапазоне масс, высокая чувствительность и информативность получаемых масс-спектров, скорость анализа и точность определения массы, достижение высокой разрешающей способности делает ВПМС незаменимыми приборами в перечисленных выше областях исследований. Кроме того, обеспечение сравнимых значений разрешающей способности по полувысоте пиков и на малых уровнях их высот, т.е. улучшение формы регистрируемых сигналов, позволяет существенно улучшить динамический диапазон ВПМС и, таким образом, расширить диапазон их применений, в том числе на область изотопного анализа.

Один из возможных перспективных способов увеличения разрешающей способности ВПМС – уменьшение временных искажений сигнала (аббераций), вносимых ионно-оптическими элементами масс-анализатора. Понятие «ионно-оптические элементы» здесь включает в себя ортогональные ускорители и ионные зеркала для ВПМС рефлекторного типа и многоотражательных ВПМС (МОВПМС). Выбор указанных оптических элементов обусловлен тем, что в настоящее время подавляющее большинство ВПМС использует ионные зеркала для компенсации временного уширения ионных пакетов, возникающего вследствие их энергоразброса, а ортогональный ускоритель, в свою очередь, является наиболее широко используемым способом создания импульсных ионных пучков из стационарных потоков заряженных частиц. В диссертации рассматриваются в основном планарные бессеточные зеркала с двумерной

структурой электростатического поля, поскольку они являются основой для МОВПМС с незамкнутым циклом движения ионов и, соответственно, с неограниченным диапазоном масс ионов.

Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью разработки нового поколения бессеточных ионно-оптических элементов с улучшенными свойствами с целью увеличения разрешающей способности ВПМС, в том числе МОВПМС.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы является разработка бессеточных ионно-оптических элементов ВПМС планарного типа, обеспечивающих малые искажения временного сигнала. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Адаптация программного обеспечения, используемого для расчёта и оптимизации абберационных коэффициентов бессеточных ионных зеркал, с целью включения в список оптимизируемых параметров длин электродов планарных и осесимметричных ионных зеркал.

2. Разработка ионно-оптической схемы конструктивно простого бессеточного ионного зеркала с двумя управляющими потенциалами, обладающего малыми абберациями времени пролёта, с целью применения в ВПМС рефлекторного типа высокого разрешения.

3. Разработка ионно-оптических схем бессеточных ионных зеркал с высоким порядком фокусировки времени пролёта по энергии и пространственным параметрам ионных пучков.

4. Разработка и оптимизация ионно-оптической схемы бессеточного ортогонального ускорителя, вносящей малые временные искажения в пакеты заряженных частиц.

Основные положения, выносимые на защиту

Совокупность результатов, достигнутых в настоящей диссертационной работе, позволяют сформулировать ряд основных положений, выносимых на защиту и представляющих **научную новизну** данной работы. На защиту выносятся:

1. Ионно-оптическая схема бессеточного планарного ионного зеркала для ВПМС рефлекторного типа, управляемого двумя источниками питания и обладающего свойствами фокусировки третьего порядка времени пролёта по энергии и второго порядка по пространственным параметрам ионных пакетов.

2. Ионно-оптические схемы бессеточных планарных ионных зеркал, обладающих свойствами фокусировки четвёртого и пятого порядков времени пролёта по энергии и пространственной изохронности во втором абберационном порядке.

3. Ионно-оптическая схема бессеточного планарного ионного зеркала, обладающего свойством полной фокусировки третьего порядка времени пролёта по энергии и пространственным параметрам пакета ионов.

4. Ионно-оптическая схема бессеточного ортогонального ускорителя с малыми искажениями формируемого временного сигнала.

Достоверность результатов работы обеспечивается корректностью применяемых математических и компьютерных методов моделирования ионно-оптических систем, совпадением результатов моделирования известных систем с описанными в литературе, а также совпадением результатов моделирования, проведенных различными методами.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что применение в ВПМС и МОВПМС предлагаемых в ней ионно-оптических решений позволит создать новое поколение времяпролетных масс-спектрометров, характеризующихся сверхвысокой разрешающей способностью (более 100 000), а также широким динамическим диапазоном (более 10^5), для высокоскоростного анализа сложных веществ и соединений. Предложенные в настоящей диссертационной работе схемы ионных зеркал, обладающих уникальными ионно-оптическими характеристиками, могут служить основой создания ВПМС, использующих не только планарные, но и осесимметричные зеркала.

Личный вклад автора

Представленные в диссертации новые результаты исследований и оптимизации ионно-оптических схем бессеточных элементов для ВПМС получены лично автором.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конкурсе научных работ молодых учёных ИАП РАН (Санкт-Петербург, 2010 г.), на семинаре «Успехи современной масс-спектрометрии» ИАП РАН (Санкт-Петербург, 2010 г.), на Первой Международной конференции «Advances in radioactive isotope science» (Лёвен (Бельгия), 2011 г.), на Десятом Всероссийском семинаре «Проблемы теоретической и прикладной электронной и ионной оптики» (Москва, 2011 г.) и на IV Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 2011 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 3 печатных работы в отечественных изданиях, входящих в перечень ВАК, список которых приведён в конце автореферата.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы из 70 наименований. Материал содержит 153 с., 70 рис. и 10 табл.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована её цель, содержится краткое описание структуры диссертации с указанием выносимых на защиту положений, а также приводятся сведения об апробации работы.

Первая глава является обзорной и посвящена истории и современному состоянию развития ВПМС.

Первый ВПМС был предложен в конце 1940-х годов [1] и представлял собой линейный анализатор, основными компонентами которого являлись импульсный ионный источник с одноступенчатым ускорением, дрейфовое пространство и детектор. Несмотря на дешевизну, простоту конструкции и компактность, первые времяпролётные приборы не имели практической значимости и значительно уступали масс-анализаторам других типов из-за чрезвычайно низкой разрешающей способности, которая была ограничена в первую очередь малым временем пролёта ионов, временем разворота заряженных частиц в ускорителе, абберациями времени пролёта по энергии (среди которых наибольший вклад вносит абберация второго порядка времени пролёта по энергии), невысоким качеством системы регистрации и составляла менее 100.

Устранение абберации второго порядка времени пролёта по энергии и увеличение длины времяпролётного прибора стало возможным при использовании импульсного источника с двухступенчатым ускорением заряженных частиц, впервые предложенного в середине 1950-х годов [2], благодаря чему разрешающая способность была увеличена до нескольких сотен. С линейных ВПМС с двухступенчатым ускорением ионов начинается история первых коммерческих времяпролётных приборов.

Существенно более эффективное решение – компенсация энергоразброса в электростатических зеркалах – впервые было предложено в теоретической работе Алиханова [3], а её экспериментальная реализация подтверждена в работе Мамырина [4]. Альтернативным способом компенсации энергоразброса заряженных частиц является применение электростатических секторных полей [5 – 6].

Традиционные зеркала для простейших ВПМС (рефлектронов) – приборов с однократным отражением ионных пакетов – состоят из промежутков однородного тормозящего поля, отделённых друг от друга и от дрейфового пространства сеточными электродами. Использование сеток в конструкции ионных зеркал сопровождается целым рядом негативных эффектов: малоугловым рассеянием ионных пакетов на неоднородностях поля вблизи сеток, приводящим к искажениям, увеличивающим длительность временного сигнала в плоскости детектора (по этой причине пики спектра масс, полученные, полученные времяпролётным методом, характеризуются типичными длинными «хвостами», ограничивающими динамический диапазон масс-спектрометра в режиме высокой разрешающей способности),

уменьшением трансмиссии ионов, обусловленным конечной прозрачностью сеточных электродов и рассеянием на большие углы, эффектами зарядки, нагревом и фрагментацией заряженных частиц. Перечисленных недостатков лишены бессеточные зеркала, поэтому их использование позволяет существенно улучшить параметры рефлектрона при работе в режиме высокого разрешения по массе (> 10000 на полувысоте пика). Наиболее высококачественным известным в настоящее время бессеточным зеркалом для рефлектрона с двумя управляющими потенциалами является аксиально-симметричное зеркало Фрея [7], сочетающее в себе свойства пространственной фокусировки ионных пакетов и фокусировку второго порядка времени пролёта по энергии. Разрешающая способность времяпролётных приборов рефлектронного типа, как правило, находится в диапазоне 1000 – 15000.

Использование ионных зеркал даёт возможность существенно снизить уширение временного сигнала в ВПМС, связанное с энергоразбросом ионных пакетов, формируемых в импульсном источнике или конвертере. В этом случае основным фактором, ограничивающим разрешающую способность ВПМС, остаётся время разворота заряженных частиц в источнике/конвертере, которое по техническим причинам не может быть сделано меньшим определённого уровня. Таким образом, остающимся ресурсом увеличения разрешающей способности ВПМС является увеличение общего времени пролёта заряженных частиц, которое может быть достигнуто путём «складывания» ионных траекторий. Такое «складывание», в свою очередь, может быть реализовано двумя разными способами: с замыканием траекторий заряженных частиц в периодические циклы (схемы МОВПМС с ограниченным массовым диапазоном) и без зацикливания траекторий (схемы МОВПМС с неограниченным массовым диапазоном). Хотя идея зацикливания траекторий при помощи многократных отражений между двумя электростатическими зеркалами впервые была предложена ещё в середине 1950-х годов в теоретической работе Алиханова [3], однако, попытки реализации МОВПМС начали предприниматься лишь в начале 1990-х годов. Ввиду неудовлетворительных ионно-оптических характеристик бессеточных зеркал и малого количества отражений, первые МОВПМС демонстрировали низкую разрешающую способность. Самые высококачественные известные к настоящему времени бессеточные ионные зеркала для МОВПМС обладают свойствами эффективного удержания ионных пакетов вблизи оптической оси анализатора на всей длине пути, пространственной изохронностью во втором абберационном порядке и фокусировкой третьего порядка времени пролёта по энергии [8]. Разрешающая способность современных МОВПМС составляет порядка 100000 в режиме неограниченного массового диапазона и 200000 в режиме зацикливания ионных траекторий. По величинам достигаемой разрешающей способности МОВПМС уступают лишь приборам ион-циклотронного резонанса.

Абсолютное большинство используемых в настоящее время в масс-спектрометрии ионных источников являются непрерывными или могут быть преобразованы в таковые. Согласование ВПМС с такими источниками осуществляется посредством применения импульсных конвертеров, преобразующих стационарный поток ионов в импульсные пакеты. Наиболее широко используемым импульсным конвертером в настоящее время является ортогональный ускоритель, в котором узкий непрерывный ионный пучок пропускается в пространстве между двумя электродами и периодически ускоряется однородным электрическим полем в перпендикулярном направлении [9]. Традиционная конструкция ортогонального ускорителя предусматривает наличие, как минимум, трёх сеточных электродов.

Вторая глава диссертации посвящена разработке бессеточных зеркал для ВПМС.

В **первом разделе** главы 2 дано описание общей процедуры расчёта и оптимизации аберрационных коэффициентов бессеточных ионных зеркал.

Электростатические поля планарных и осесимметричных ионных зеркал имеют двумерную структуру, и их пространственные распределения полностью определяются соответствующими распределениями потенциала $U_0^{pl}(z)$ и $U_0^{ax}(z)$ вдоль оптической оси z . Распределение потенциала на оптической оси в компьютерной программе, которая используется для оптимизации свойств рассматриваемых в рамках данной работы ионных зеркал, в общем случае (при электродах произвольной формы и при наличии

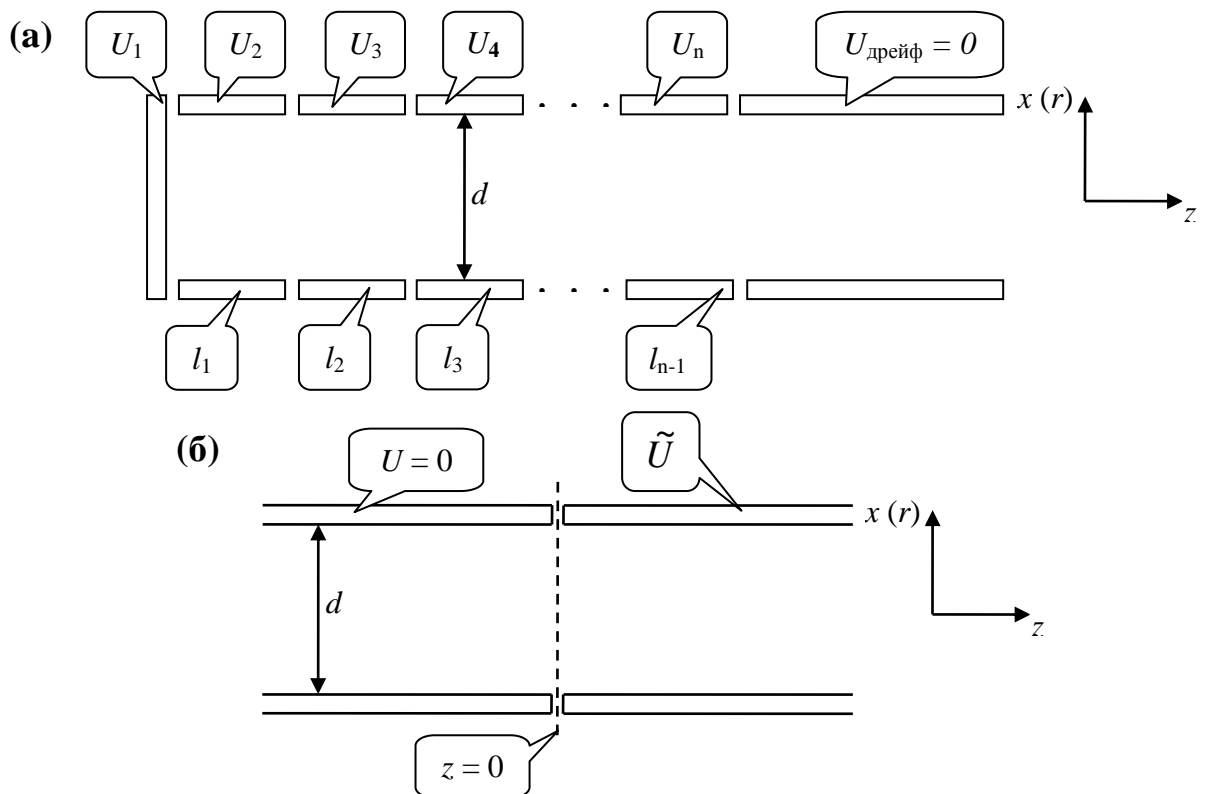


Рисунок 1. Схемы n -электродного зеркала (а) и двухэлектродной системы (б) с отсутствующими межэлектродными зазорами в продольном направлении.

продольных зазоров между ними) вычисляется методом граничных элементов. Затем выполняется интегрирование траекторий заряженных частиц, вычисление абберрационных коэффициентов и оптимизация параметров зеркала в соответствии с заданной целевой функцией. Расчёт коэффициентов абберрационных разложений, которые являются частными производными разных порядков функций нескольких переменных, производится методом дифференциальной алгебры [10]. При численном расчёте электростатического поля методом граничных элементов оптимизируемыми параметрами ионного зеркала являются потенциалы электродов зеркала и положение центральной плоскости. Однако, если считать, что межэлектродные размеры в продольном направлении малы, то функции $U_0^{pl}(z)$ и $U_0^{ax}(z)$ для, в общем случае, n -электродных зеркал (рис. 1,а) могут быть выражены через суперпозицию потенциала двухэлектродной системы $\tilde{U}_0^{pl(ax)}$ (рис. 1,б):

$$U_0^{pl(ax)}(z) = 2\tilde{U}_0^{pl(ax)}(U_1, -z) + 2\tilde{U}_0^{pl(ax)}(U_2, z) + \tilde{U}_0^{pl(ax)}(-U_2, z - l_1) + \tilde{U}_0^{pl(ax)}(-U_2, z + l_1) + \tilde{U}_0^{pl(ax)}(U_3, z - l_1) + \tilde{U}_0^{pl(ax)}(U_3, z + l_1) + \tilde{U}_0^{pl(ax)}(-U_3, z - l_1 - l_2) + \tilde{U}_0^{pl(ax)}(-U_3, z + l_1 + l_2) + \dots \quad (1)$$

Для планарной двухэлектродной системы аналитический вид функции $\tilde{U}_0^{pl}(z)$ может быть найден при конформном отображении этой системы на верхнюю полуплоскость и имеет вид $\tilde{U}_0^{pl}(z) = 2\tilde{U} \arctan(\exp(\pi z / d))$. Для функции $\tilde{U}_0^{ax}(z)$ простого аналитического представления не существует. Приближённое выражение для $\tilde{U}_0^{ax}(z)$ приведено в работе [11], однако, как показывают расчёты, оно является слишком грубым для вычисления абберрационных коэффициентов осесимметричных ионных зеркал. Путём аппроксимации численных значений напряжённости поля на оптической оси осесимметричной двухэлектродной системы, полученных в программе SIMION 8.0 [12], нами было найдено выражение для $\tilde{E}_0^{ax}(z)$, на порядок превосходящее по точности ранее известную аппроксимирующую формулу:

$$\tilde{E}_0^{ax}(z) = \frac{-2\tilde{U}A}{R(\exp(2Bz/R) + \exp(-2Bz/R) + C)}, \quad (2)$$

где $A \approx 1.05$, $B \approx 1.23$, $C \approx 1.18$.

Использование аналитического представления функций $U_0^{pl}(z)$ и $U_0^{ax}(z)$ позволяет существенно ускорить их расчёт и эффективно включить в список оптимизируемых параметров длины всех электродов зеркала, что существенно расширяет возможности получения с помощью вышеописанной процедуры расчета набора требуемых ионно-оптических характеристик зеркал.

Во **втором разделе** главы 2 исследуется возможность получения в конструктивно простых бессеточных планарных ионных зеркалах, управляемых двумя источниками питания, различных совокупностей ионно-

оптических характеристик, позволяющих увеличить разрешающую способность ВПМС рефлекторного типа, реализованного на основе таких зеркал. Схематическое представление масс-рефлектрона с ортогональным ускорением ионов на основе планарного бессеточного ионного зеркала показано на рис. 2. Без учёта движения заряженных частиц в направлении

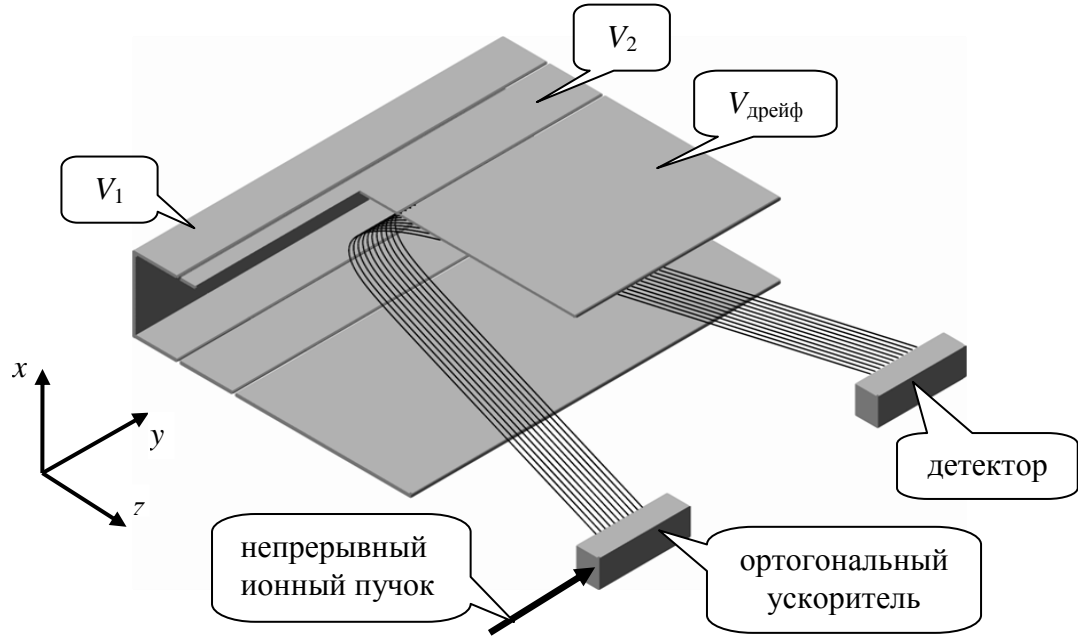


Рисунок 2. Схематическое представление рефлектрона с ортогональным ускорением ионов на основе планарного бессеточного ионного зеркала с двумя настраиваемыми потенциалами электродов V_1 и V_2 и электродом-экраном, находящимся под потенциалом дрейфового пространства $V_{\text{дрейф}}$.

дрейфа y , отклонение времени пролёта T произвольного иона с фиксированным отношением массы к заряду m/Q и начальными значениями пространственных параметров x_0 , a_0 ($a = dx/dz$) и кинетической энергии K от плоскости первичного временного фокуса, создаваемого ортогональным ускорителем, до плоскости детектора от времени пролёта T_0 иона с тем же отношением m/Q , но летящего в средней плоскости зеркала с номинальной энергией K_0 , может быть записано в виде абберрационного разложения

$$\begin{aligned}
 T - T_0 = \Delta T = & (T | \delta) \delta_0 + (T | \delta\delta) \delta_0^2 + (T | \delta\delta\delta) \delta_0^3 + (T | \delta\delta\delta\delta) \delta_0^4 + \dots \\
 & + (T | xx) x_0^2 + (T | xa) x_0 a_0 + (T | aa) a_0^2 \\
 & + (T | xx\delta) x_0^2 \delta_0 + (T | xa\delta) x_0 a_0 \delta_0 + (T | aa\delta) a_0^2 \delta_0 + \dots,
 \end{aligned} \quad (3)$$

где $(\dots | \dots)$ – коэффициенты разложения, $\delta_0 = (K - K_0) / K_0$ – величина относительного энергоразброса. В то же время, отклонение иона Δx в плоскости детектора x_u в рассматриваемой системе также может быть представлено в виде разложения

$$x - x_0 = \Delta x = (x | x) x_0 + (x | a) a_0 + (x | x\delta) x_0 \delta_0 + (x | a\delta) a_0 \delta_0 + \dots \quad (4)$$

Ионно-оптическая система ВПМС должна вносить минимальное временное уширение сигнала ионных пакетов с фиксированным значением m/Q на детекторе, что обеспечивается устранением и минимизацией возможно

большого числа коэффициентов (прежде всего, младших порядков) в разложении (3), а также обеспечивать разумные размеры пучка заряженных частиц в направлении x , что эквивалентно небольшим значениям коэффициентов разложения (4).

Наиболее высококачественным известным в настоящее время бессеточным зеркалом с двумя управляющими потенциалами является аксиально-симметричное зеркало Фрея [7], которое обладает свойствами пространственной фокусировки заряженных частиц $(x/x) = 0$ и фокусировки второго порядка времени пролёта по энергии $(T|\delta) = (T|\delta\delta) = 0$. Конструктивно оно состоит из набора кольцеобразных апертур и содержит короткий замедляющий линзовый промежуток поля и протяжённый промежуток отражающего почти однородного поля.

В настоящем разделе исследуются планарные двухпотенциальные зеркала с альтернативными ионно-оптическими характеристиками. Численное моделирование и оптимизация потенциалов и длин электродов показывают, что в планарных ионных зеркалах с двумя управляющими тормозящими потенциалами возможно реализовать два альтернативных набора ионно-оптических свойств: либо $(x/x) = (T|\delta) = (T|\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta) = 0$, либо $(x/x) = (T|xx) = (T|aa) = (T|\delta) = 0$ (условие $(T|aa) = 0$ автоматически следует из выполнения условий $(x/x) = (T|xx) = 0$ при равенстве расстояний от зеркала до плоскостей детектора и первичного временного фокуса, формируемого ортогональным

Таблица 1. Нормированные значения основных абберационных коэффициентов двухпотенциальных бессеточных ионных зеркал с различными оптическими свойствами.

Нормированный абберационный коэффициент	Зеркало Фрея	Зеркало с $(T xx) = (T aa) = (T \delta) = 0$	Зеркало с $(T \delta) = (T \delta\delta) = (T \delta\delta\delta) = 0$	Зеркало с $(T xx) = (T aa) = (T \delta) = (T \delta\delta) = (T \delta\delta\delta) = 0$
$(T xx)/T_0$, мм ⁻²	0.00006	0	0.00044	0
$(T xa)/T_0$, мм ⁻¹	0.0354	-0.0009	0.1445	-0.005
$(T aa)/T_0$	5.25	0	12	0
$(T \delta)/T_0$	0	0	0	0
$(T \delta\delta)/T_0$	0	0.266	0	0
$(T \delta\delta\delta)/T_0$	-0.425	1.241	0	0
$(T \delta\delta\delta\delta)/T_0$	0.987	6.873	7.079	19.271
$(T xx\delta)/T_0$, мм ⁻²	0.0001	-0.0071	-0.0027	0.00016
$(T xa\delta)/T_0$, мм ⁻¹	-0.038	-2.399	-0.822	0.074
$(T aa\delta)/T_0$	-3.007	-202.781	-61.866	7.357

ускорителем). Нормированные значения основных абберационных коэффициентов для рассматриваемых ионных зеркал перечислены в табл. 1. На рис. 3,а-в приведены результаты расчёта абберационных уширений времени пролёта для зеркал с тормозящими потенциалами и соответствующие абберационные пределы разрешающей способности на различных уровнях интенсивности сигнала, которые являются универсальной характеристикой качества ионных зеркал, для модельных пучков однозарядных положительно заряженных ионов массы $m = 1000$ а. е. м с равномерно задаваемыми разбросами по координате $\Delta x_0 = 2$ мм, углу, который соответствует угловому акспетансу зеркал и определяется соотношением $\Delta \alpha_0 = (a/x)\Delta x_0$, и энергии $\Delta \delta_0 \approx 6.7\%$. Основным недостатком зеркала Фрея являются некомпенсированные абберации второго порядка по пространственным переменным $(T|xx)x_0^2$, $(T|xa)x_0a_0$ и $(T|aa)a_0^2$, которые при выбранных параметрах модельных пучков вносят наибольший вклад в абберационное уширение временного сигнала и ответственны за

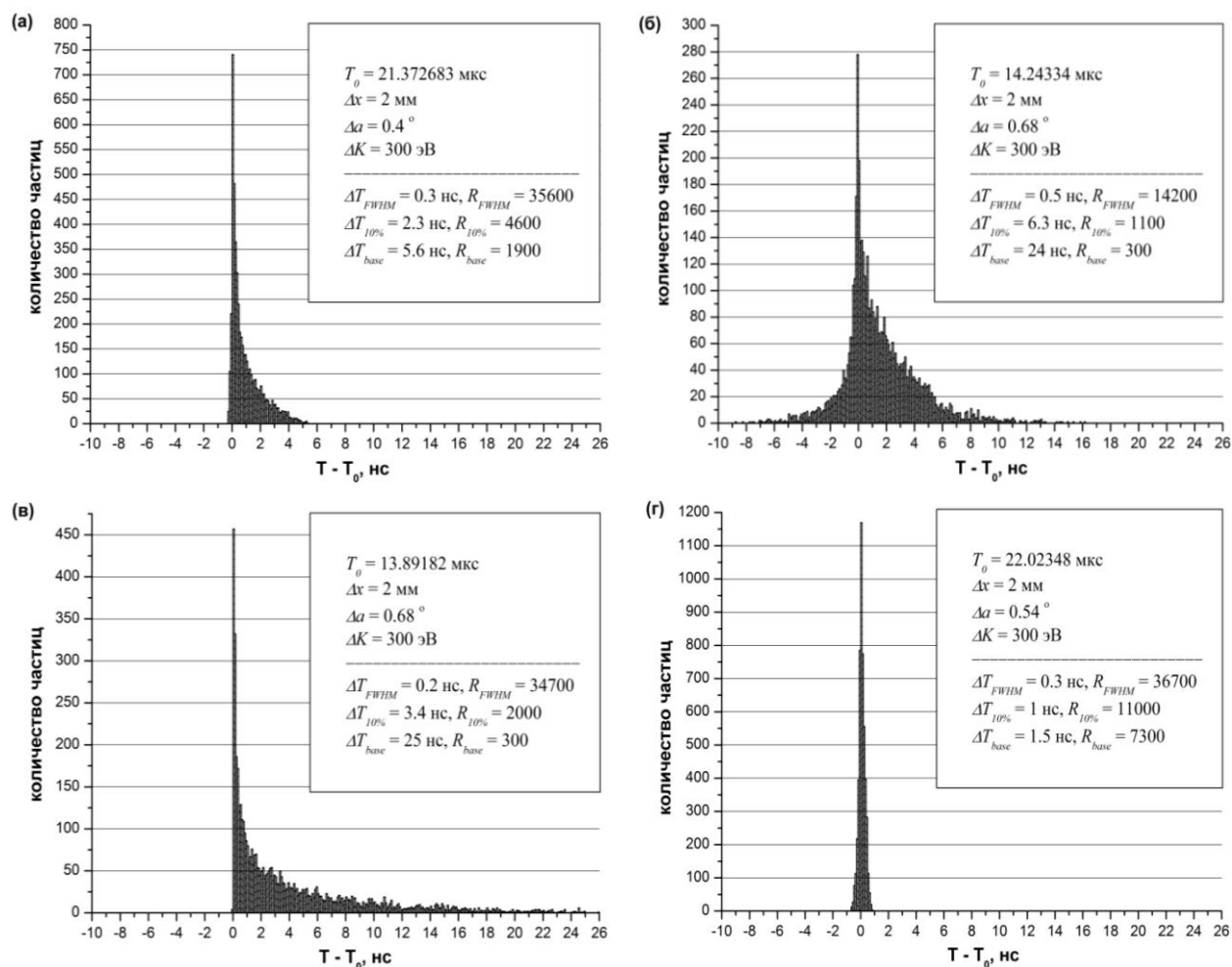


Рисунок 3. Формы абберационных уширений временного сигнала и соответствующие абберационные пределы разрешающей способности после однократного отражения ионных пакетов для зеркал со свойствами $(x/x) = (T|\delta) = (T|\delta\delta) = 0$ (зеркало Фрея) (а), $(x/x) = (T|xx) = (T|aa) = (T|\delta) = 0$ (б), $(x/x) = (T|\delta) = (T|\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta) = 0$ (в) и $(x/x) = (T|xx) = (T|aa) = (T|\delta) = (T|\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta) = 0$ (г). $m = 1000$ а. е. м, $K_0 = 4500$ эВ.

наблюдаемую асимметрию формы временного пика. Попытки устранения aberrаций $(T|xx)x_0^2$ и $(T|aa)a_0^2$ (смешанная aberrация $(T|xa)x_0a_0$ не может быть устранена при однократном отражении заряженных частиц) сопровождаются понижением порядка времяпролётной фокусировки по энергии и значительному росту хромато-геометрических aberrаций третьего порядка, а повышение качества фокусировки времени пролёта по энергии даёт в результате существенное увеличение абсолютных значений коэффициентов $(T|xx)$, $(T|xa)$ и $(T|aa)$. Таким образом, в ионных зеркалах с двумя тормозящими потенциалами оптимальным набором ионно-оптических характеристик являются свойства, сочетаемые в зеркале Фрея.

Повышение порядка времяпролётной фокусировки вместе с устранением aberrаций второго порядка $(T|xx)x_0^2$ и $(T|aa)a_0^2$ становится возможным

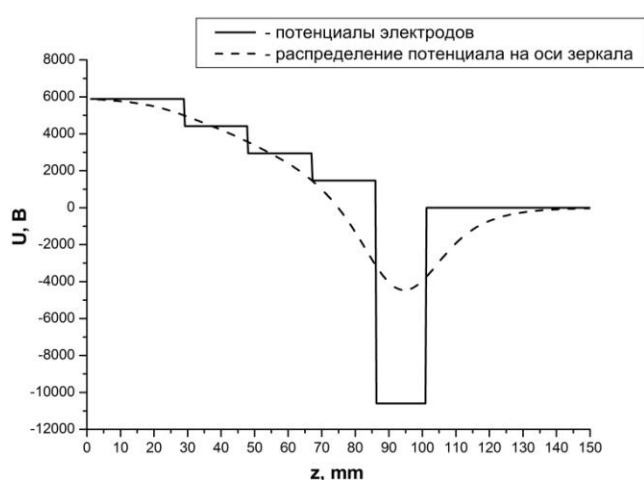


Рисунок 4. Распределение потенциала на оптической оси и его значения на электродах для двухпотенциального ионного зеркала с ускоряющим потенциалом. Координата $z = 0$ соответствует положению сплошного отражательного электрода-крышки. Полная высота зеркала равна $d = 30$ мм. Расстояние от электрода-крышки до плоскости первичного временного фокуса составляет 204.95 мм. $K_0 = 4500$ эВ.

реализовать в ионных зеркалах, в которых пространственная фокусировка ионных пакетов осуществляется электродом с ускоряющим потенциалом. Распределение потенциала на оптической оси и его значения на электродах для ионного зеркала, обладающего свойствами $(x/x) = (T|xx) = (T|aa) = (T|\delta) = (T|\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta) = 0$, показаны на рис. 4. В предлагаемом варианте к электродам с тормозящими потенциалами прикладываются пропорциональные потенциалы, причём 2-ой, 3-ий и 4-ый электроды имеют одинаковую длину. Форма aberrационного уширения временного сигнала для данного зеркала показана на рис. 3,г. Из сравнения рис. 3,а и рис.

3,г видно, что существенными преимуществами предложенного зеркала являются увеличение aberrационных пределов разрешающей способности на 10%-ом уровне интенсивности сигнала и по основанию по сравнению с аналогичными характеристиками зеркала Фрея приблизительно в 2.4 и 3.8 раза, соответственно, а также больший (примерно в 1.35 раза) угловой аксептанс.

В третьем разделе главы 2 рассматриваются ионно-оптические схемы бессеточных планарных ионных зеркал для МОВПМС. Улучшение оптических свойств существующих зеркал может проводиться в двух направлениях, в зависимости от высоты ионных пакетов в масс-анализаторе. Если ионный пакет в анализаторе намного уже, чем высота зазора окна

зеркала (схема МОВПМС с продольно ориентированным ортогональным ускорителем), то основным фактором, уширяющим пакет в зеркале, является aberrация времени пролета по энергии, и, таким образом, основным ресурсом улучшения качества зеркал становится повышение порядка фокусировки времени пролёта по энергии этими зеркалами. Если же высота ионного пакета сравнима с высотой окна зеркала (схема МОВПМС с продольно ориентированным ортогональным ускорителем [8]), то наибольшее значение для улучшения качества зеркал имеет уменьшение смешанной aberrации третьего порядка времени пролета по энергии и пространственной высоте пакета ионов.

Численное моделирование электростатических полей и траекторий заряженных частиц показывает, что увеличение порядка фокусировки времени пролёта по энергии в ионных зеркалах эффективно достигается при изменении распределения потенциала в окрестности точки поворота ионных пакетов, которое наиболее легко реализуется при введении в конструкцию зеркала дополнительных управляющих потенциалов. Распределения потенциала на оптической оси и его значения на электродах для ионных зеркал, обладающих свойствами фокусировки 4-го и 5-го порядков времени пролёта по энергии и пространственной изохронностью во втором aberrационном порядке, показаны на рис. 5,а и 5,б, соответственно.

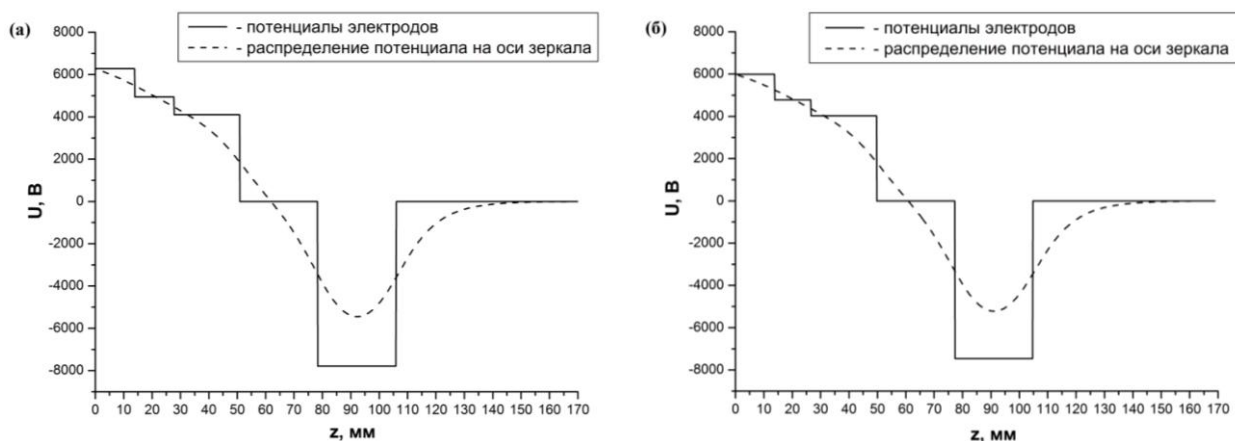


Рисунок 5. Распределения потенциала на оптической оси и его значения на электродах для ионных зеркал с 5-ым (а) и 6-ым (б) порядками фокусировки времени пролёта по энергии. Координата $z = 0$ соответствует положению сплошного отражательного электрода-крышки. Полная высота зеркал равна $d = 30$ мм. Расстояния от электрода-крышки до центральной плоскости зеркал составляют 318.7 мм и 327.1 мм, соответственно. $K_0 = 4500$ эВ.

Количество управляющих потенциалов в ионных зеркалах с перечисленными свойствами может быть уменьшено до трёх при подаче пропорциональных потенциалов на электроды.

Дисперсионные характеристики рассматриваемых ионных зеркал приведены на рис. 6, а результаты расчёта aberrационных уширений времени пролёта и aberrационных пределов разрешающей способности для пучка однозарядных положительно заряженных ионов массы $m = 1000$ а. е. м. с

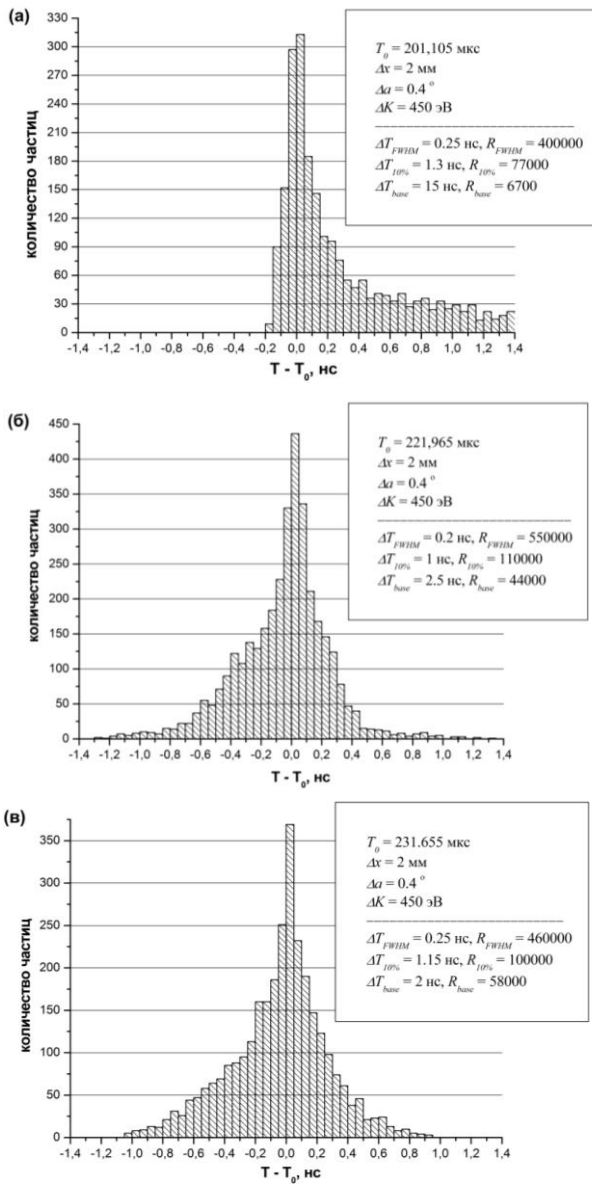


Рисунок 7. Формы абберационных уширений временного сигнала и соответствующие абберационные пределы разрешающей способности после 10-ти отражений ионных пакетов для ионных зеркал с 3-им (а), 4-ым (б) и 5-ым (в) порядками фокусировки времени пролёта по энергии. $m = 1000$ а. е. м, $K_0 = 4500$ эВ.

разрешения ионных пиков, сильно различающихся по интенсивности. Увеличение порядка времяпролётной фокусировки по энергии сопровождается ростом аббераций третьего порядка по пространственным переменным и энергии $(T | xx\delta)x_0^2\delta_0$ и $(T | aad)a_0^2\delta_0$.

В МОВПМС, где размеры ионных пакетов являются существенными в направлении x [8], приоритетной задачей улучшения качества ионных зеркал является не увеличение порядка фокусировки времени пролёта по энергии, а

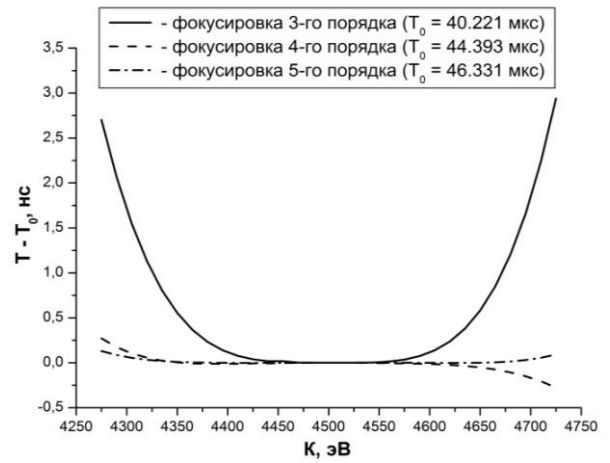


Рис. 6. Дисперсионные характеристики ионных зеркал с различными порядками времяпролётной фокусировки по энергии после двукратного отражения заряженных частиц. $m = 1000$ а. е. м, $K_0 = 4500$ эВ.

равномерно задаваемыми разбросами по координате $\Delta x_0 = 2$ мм, углу $\Delta \alpha_0 = 0.4^\circ$ и энергии $\Delta \delta_0 = 10\%$ после 10-ти отражений ионных пакетов показаны на рис. 7. На данных рисунках для сравнения представлены также аналогичные характеристики для планарного ионного зеркала с 3-им порядком фокусировки времени пролёта по энергии из работы [8]. Таким образом, повышение качества времяпролётной фокусировки по энергии позволяет существенно увеличить абберационный предел разрешающей способности, рассчитанной по основанию (приблизительно в 6.5 и 8.5 раз для 4-ого и 5-ого порядков фокусировки при заданных параметрах модельного пучка) и, соответственно, возможность

устранение смешанных абберации третьего порядка $(T | xx\delta)x_0^2\delta_0$ и

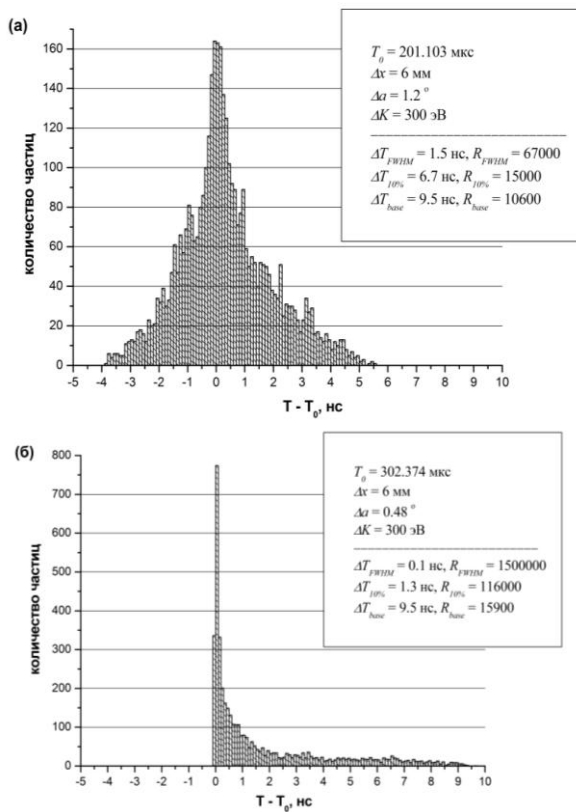


Рисунок 9. Формы абберационных уширений временного сигнала и соответствующие абберационные пределы разрешающей способности после 10-ти отражений ионных пакетов для ионных зеркал с 3-им порядком времяпролётной фокусировки по энергии и пространственной изохронностью во втором абберационном порядке (а) и с полной фокусировкой 3-го порядка времени пролёта (б). $m = 1000$ а. е. м, $K_0 = 4500$ эВ.

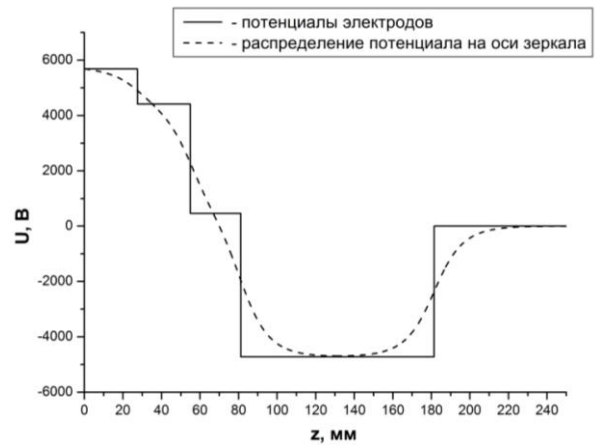


Рисунок 8. Распределение потенциала на оптической оси и его значения на электродах для ионного зеркала с полной фокусировкой третьего порядка. Координата $z = 0$ соответствует положению сплошного отражательного электрода-крышки. Полная высота зеркала равна $d = 30$ мм. Расстояние от электрода-крышки до центральной плоскости зеркала составляет 457.6 мм. $K_0 = 4500$ эВ.

$(T | aad)a_0^2\delta_0$. Эта задача упрощается тем обстоятельством, что при выполнении условия геометрической фокусировки $(x|x) = 0$ все три абберационных коэффициента третьего порядка в разложении (3) обращаются в ноль одновременно после двух последовательных отражений ионов от зеркал, если

выполнено только одно условие $(T | xx\delta) = 0$. Численное моделирование электростатических полей и траекторий заряженных частиц показывает, что эффективным способом устранения рассматриваемых аббераций является увеличение протяжённости области, в которой ионы движутся с повышенной кинетической энергией. Распределение потенциала на оптической оси и его значения на электродах для ионного зеркала с полной фокусировкой третьего порядка времени пролёта показаны на рис. 8. Особенностью данного зеркала является длинный электрод с ускоряющим потенциалом, смежный с электродом, находящимся под потенциалом дрейфового пространства.

На рис. 9 показаны результаты расчёта абберационных уширений времени пролёта и абберационных пределов разрешающей способности для ионного зеркала с 3-им порядком времяпролётной фокусировки по энергии и

пространственной изохронностью во втором абберационном порядке [8] и ионного зеркала с полным третьим порядком фокусировки времени пролёта для модельных пучков однозарядных положительно заряженных ионов массы $m = 1000$ а. е. м с равномерно задаваемыми разбросами по координате $\Delta x_0 = 6$ мм, углу, соответствующему угловым аксептансам зеркал, и энергии $\Delta \delta_0 \approx 6.7\%$ после 10-ти отражений ионных пакетов. Из представленных результатов видно, что устранение смешанных аббераций третьего порядка позволяет увеличить абберационные пределы разрешающей способности на всех рассматриваемых уровнях интенсивности сигнала: в 22 раза на полувысоте, в 7.7 раз на 10%-ом уровне и в 1.5 раза по основанию при заданных параметрах модельных пучков. Следует отметить, что определенным недостатком ионных зеркал с длинными электродами является уменьшение углового аксептанса, что является прямым следствием увеличения фокусного расстояния таких зеркал.

Третья глава посвящена разработке ионно-оптической схемы бессеточного ортогонального ускорителя. Для МОВПМС с бессеточными ионными зеркалами, обладающими небольшим угловым аксептансом, наиболее существенным из негативных эффектов, вносимыми сеточными электродами импульсного конвертера, является малоугловое рассеяние ионных пакетов, приводящее к потере трансмиссии и, соответственно, чувствительности масс-анализатора. Таким образом, эффективное использование таких ионных зеркал требует отсутствия сеточных электродов в ионно-оптической схеме ускорителя.

В первом разделе главы 3 проводится оптимизация геометрии выходной (статической) части бессеточного ускорителя. Устранение расхождения ионного пучка, возникающего при отказе от использования сетки, разделяющей однородное поле конвертера от дрейфового пространства, возможно при создании фокусирующей линзы. Данная линза может быть реализована либо путём формирования областей с различной напряжённостью поля, либо при помощи использования дополнительного фокусирующего электрода. Сравнение этих двух способов показывает, что оптимальным вариантом, обеспечивающим независимую от параметров ионных пакетов на выходе ускорителя настройку линзы и наименьшие величины времяпролётной абберации второго порядка по пространственной координате $(T | uu)y_0^2$ (где u – направление, перпендикулярное направлению движения непрерывного ионного пучка) является размещение в выходной статической части конвертера ускоряющего электрода, формирующего одиночную двумерную линзу. Абберация $(T | uu)y_0^2$, создаваемая неоднородным полем линзы, положительна.

Во втором разделе главы 3 рассматривается оптимизация входной (импульсной) части ортогонального ускорителя. Замена сеточных земляного и тянущего электродов во входной части конвертера на бессеточные апертуры неизбежно приводит к проникновению постоянного ускоряющего поля в область локализации стационарного ионного пучка в моменты

времени между экстрагирующими импульсами, что нарушает прямолинейность движения заряженных частиц. Для защиты стационарного пучка к импульсному тянущему электроду в указанные промежутки времени должен прикладываться некоторый положительный потенциал, компенсирующий отрицательный потенциал ускоряющего поля конвертера.

Другим существенным эффектом, возникающим при отказе от использования сеток во входной импульсной части ускорителя, является формирование линз в окрестностях заземлённого и тянущего щелевых электродов, суммарное действие которых является дефокусирующим. Неоднородное поле этих линз создаёт отрицательную aberrацию второго порядка по пространственной координате $(T | uu)y_0^2 < 0$, причём абсолютная величина соответствующего aberrационного коэффициента увеличивается при смещении координаты инжекции непрерывного пучка в сторону выталкивающего электрода. Таким образом, в реальности оптимальное положение стационарного пучка заряженных частиц между выталкивающим и заземлённым электродами определяется взаимной компенсацией рассматриваемой aberrации во входной и выходной частях ускорителя.

В третьем разделе главы 3 приведена схема полностью бессеточного ортогонального ускорителя с напряженностью выталкивающего поля $E = 300$ В/мм и выходной кинетической энергией ионов $K_{\text{дрейф}} = 7700$ эВ (рис. 10).

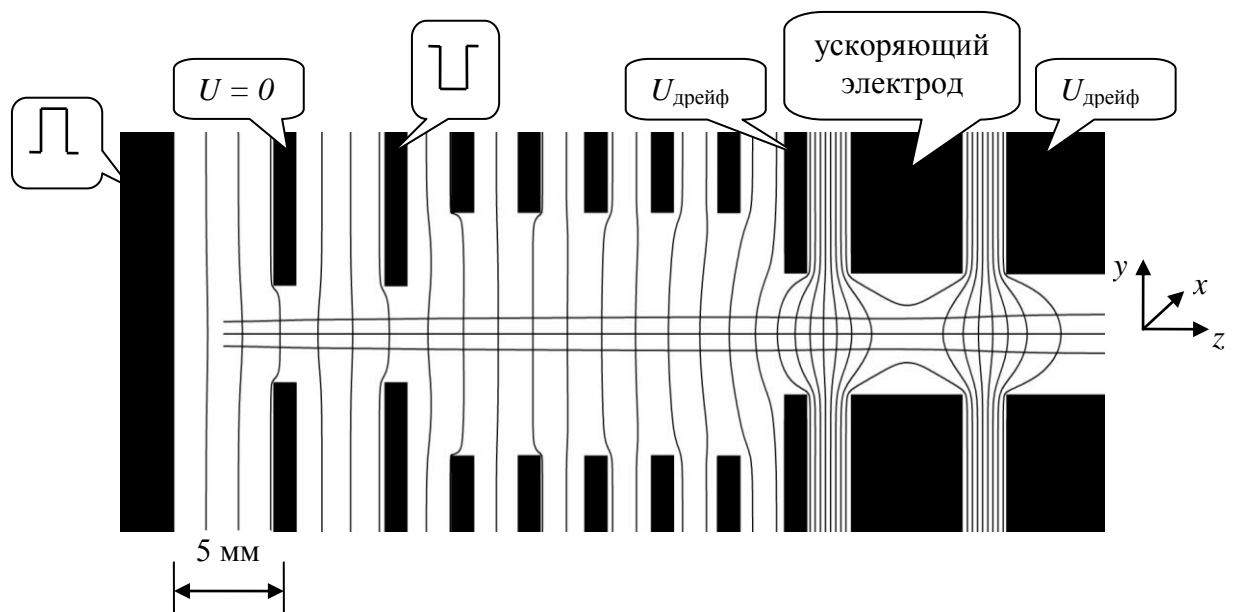


Рисунок 10. Схема бессеточного ортогонального ускорителя. Направление x соответствует направлению движения непрерывного ионного пучка.

Для заряженных частиц, стартующих из центра зазора между выталкивающим и заземлённым электродами, величина aberrации $(T | uu)y_0^2$, формируемой импульсным конвертером в плоскости первичного временного фокуса, положительна, и её компенсация осуществляется при сдвиге координаты инжекции приблизительно на 0.7 мм в сторону выталкивающего электрода. На рис. 11, а и 11,б для ортогонального ускорителя со смещённой

инжекцией показаны форма временного пика (без учёта времени разворота

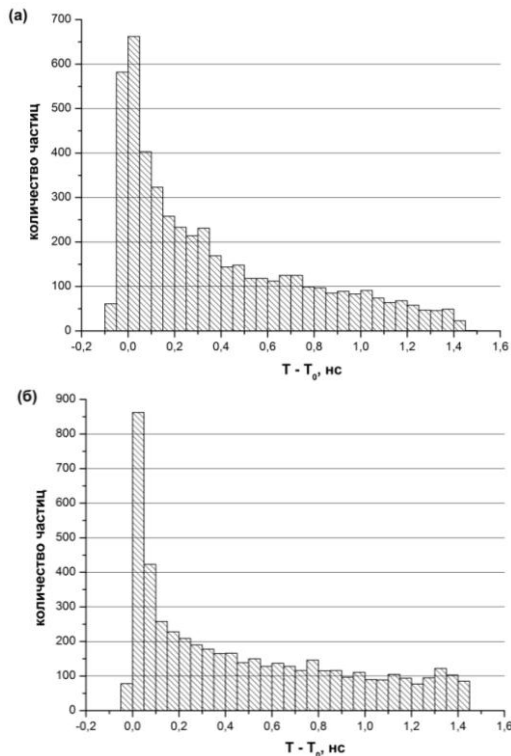


Рисунок 11. Форма пика в плоскости первичного временного фокуса (без учёта времени разворота ионов) и уширение временного сигнала, обусловленное энергоразбросом заряженных частиц, для бессеточного ортогонального ускорителя со смещенной инъекцией.

ионов) в плоскости первичного временного фокуса и уширение временного сигнала в этой плоскости, обусловленное энергоразбросом заряженных частиц, соответственно, для пучка ионов массы $m = 1000$ а. е. м и диаметра $d = 2$ мм, демонстрирующие пренебрежимо малый вклад aberrации $(T | uu)u_0^2$. Остающийся вклад aberrаций времени пролёта по энергии, формируемый, главным образом, aberrацией второго порядка $(T | \delta\delta)\delta_0^2$, в плоскости детектора ВПМС может быть практически полностью скомпенсирован ионными зеркалами.

В четвёртой главе обсуждаются возможные примеры использования бессеточных планарных ионных зеркал с улучшенными оптическими характеристиками, разработанных во второй главе, в ионно-оптических схемах ВПМС.

В первом разделе главы 4 рассматривается ионно-оптическая схема ВПМС рефлекторного типа, реализованного на основе

масштабированного двухпотенциального ионного зеркала с ускоряющим потенциалом,

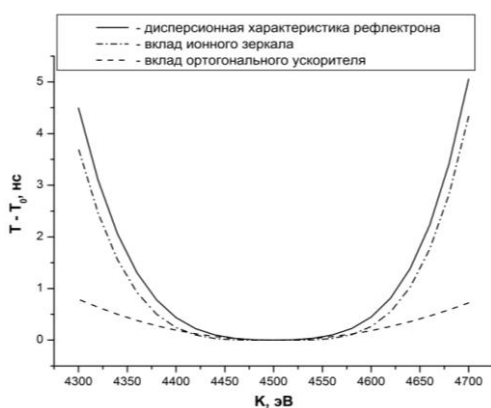


Рисунок 12. Дисперсионные характеристики масс-рефлектрона, ионного зеркала и ортогонального ускорителя с напряжённостью однородного поля $E = 200$ В/мм.

обладающего времяпролётной фокусировкой третьего порядка по энергии и малыми aberrациями времени пролёта по пространственным параметрам ионов (рис. 4). Дисперсионная характеристика масс-рефлектрона показана на рис. 12 (здесь же приведены соответствующие характеристики ионного зеркала и ортогонального ускорителя с однородным полем), а результаты расчёта уширений временного сигнала в плоскости детектора (без учёта влияния сеточных электродов импульсного конвертера) для модельных ионных пучков представлены на рис. 13. Абберационное уширение

временного сигнала в рассматриваемом ВПМС связано, главным образом, с

абберациями времени пролёта по энергии ионного зеркала, среди которых доминирующий вклад вносит положительная абберация четвёртого порядка $(T | \delta\delta\delta\delta)\delta_0^4$.

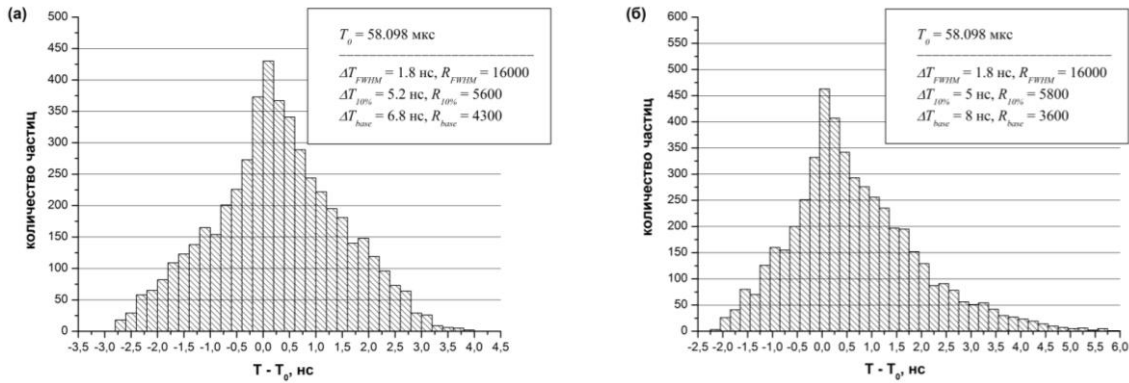


Рисунок 13. Временные уширения сигнала в масс-рефлектроне в плоскости детектора для модельных пучков однозарядных положительно заряженных ионов массы $m = 1000$ а. е. м с параметрами в ускорителе $d = 1.5$ мм, $\Delta a = 1.6^\circ$ (а) и $d = 2$ мм, $\Delta a = 1.2^\circ$ (б). Напряжённость однородного поля ортогонального ускорителя равна $E = 200$ В/мм. $K_0 = 4500$ эВ.

Во **втором разделе** главы 4 рассматривается ионно-оптическая схема трёхоборотного ВПМС с продольно ориентированным ортогональным ускорителем на основе масштабированных бессеточных планарных ионных зеркал с пятым порядком фокусировки времени пролёта по энергии (рис. 5, б). Дисперсионные характеристики масс-анализатора, бессеточного ортогонального ускорителя и ионных зеркал показаны на рис. 14, а, а

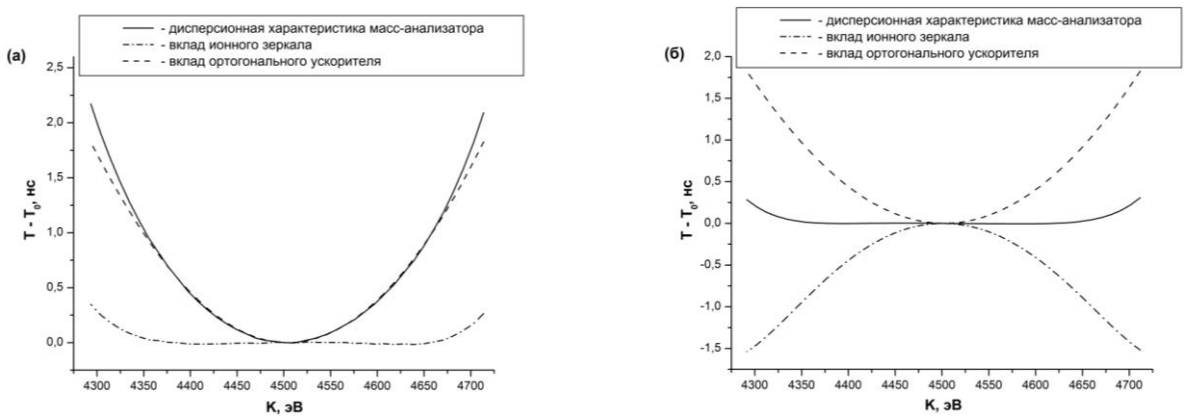


Рисунок 14. Дисперсионные характеристики трёхобортного масс-анализатора, ионных зеркал и бессеточного ортогонального ускорителя с напряжённостью выталкивающего поля $E = 200$ В/мм (а) и соответствующие характеристики при компенсации абберации $(T | \delta\delta)\delta_0^2$ ускорителя ионными зеркалами (б).

результаты расчёта временного уширения сигнала в плоскости детектора для модельных пучков заряженных частиц приведены на рис. 15,а и 15,б. Доминирующий вклад в абберационное уширение временного сигнала вносит положительная абберация второго порядка $(T | \delta\delta)\delta_0^2$, формируемая бессеточным импульсным конвертером. Данная абберация может быть

компенсирована соответствующей отрицательной абберацией второго порядка ионных зеркал, что требует незначительных изменений их настроечных потенциалов, фокусного расстояния и оптимизируемых длин электродов. На рис 14,б показаны дисперсионные характеристики масс-

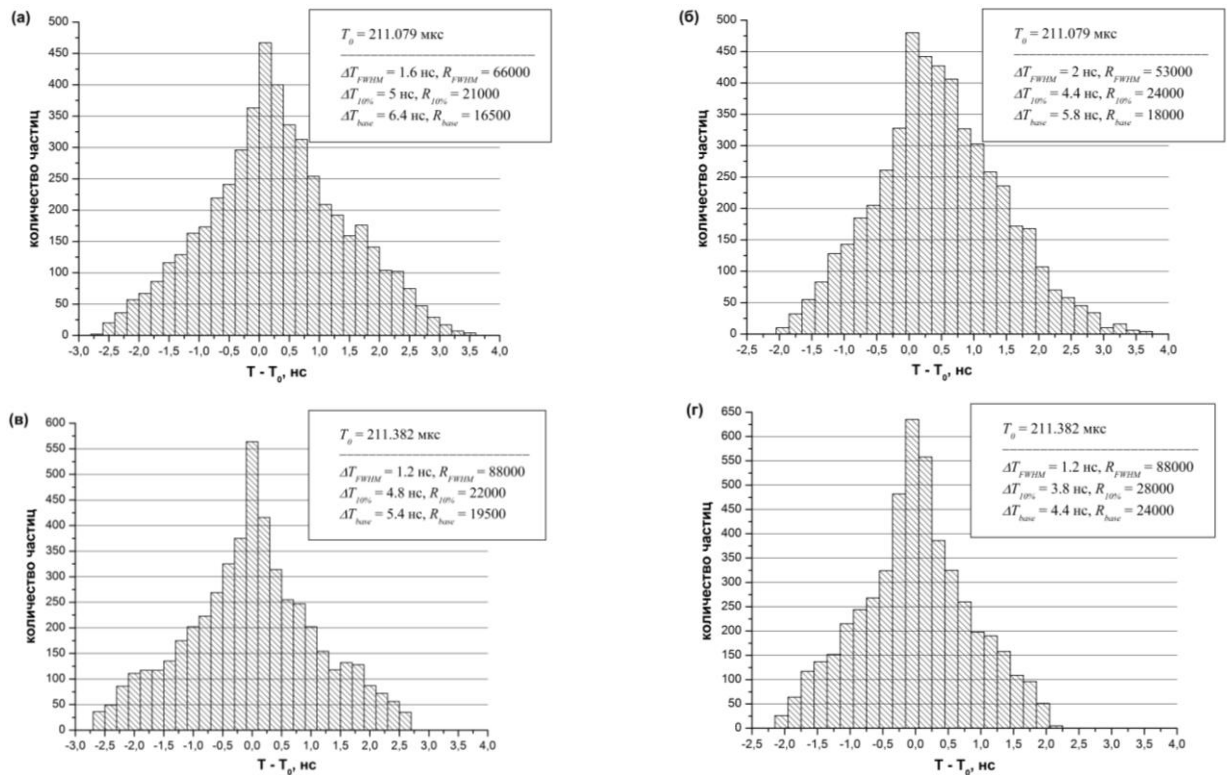


Рисунок 15. Временные уширения сигнала в трёхоборотном масс-анализаторе в плоскости детектора для модельных пучков однозарядных положительно заряженных ионов массы $m = 1000$ а. е. м с параметрами в ускорителе $d = 1.5$ мм, $\Delta a = 1.6^\circ$ и $d = 2$ мм, $\Delta a = 1.2^\circ$ (а, б) и соответствующие формы уширений временного сигнала при компенсации абберации $(T|\delta\delta)_0^2$ ионными зеркалами (в, г). Напряжённость выталкивающего поля бессеточного ортогонального ускорителя равна $E = 200$ В/мм. $K_0 = 4500$ эВ.

анализатора и его оптических элементов при выполнении данной компенсации, а на рис. 15,в и 15,г представлены результаты расчёта временных ширин пика, демонстрирующие возможность улучшения разрешающей способности. В данном разделе также обсуждаются вопросы, касающиеся краевых полей и эффектов смещения электродов зеркал для рассматриваемой схемы ВПМС.

В **заключении** приведён список основных полученных в диссертации результатов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Получено приближённое аналитическое выражение для расчёта напряжённости поля на оптической оси многоэлектродных бессеточных осесимметричных ионных зеркал с пренебрежимо малыми межэлектродными

зазорами, на порядок превосходящее по точности ранее известную аппроксимационную формулу.

2. На основе анализа различных типов бессеточных ионных зеркал для ВПМС рефлекторного типа, управляемых двумя потенциалами, разработана ионно-оптическая схема бессеточного планарного зеркала, управляемого двумя источниками питания и обладающего свойствами фокусировки третьего порядка времени пролёта по энергии и пространственной изохронности во втором абберационном порядке.

3. Предложены ионно-оптические схемы бессеточных планарных ионных зеркал, обладающих свойствами фокусировки четвёртого и пятого порядков времени пролёта по энергии и пространственной изохронности во втором абберационном порядке, для использования в МОВПМС с продольной ориентацией ортогонального ускорителя по отношению к плоскости зигзагообразного движения ионов.

4. Разработана ионно-оптическая схема бессеточного планарного ионного зеркала, обладающего свойством полной фокусировки третьего порядка времени пролёта по энергии и пространственным параметрам ионных пакетов, для использования в МОВПМС с поперечной ориентацией ортогонального ускорителя по отношению к плоскости зигзагообразного движения ионов.

5. Проведён сравнительный анализ качества предложенных ионных зеркал между собой и с их существующими наиболее высококачественными аналогами.

6. Предложена и исследована ионно-оптическая схема бессеточного ортогонального ускорителя, обеспечивающая малые искажения формируемого временного сигнала.

7. На основе разработанных ионно-оптических элементов предложены схемы ВПМС рефлекторного типа и трёхоборотного МОВПМС с продольно ориентированным ортогональным ускорителем, демонстрирующие высокую разрешающую способность.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Cameron A. E., Eggers D. F. An Ion ``Velocitron''. // Rev. Sci. Instrum. 1948. V. 19. P. 605.
- [2]. Wiley W. C., McLaren I. H. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. // Rev. Sci. Instrum. 1955. V. 26. N. 12. P. 1150 – 1157.
- [3]. Алиханов С. Г. Новый импульсный метод измерения массы ионов. 1956. // ЖТФ. Т. 31. Вып. 3. С. 517 – 521.
- [4]. Мамырин Б. А., Каратаев В. И., Шмикк Д. В., Загулин В. А. Масс-рефлектор, новый безмагнитный времяпролётный масспектрометр с высоким разрешением. // ЖТФ. 1973. Т. 64. Вып. 1. С. 82 – 89.
- [5]. Moorman C. J., Parmater J. Q. Time of flight mass spectrometer having both linear and curved drift regions whose energy dispersions with

- time are mutually compensatory. // US Patent 3576992. 1971.
- [6]. Сысоев А. А., Артаев В. Б., Метальников П. С. Времяпролётные свойства аксиально-симметричных масс-анализаторов ионов. 1992. // Письма в ЖТФ. Т. 18. Вып. 11. С. 67 – 71.
- [7]. Frey R., Schlag E. Time of flight mass spectrometer using an ion reflector. // US Patent 4731532. 1986.
- [8]. Verentchikov A. N., Yavor M. I., Mitchell J. C., Artaev V. Multi-reflecting time-of-flight mass spectrometer and a method of use. // WO Patent 0028787. 2005.
- [9]. Додонов А. Ф., Чернушевич И. В., Додонова Т. Ф., Разников В. В., Тальрозе В. Л. Метод времяпролётного масс-спектрометрического \ анализа из непрерывных ионных пучков. // А. с. 1681340. 1991.
- [10]. Berz M. Modern map methods in particle beam physics (Advances in imaging and electron physics, V. 108). Acad. Press, 1999. P. 81-117.
- [11]. Хокс П., Каспер Э. Основы электронной оптики. Москва: Мир, 1993.
- [12]. Manura D.J., Dahl D.A. SIMIONTM 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Помозов Т. В., Явор М. И. О возможности улучшения характеристик планарных бессеточных ионных зеркал. // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. Вып. 2. С. 90 – 97.
2. Помозов Т. В., Явор М. И. Бессеточный ортогональный ускоритель для многоотражательных времяпролётных масс-анализаторов. // Научное приборостроение. 2012. Т. 22. Вып. 1. С. 113 – 120.
3. Помозов Т. В., Явор М. И., Веренчиков А. Н. Рефлектроны с ортогональным ускорением ионов на основе планарных бессеточных зеркал. 2012. // ЖТФ. Т. 82. Вып. 4. С. 130 – 136.