

УДК 537.533.331:621.384.8

Лебедев Г.В. Электростатические коробчатые линзы как транспортирующие системы статических масс-спектрометров // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1987.

Рассмотрены коробчатые линзы и их конструкции, которые позволяют просто осуществлять электростатическую фокусировку системы за счет смещения потенциала на противоположных электродах. Коробчатые линзы как электростатические системы с широким спектром применяются в различных областях научного приборостроения. Библиогр. 6 назв. Ил. 10.

Г.В.Лебедев

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ КОРОБЧАТЫЕ ЛИНЗЫ КАК ТРАНСПОРТИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ СТАТИЧЕСКИХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Впервые о конструкции электростатических линз с прямоугольным поперечным сечением электродов было упомянуто О.Клемперером [1]. Численное исследование оптических свойств коробчатых линз с прямыми разрезами между электродами [2] показало, что при определенных отношениях между подаваемыми на электроды потенциалами они обладают преимущественно свойствами осесимметричных, цилиндрических или квадрупольных линз. Широкий диапазон оптических свойств коробчатых линз, обусловленный вариацией только потенциалов электродов, делает целесообразным дальнейшее их изучение с учетом специфических требований к транспортирующим системам статических масс-спектрометров.

Включение транспортирующих систем в оптическую схему масс-спектрометра вызвано потребностью увеличить чувствительность прибора и расширить его аналитические возможности за счет поддержания оптимальной транспортировки пучка независимо от режима ионизации и отбора ионов в используемых типах источников ионов. Повышение пропускания пучка, кроме того, приводит к снижению фона рассеянных на стенках ионов и замедлению образования на них заряженных диэлектрических пленок и, следовательно, к увеличению точности и стабильности работы прибора.

В режиме средней разрешающей способности, когда размер объектной целевой диафрагмы в горизонтальной плоскости анализатора (S_u) составляет 20-80 мк, основная потеря интенсивности пучка вдоль оптического тракта прибора вызвана коллимацией его вертикальной составляющей. Критерии оптимальной транспортировки пучка в вертикальной плоскости анализатора в рамках линейной модели преобразования фазовых координат пучка рассмотрены в работе [3].

В режиме высокой разрешающей способности, когда $S_u = 3-20$ мк, основным коллимирующим элементом является сама объектная диафрагма. В этом случае линзовые транспортирующие системы наряду с заданной транспортировкой пучка в вер-

тикальной плоскости должны удовлетворять требованиям транспортировки в горизонтальном направлении, которые определяются местоположением транспортирующей системы в оптической схеме прибора. Наиболее часто встречаются два случая: 1) транспортирующая система расположена между источником ионов и объектной диафрагмой анализатора; 2) транспортирующая система находится в пространстве анализатора (рис.1).

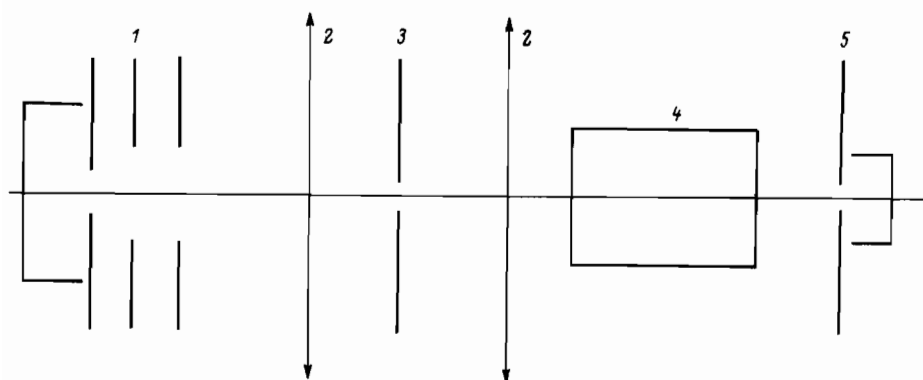


Рис.1. Принципиальная схема статического масс-спектрометра.

1 - источник ионов; 2 - транспортирующая система; 3 - объектная диафрагма анализатора; 4 - анализатор; 5 - детектор.

В первом случае естественно потребовать, чтобы кроссовер пучка после прохождения линзы был сформирован в плоскости объектной диафрагмы. Положение кроссовера зависит от следующих параметров линзовой системы: величины оптической силы линзы (p), линейного увеличения (M), положения плоскости Гаусса (Z_1), линейного (R_0) и углового (R'_0) размеров начального эмиттанта в кроссовере пучка - и определяется по формуле

$$Z_{кр} = Z_1 - \frac{M^2 p^2}{1 + M^2 p^2 \gamma^2}, \quad (1)$$

где $\gamma = R_0/R'_0$. В свою очередь линейный размер кроссовера на выходе из линзы определяется как

$$R_1 = R_0 \frac{M^2}{1 + M^2 p^2 \gamma^2} + (\Delta)^2, \quad (2)$$

где Δ - абберационное уширение пучка. Если линза формирует в одной из плоскостей фокусировки, например, YOZ , сильно уменьшенное изображение, то размер кроссовера в этой плоскости, как это следует из (2), главным образом зависит от величины абберационного уширения, которое при $M \ll 1$ можно представить в виде:

$$\Delta_y = -Y'_0{}^3 \frac{1}{M_y^3} C - Y'_0 X_0^2 \frac{1}{M_y M_x^2} D + Y'_0 \varepsilon_0 \frac{1}{M_y} G, \quad (3)$$

где C и D - коэффициенты асимптотических сферической, а G - хроматической аббераций линзы в плоскости YOZ , ε_0 - относительный энергетический разброс в пучке. При $M \ll 1$ положение кроссовера (1) практически совпадает с положением плоскости Гаусса.

Во втором случае, когда линза находится в пространстве анализатора, основ-

ным критерием, предъявляемым к транспортирующей системе, является сохранение распределения фазовых координат пучка в плоскости дисперсии анализатора. Нарушение этого требования приводит к рассогласованию параметров пучка и анализатора и, как следствие, к падению разрешающей способности прибора. Так, например, транспортирующая цилиндрическая линза в срединной плоскости формирует мнимое изображение, смещенное относительно объекта на величину

$$\Delta z = \int_{z_0}^{z_1} \left[\frac{1}{\sqrt{f(z)}} - 1 \right] dz,$$

где z_0 и z_1 - границы эффективного действия поля, а $f(z)$ - осевое распределение потенциала линзы. Для пучка с угловым разбросом α_0 смещение изображения на величину Δz эквивалентно его уширению в плоскости объектной диафрагмы на величину $\Delta z \alpha_0$, которое в режиме высокого разрешения прибора сравнимо или даже превышает размер самой диафрагмы [4].

Из сказанного выше следует, что для эффективной транспортировки пучка от источника ионов до объектной диафрагмы необходимо, чтобы линзы имели устраненные сферическую и хроматическую aberrации в горизонтальной плоскости анализатора. При транспортировке пучка в пространстве анализатора одним из требований к линзовой системе является формирование в горизонтальной плоскости мнимого изображения, по положению совпадающего с положением объекта. Линзы, обладающие этим свойством, будем называть "изотранзитивными".

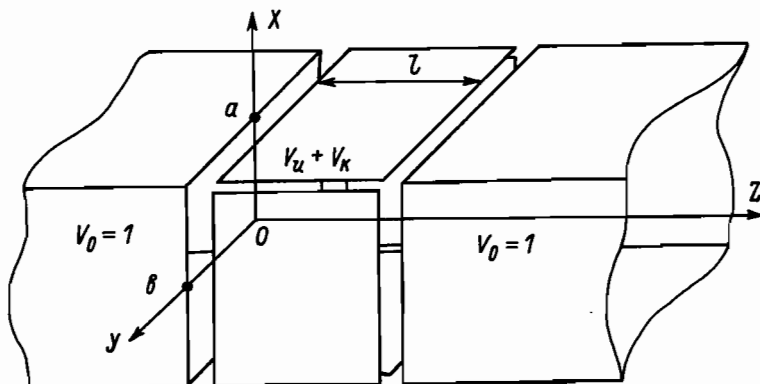


Рис.2. Геометрия трехэлектродной электростатической коробчатой линзы.

Коробчатые линзы с устраненными в одном направлении сферической и хроматической aberrациями. Изображенная на рис.2 коробчатая трехэлектродная линза с прямолинейными разрезами между электродами имеет в сечении форму прямоугольника со сторонами $2a$ и $2b$ вдоль осей OX и OY соответственно. Средний электрод состоит из четырех электрически изолированных прямоугольных пластин длины l . В расчетах полагалось, что $a = 1$, т.е. все линейные параметры линзы выражаются в единицах полурасстояния между пластинами, параллельными плоскости YOZ . Считалось, что на крайние электроды подан потенциал, равный единице, пластины среднего электрода, параллельные плоскости YOZ , находятся под потенциалом, равным сумме потенциалов возбуждения (V_u) и смещения (V_k), т.е. $V_x = V_u + V_k$, а пластины, параллельные плоскости XOZ , под потенциалом $V_y = V_u - V_k$. Распределение потенциала коробчатых линз в пренебрежении величиной зазора между электродами, найденное как решение уравнения Лапласа методом разделения перемен-

них, представлено в работе [5] .

Проведенный численный анализ показал, что коробчатые линзы с квадратным сечением ($\beta = 1$) в отсутствие потенциала смещения на среднем электроде ($V_k = 0$) близки по оптическим параметрам первого порядка к трубчатым линзам [6] с радиусом электродов $r = 1,08$. При $0 \leq V_u < 1$ относительный разброс оптической силы коробчатой и трубчатой линз не превышает 0,22 %. С другой стороны, при $\beta \geq 3$ коробчатая линза практически теряет фокусирующие свойства в плоскости YOZ , т.е. по оптическим свойствам эквивалентна цилиндрической линзе.

Потенциал возбуждения среднего электрода V_u оказывает фокусирующее действие в обеих плоскостях фокусировки ($\rho_x, \rho_y < 0$). Оптическое действие потенциала смещения V_k подобно действию квадрупольной линзы, т.е. пучок фокусируется в одном направлении и рассеивается в другом (рис.3, а). В зависимости от

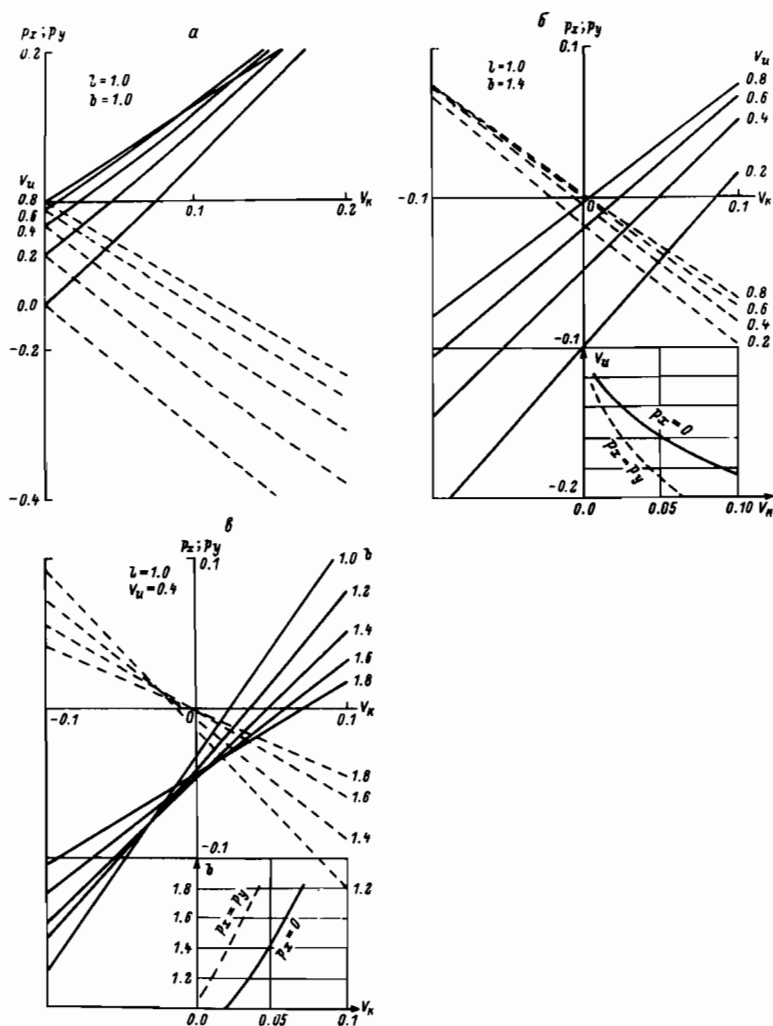


Рис.3. Оптическая сила трехэлектродной коробчатой линзы в зависимости от потенциала смещения V_k между элементами среднего электрода.

отношения потенциалов V_u и V_k коробчатая линза с прямоугольным сечением ($\beta \neq 1$), как видно из рис.3, б, в, может обладать фокусирующими свойствами осесимметричных ($\rho_x = \rho_y$) или цилиндрических линз ($\rho_x = 0$ или $\rho_y = 0$), причем оптическое действие потенциала смещения преобладает над действием потенциала возбуждения.

Сферическая aberrация коробчатых линз может принимать в плоскости YOZ как положительные, так и отрицательные значения (рис.4, а, б), причем для за-

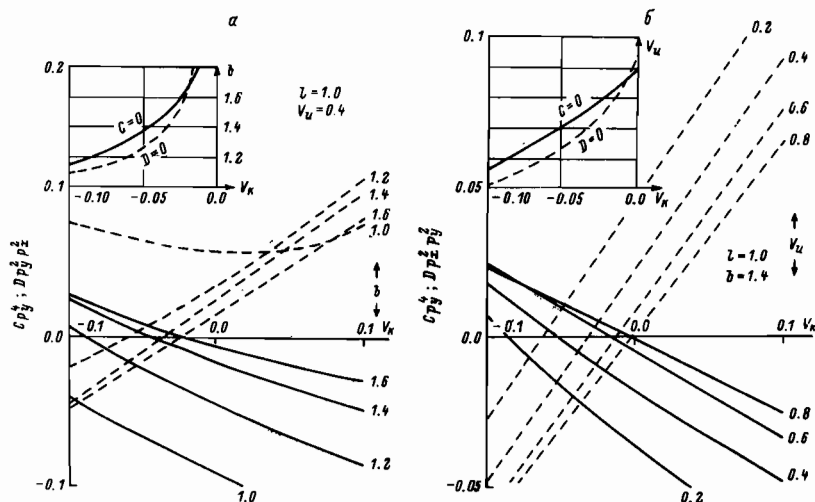


Рис.4. Асимптотические геометрические aberrации коробчатой линзы в плоскости YOZ при вариации потенциала смещения V_k между элементами среднего электрода.

данной геометрии осуществляют значения потенциалов на элементах среднего электрода, когда aberrационные коэффициенты, входящие в выражение (3), определяющее aberrационное уширение пучка, обращаются в ноль (см. вставки на рис.4, а, б). Аналогичные выводы справедливы и в отношении хроматических aberrаций как в плоскости XOZ , так и в плоскости YOZ (см. рис.5, а, б).

Таким образом, транопортирующие системы на базе коробчатых линз при правильном выборе их параметров позволяют осуществлять эффективную транопортировку широких ахроматичных пучков до объектной диафрагмы анализатора.

Изотранзитивные коробчатые линзы. Из уравнения Ньютона получаем, что положение мнимого изображения совпадает с положением объекта ($Z_o = Z_i$), если линейное увеличение линзы M в пространстве изображения связано с ее кардинальными элементами ZF_o , ZF_i (положения фокусов в пространствах объекта и изображения) и p (оптическая сила) следующим соотношением:

$$\frac{1}{M} = \frac{(ZF_o - ZF_i)p \pm \sqrt{(ZF_o - ZF_i)^2 p^2 - 4\beta}}{2\beta}, \quad (4)$$

где $\beta^2 = V_o/V_i$ - отношение потенциалов в пространствах объекта и изображения. Так как $M^{-1} = p_o(ZF_o - Z_o)$, то уравнение (4) определяет положение объекта,

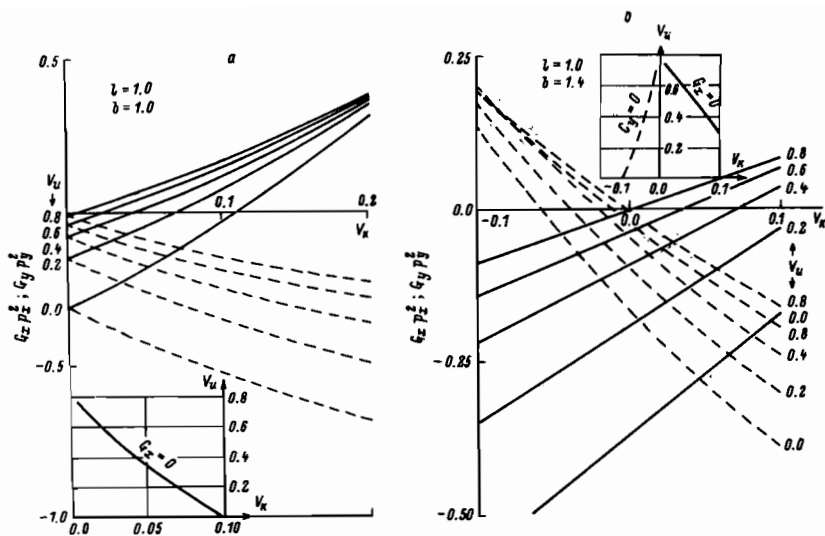


Рис.5. Асимптотические хроматические aberrации коробчатой линзы в плоскостях YOZ и XOZ при вариации потенциала смещения V_k

при котором формируется изотранзитивное изображение.

Из (4) следует, что необходимым условием существования изотранзитивного изображения является положительность выражения под радикалом, т.е.

$$\Delta H \rho \geq (1 + \sqrt{\beta})^2,$$

$$\Delta H \rho \leq (1 - \sqrt{\beta})^2,$$

где $\Delta H = z_{H1} - z_{H0}$ — оптическая толщина линзы.

Если L — расстояние от объекта до середины между главными плоскостями линзы ($L = \Delta H/2 - z_0$), то для одиночной линзы ($\beta = 1$) уравнение (4) преобразуется к виду

$$L = \sqrt{\Delta H^2/4 - \Delta H/\rho}.$$

Тогда необходимым условием существования изотранзитивного изображения является:

$$\Delta H \rho \geq 4;$$

$$\Delta H \rho \leq 0.$$

(5)

Для тонких слабых линз реально ожидать выполнение условия (5), из которого следует, что если линза собирающая ($\rho < 0$), то ее главные плоскости не должны пересекаться ($\Delta H > 0$). Однако известно, что слабые осесимметричные линзы име-

ит всегда перекрещенные главные плоскости [7]. Следовательно, для выполнения условия (5) линза должна обладать квадрупольной составляющей поля. Этому требованию удовлетворяют коробчатые линзы при наличии потенциала смещения на среднем электроде.

Условие изотранзитивного изображения выполняется на ограниченном множестве значений потенциалов смещения и возбуждения (рис.6), при этом линейное увеличе-

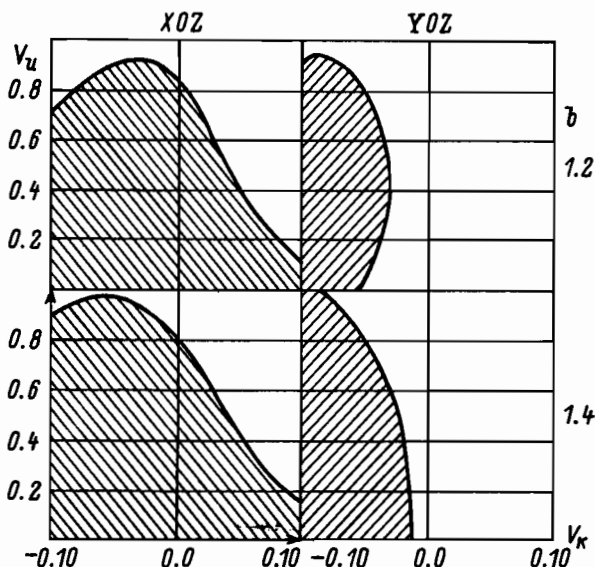


Рис.6. Области допустимых значений потенциалов смещения V_k и возбуждения V_k среднего электрода "изотранзитивной" коробчатой линзы.

ние линзы близко к единице ($M = 0.9 + 1.2$). Как видно из рис. 7, изотранзитивные коробчатые линзы являются собирающими в плоскости XOZ и рассеивающими в плоскости YOZ .

В плоскости YOZ (рис.8, а, б) величина L_y монотонно убывает с уменьшением возбуждения среднего электрода, в плоскости XOZ поведение функции L_x (V_k) определяется в большей степени значением потенциала смещения V_k .

Сравнивая графики на рис.9, а, б и 10, а, б можно заметить, что абберационное уширение пучка в плоскости YOZ

$$\Delta y = Y_0'^3 C + Y_0' X_0'^2 D$$

больше, чем в плоскости XOZ

$$\Delta x = X_0'^3 A + X_0' Y_0'^2 B.$$

При угловом разбросе в пучке на выходе из объектной диафрагмы порядка $1-2 \cdot 10^{-2}$ рад абберационное уширение в плоскости изотранзитивного изображения не превышает размера диафрагмы в режиме высокой разрешающей способности прибора, т.е. абберации линзы не вносят существенного вклада в разрешение анализатора.

В заключение можно отметить, что в рассмотренных коробчатых линзах возможно искривление оси пучка в двух ортогональных направлениях за счет разности потенциалов на противоположных элементах среднего электрода, т.е. возможна электростатическая потирка прибора без введения дополнительных оптических элементов.

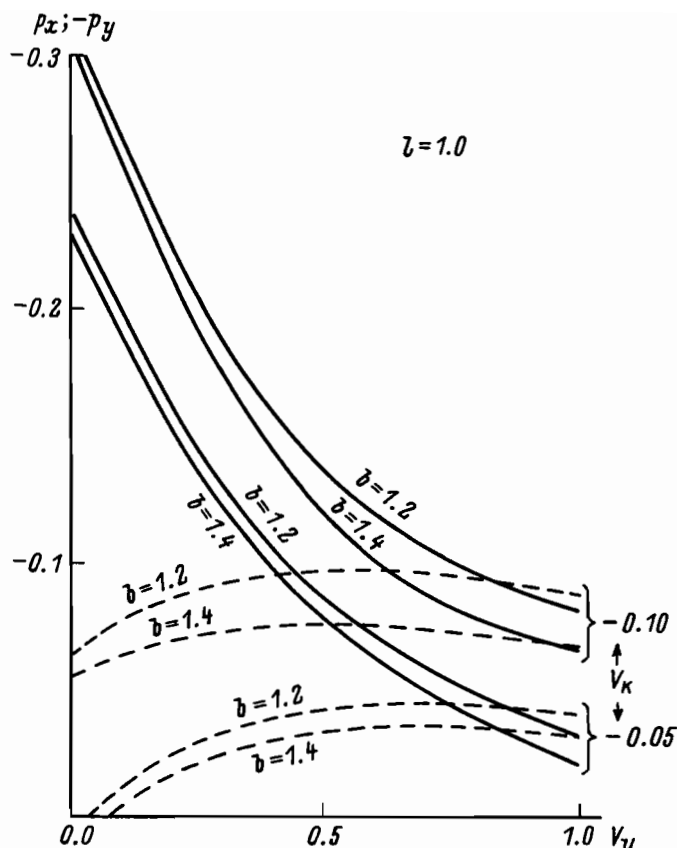


Рис.7. Оптические силы "изотранзитивной" коробчатой линзы в плоскостях XOZ (ρ_x) и YOZ (ρ_y) в зависимости от потенциала возбуждения среднего электрода.

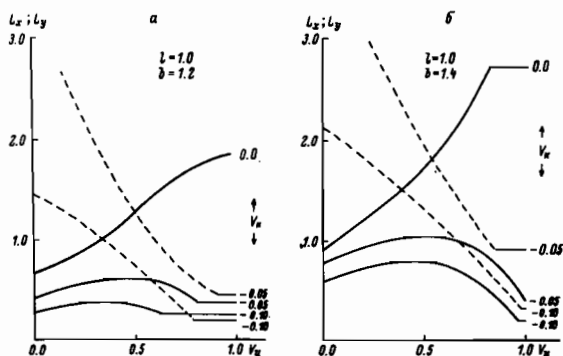


Рис.8. Расстояние от "изотранзитивного" изображения до средней плоскости коробчатой линзы при вариации потенциала возбуждения среднего электрода.

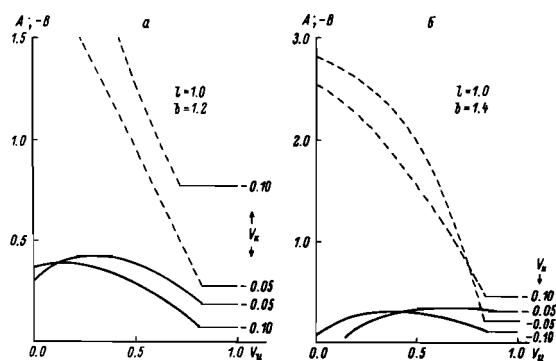


Рис.9. Геометрические aberrации "изотранзитивной" коробчатой линзы в плоскости XOZ при вариации потенциала возбуждения среднего электрода.

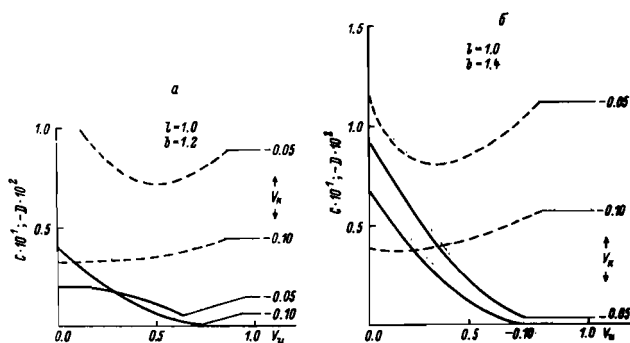


Рис.10. Геометрические aberrации "изотранзитивной" коробчатой линзы в плоскости YOZ в зависимости от потенциала возбуждения среднего электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klemperer O. Electron Optics. Cambridge, 1963.
2. Лебедев Г.В. // Научные приборы. 1980. № 23.
3. Лебедев Г.В.// Научное приборостроение. Л., 1983.
4. Галль Л.Н., Лебедев Г.В.// Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., 1982.
5. Александров М.Л., Галль Л.Н., Саченко Г.В., Шербаков А.Д. Расчётные и экспериментальные исследования новых ионных и электронных оптических систем: Отчёт 98 НИР-И, № Гос регистр.79060710. ВИНТИ Б921293, 27 февраля 1981.
6. Harting E., Read F.H. Electrostatic lenses. Amsterdam, 1976.

В.Б.Теровский, Л.С.Рейфман, Т.И.Полякова

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ИММУНОСПЕЦИФИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В настоящее время наблюдается интенсивное становление нового направления аналитического приборостроения, использующего методы, основанные на биоспецифических взаимодействиях типа фермент-субстрат, фермент-ингибитор, антиген-антитело. Относительно простые в изготовлении и недорогие приборы для определения различных ионов, органических соединений, высокомолекулярных соединений, вирусов и т.д. находят применение в биотехнологии, клиническом анализе, контроле окружающей среды. Наибольшее распространение из таких приборов получили электрохимические датчики - ферментные электроды, клеточные и тканевые электроды, иммуноэлектроды. Ежегодно публикуется более 1000 работ, посвященных использованию биоспецифических электродов при решении различных задач перечисленных выше областей [1].

В то же время особенно иммуноэлектрохимическому методу (т.е. прямому потенциометрическому измерению локализованной на поверхности мембраны реакции образования комплекса между антигеном и антителом) посвящены лишь единичные работы. Идея иммуноэлектрода выдвинута в 1975 г. [2] и развивалась в дальнейшем в основном японскими исследователями [3-9]. Электрод с антихорионоадоптопином был применен для ранней диагностики беременности [9], электрод с антигеном Вассермана - для определения сифилиса [6]. Принцип иммуноэлектрохимического метода состоит в следующем.

Антитела и антигены в водных растворах, являющиеся полиэлектролитами, несут электрический заряд, величина и полярность которого определяются изоэлектрической точкой антитела (антигена) и ионным составом среды. Поэтому если один из компонентов иммунной реакции (антиген или антитело) связан с поверхностью мембраны, а другой находится в растворе в свободном состоянии, то при их взаимодействии, как правило, изменяется заряд поверхности. Величина (и/или скорость) этого изменения зависит от концентрации растворенного компонента. Если поместить такую "иммуночувствительную" мембрану между двумя электродами, то возникающая между ними разность потенциалов будет определяться концентрацией образовавшегося иммунного комплекса. Формирование заряженного слоя на мембране определяется двумя одновременно протекающими процессами: диффузией свободного компонента в растворе и реакцией между свободным и иммобилизованным компонентами