

УДК 535.31: 621.384.8

© Т. В. Помозов, М. И. Явор

О ВОЗМОЖНОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАНАРНЫХ БЕССЕТОЧНЫХ ИОННЫХ ЗЕРКАЛ

В работе приведены результаты численного моделирования электростатических полей планарных бессеточных ионных зеркал времяпролетных масс-анализаторов и траекторий ионов в этих полях, показывающие возможность достижения фокусировки высокого порядка времени пролета в таких зеркалах как по энергии, так и по пространственному разбросу ионных пакетов.

Кл. сл.: времяпролетный спектрометр, ионное зеркало, планарная геометрия, фокусировка по энергии, разрешающая способность, пространственный аксептанс

ВВЕДЕНИЕ

К многоотражательным времяпролетным масс-спектрометрам (МОВПМС) в последние годы проявляется большой интерес, связанный с возможностью увеличения в таких приборах разрешающей способности до величин, превышающих 100 000 при сохранении всех преимуществ, присущих времяпролетному методу — высокой скорости и большого динамического диапазона анализа ионов. Увеличение длины пролета ионов — ключевой фактор повышения разрешающей способности — достигается в таких приборах либо с помощью многократного отражения ионов в бессеточных зеркалах [1, 2], либо многократными поворотами ионов в секторных полях [3, 4]. Сравнение этих двух способов организации движения ионов, представленное в работе [5], указывает на определенные преимущества применения ионных зеркал. Среди МОВПМС на основе ионных зеркал особый интерес представляют так называемые анализаторы со сложной траекторией ионов, которые в отличие от спектрометров с аксиально-симметричными зеркалами [1] способны функционировать в режиме анализа ионов в полном массовом диапазоне. Приборы такого типа эквивалентны комбинации последовательно расположенных времяпролетных анализаторов с однократным отражением и реализуются на основе планарных (двумерных) ионных зеркал [2, 6].

Известные к настоящему времени планарные МОВПМС используют ионные зеркала, обеспечивающие фокусировку 3-го порядка времени пролета по энергии, пространственную изохронность во втором абберационном порядке и эффективное удержание малой ширины ионного пучка на всей длине пути [6, 7]. Увеличение разрешающей способности таких приборов, несомненно, может быть достигнуто при улучшении оптических

свойств существующих зеркал, которое может происходить в двух направлениях в зависимости от высоты пакетов ионов в анализаторе. Если ионный пакет в анализаторе намного уже, чем высота зазора окна зеркала, то основным фактором, уширяющим пакет в зеркале, является абберация времени пролета по энергии и, таким образом, основным ресурсом улучшения качества зеркал становится повышение порядка фокусировки времени пролета по энергии этими зеркалами. Если же высота ионного пакета сравнима с высотой окна зеркала, то наибольшее значение для улучшения качества зеркал имеет уменьшение смешанной абберации третьего порядка времени пролета по энергии и пространственной высоты пакета ионов.

В настоящей работе на полученных в результате численного моделирования примерах продемонстрирована возможность создания планарных зеркал, обладающих одним или другим из перечисленных свойств. Первый пример демонстрирует возможность достижения времяпролетной фокусировки по энергии 4-го и 5-го порядков. Второй пример предлагает модель планарного зеркала, в котором устранены все абберации времени пролета вплоть до 3-го порядка как по энергии, так и по пространственным переменным.

ИОННО-ОПТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЛАНАРНЫХ ИОННЫХ ЗЕРКАЛ

В планарных МОВПМС с зигзагообразной траекторией ионов многократное отражение ионов осуществляется между двумя одинаковыми электростатическими зеркалами, каждый электрод которых обычно выполнен в виде пары пластин, симметрично расположенных относительно общей для обоих зеркал средней плоскости yz и вытянутых вдоль этой плоскости в направлении дрейфа u (рис. 1). Таким образом, ионы инжектируются

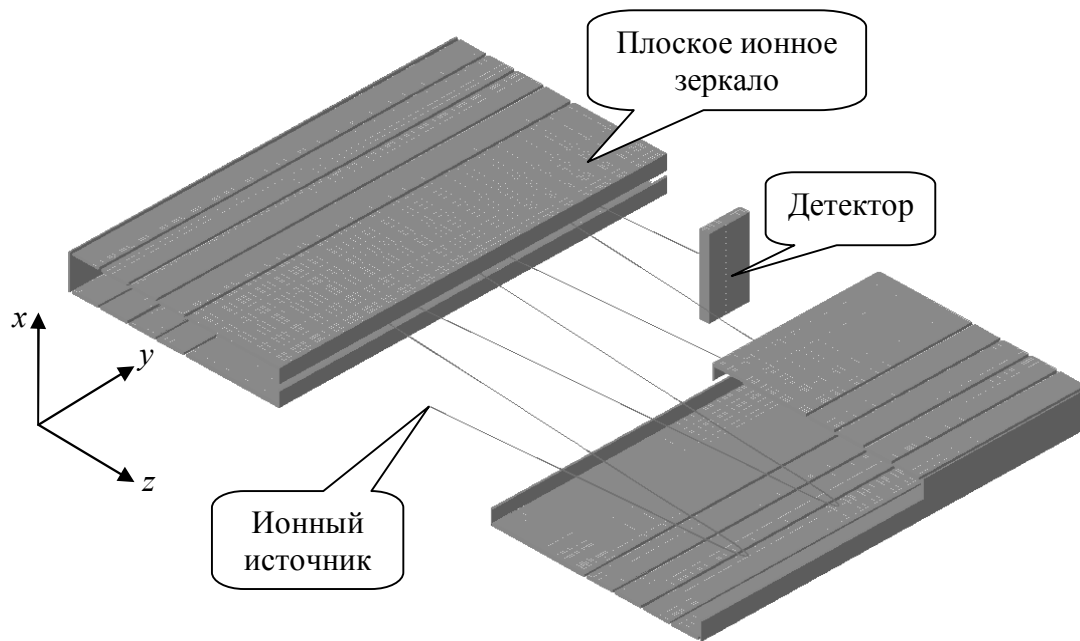


Рис. 1. Схема многоотражательного времяпролетного анализатора на основе плоских ионных зеркал (для наглядности часть одного из зеркал не показана)

в анализатор под небольшим "углом дрейфа" по отношению к плоскости xz , движутся вдоль зигзагообразной оптической оси и в итоге попадают в окно детектора, который оптимально размещается посередине между зеркалами.

Без учета движения заряженных частиц в направлении дрейфа y уширение временного сигнала в плоскости детектора ΔT для ионов с фиксированным значением отношения m/Q их массы к заряду с точностью может быть в общем случае представлено в виде разложения

$$\begin{aligned} \Delta T = & |(T|\delta)|(\Delta\delta) + |(T|\delta\delta)|(\Delta\delta)^2 + \\ & + |(T|\delta\delta\delta)|(\Delta\delta)^3 + |(T|\delta\delta\delta\delta)|(\Delta\delta)^4 + \\ & + |(T|\delta\delta\delta\delta\delta)|(\Delta\delta)^5 + \dots + |(T|xx)|(\Delta x)^2 + \\ & + |(T|xa)|(\Delta x)(\Delta a) + |(T|aa)|(\Delta a)^2 + \\ & + |(T|xx\delta)|(\Delta x)^2(\Delta\delta) + |(T|xa\delta)|(\Delta x)(\Delta a)(\Delta\delta) + \\ & + |(T|aa\delta)|(\Delta a)^2(\Delta\delta) + \dots \end{aligned}$$

где (Δ^*) — начальный разброс ионов по координате x , угловой переменной $a = dx/dz$ и относительному отклонению энергии $\delta = (K - K_0)/K_0$ от средней кинетической энергии K_0 ионов в пучке. Отсутствие членов разложения с коэффициентами $(T|x)$, $(T|a)$, $(T|x\delta)$, $(T|a\delta)$ и т. д. в абберационном разложении обусловлено симметрией рассматриваемой системы относительно плоскости yz .

Поскольку движение ионов в анализаторе проходит через набор одинаковых зеркально-симметричных "ячеек" от плоскости xu анализатора с отражением от зеркала обратно до той же плоскости, то движение ионов устойчиво в проекции на плоскость xz при выполнении соотношения $-1 < (x|x) < 1$, причем условием наилучшей стабильности является $(x|x) = 0$, что эквивалентно фокусировке типа "параллель—точка" в указанной проекции после прохождения такой ячейки [8]. Кроме того, как следует из [9, 10], если после прохождения двух ячеек системы зеркал выполняется условие $(T|aa) = 0$, то это приводит к обращению в нуль также геометрических аббераций $(T|xa) = (T|xx) = 0$ и дает в итоге пространственную изохронность во втором абберационном порядке. Известные конструкции планарных ионных зеркал [6, 7] наряду с описанными свойствами обеспечивают фокусировку третьего порядка времени пролета по энергии $(T|\delta) = (T|\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta) = 0$.

ИОННЫЕ ЗЕРКАЛА С ФОКУСИРОВКОЙ ВЫСОКОГО ПОРЯДКА ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА ПО ЭНЕРГИИ

Численное моделирование электростатического поля и траекторий заряженных частиц, проведенное с помощью программы SIMION [11], показало, что увеличение количества электродов

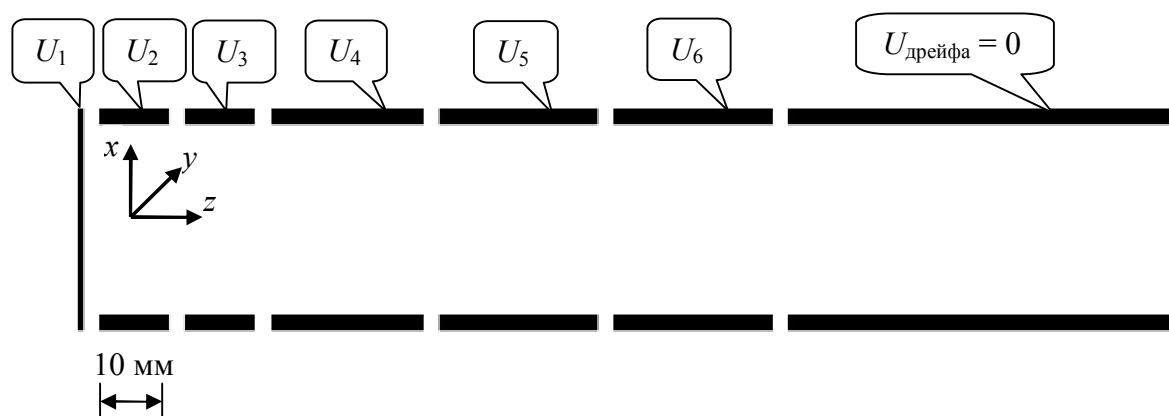


Рис. 2. Сечение плоскостью xz электродов планарного ионного зеркала с варьируемым порядком фокусировки времени пролета по энергии

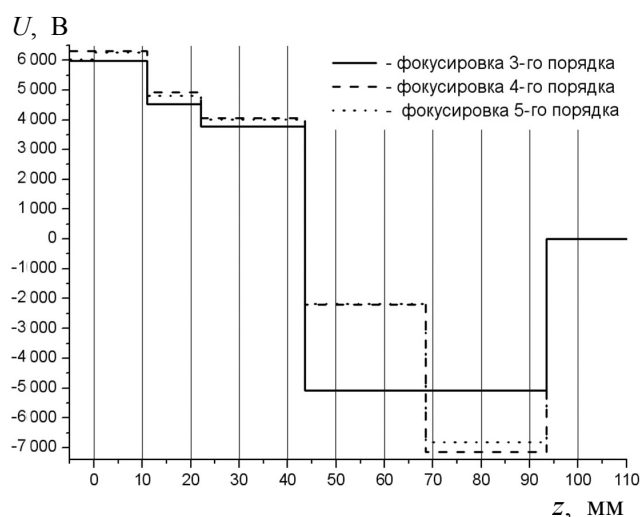


Рис. 3. Потенциалы настройки ионного зеркала в различных режимах работы (на диаграмме не учтены межэлектродные зазоры). Расстояния между зеркалами в режимах фокусировки 3, 4 и 5-го порядков составляют 591, 629 и 644 мм соответственно

и соответственно количества независимо задаваемых потенциалов позволяет создавать неоднородные электростатические поля, обладающие свойством фокусировки высокого порядка времени пролета ионов по энергии. Пример схемы планарного ионного зеркала, на которой исследовались режимы фокусировки различных порядков, показан на рис. 2. Представленная на рисунке электродная конфигурация имеет в общем случае шесть настраиваемых потенциалов. В том случае, если на две пары электродов подаются одинаковые потенциалы $U_1 = U_2$ и $U_5 = U_6$, четыре остающиеся независимо варьируемые потенциала

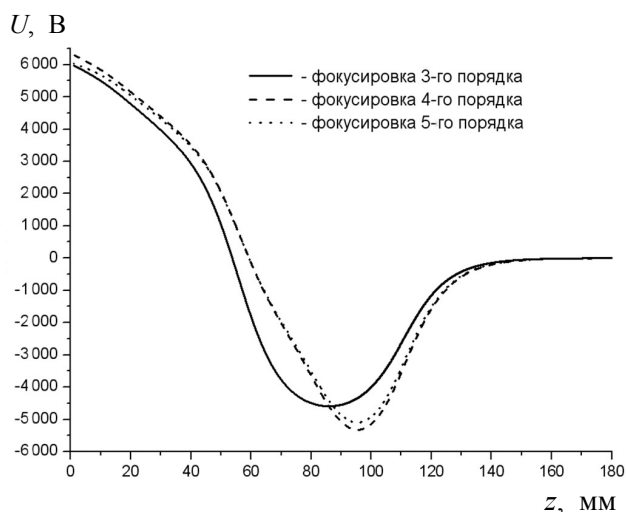


Рис. 4. Распределения потенциала на оптической оси $x = 0$ ионного зеркала в различных режимах работы

и расстояние между зеркалами могут быть подобраны так, что зеркало обладает свойствами, аналогичными свойствам зеркал, описанных в работах [6, 7]: фокусировкой третьего порядка времени пролета по энергии и второго порядка по пространственным переменным. При раздельной подаче потенциалов U_1 на "крышку" зеркала и U_2 на соседний с ней электрод потенциалы электродов могут быть оптимизированы так, что в анализаторе достигается фокусировка четвертого порядка времени пролета по энергии: $(T|\delta\delta\delta\delta) = 0$. Если все шесть потенциалов являются независи-

мыми, то возможно достижение фокусировки пятого порядка времени пролета по энергии: $(T|\delta\delta\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta\delta\delta) = 0$. Во всех этих режимах в зеркалах сохраняется фокусировка типа "параллель—точка" $(x|x) = 0$ и фокусировка второго порядка времени пролета по пространственным переменным.

Распределения потенциала на оси ионного зеркала $x=0$ и его значения на электродах при средней кинетической энергии ионного пучка в дрейфовом пространстве между зеркалами $K_0 = 4500$ эВ в различных режимах работы представлены на рис. 3 и 4. Соответствующие дисперсионные характеристики зеркала показаны на рис. 5. Как видно из приведенных на рис. 5 зависимостей, повышение порядка времяпролетной фокусировки существенно расширяет энергетический акцептанс времяпролетного анализатора.

Для расчета полного абберационного уширения в системе зеркал использовался модельный пучок из 3000 ионов массы $m = 1000$ а.е.м. с параметрами $\Delta x = 1$ мм, $\Delta a = 0.2^\circ$ и $\Delta \delta = 10\%$, которые задавались равномерно распределенными и одновременно стартовыми, т.е. вклад начальной временной ширины пика не учитывался. Результаты расчетов такого "абберационного предела" временной ширины пика для случая прохождения 10 ячеек анализатора (10 отражений от зеркал) при различных настройках системы представлены на рис. 6. Во всех рассматриваемых случаях полное время пролета остается примерно одинаковым ввиду незначительного изменения расстояния между зеркалами. Форма пика в зеркале, функционирующем в режиме фокусировки 3-го порядка, при заданном энергетическом разбросе ионов характеризуется длинным асимметричным "хвостом" на уровне низкой интенсивности, в формирование которого

наибольший вклад вносит некомпенсированная производная 4-го порядка времени пролета по энергоразбросу, что существенно ухудшает разрешающую способность по основанию. Существенного уменьшения ширины пика по основанию с 9 до 1.7 нс можно добиться при осуществлении фокусировки 4-го порядка. Переход в режим фокусировки 5-го порядка позволяет еще снизить ширину пика по основанию приблизительно до 1.1 нс. При заданных параметрах пучка ионов ширина пика на полувысоте остается практически неизменной во всех рассматриваемых режимах работы. Таким образом, увеличение порядка фокусировки времени пролета по энергии позволяет существенно (почти на порядок) улучшить возможность разрешения ионных пиков, сильно различающихся по интенсивности.

Геометрия ионного зеркала, приведенная на рис. 2 и использовавшаяся для тестовых расчетов, обладает существенным недостатком, а именно большими величинами абберационных коэффициентов третьего порядка $(T|xx\delta)$ и $(T|aad)$, которые вносят примерно одинаковое симметричное уширение временного сигнала на детекторе. При больших ширинах Δx пучка ионов в зеркале вклад указанных смешанных аббераций приобретает доминирующее значение, и улучшение качества фокусировки зеркала практически не приводит к улучшению формы пика. Таким образом, применение подобных ионных зеркал с высоким порядком фокусировки времени пролета по энергоразбросу является оправданным в анализаторах, где ионные сгустки, формирующиеся в импульсном источнике, имеют малую протяженность в x -направлении, но могут быть вытянуты в направлении дрейфа [12].

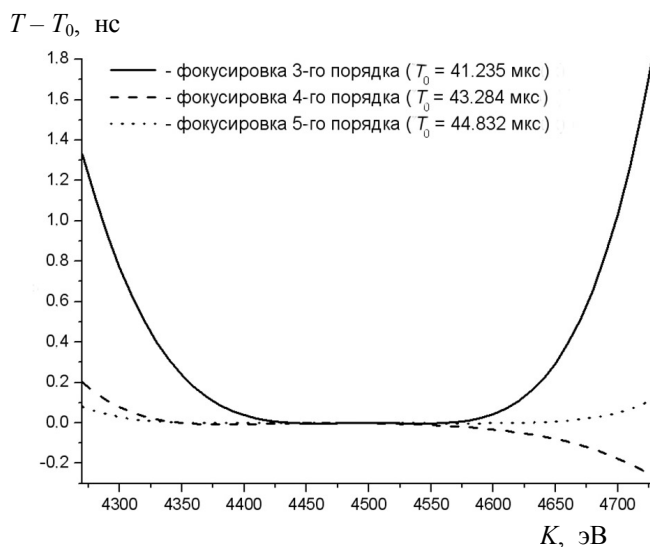


Рис. 5. Дисперсионные зависимости для ионного зеркала с различными порядками фокусировки времени пролета по энергии (после двукратного отражения от зеркал с временем пролета T_0 при энергии K_0)

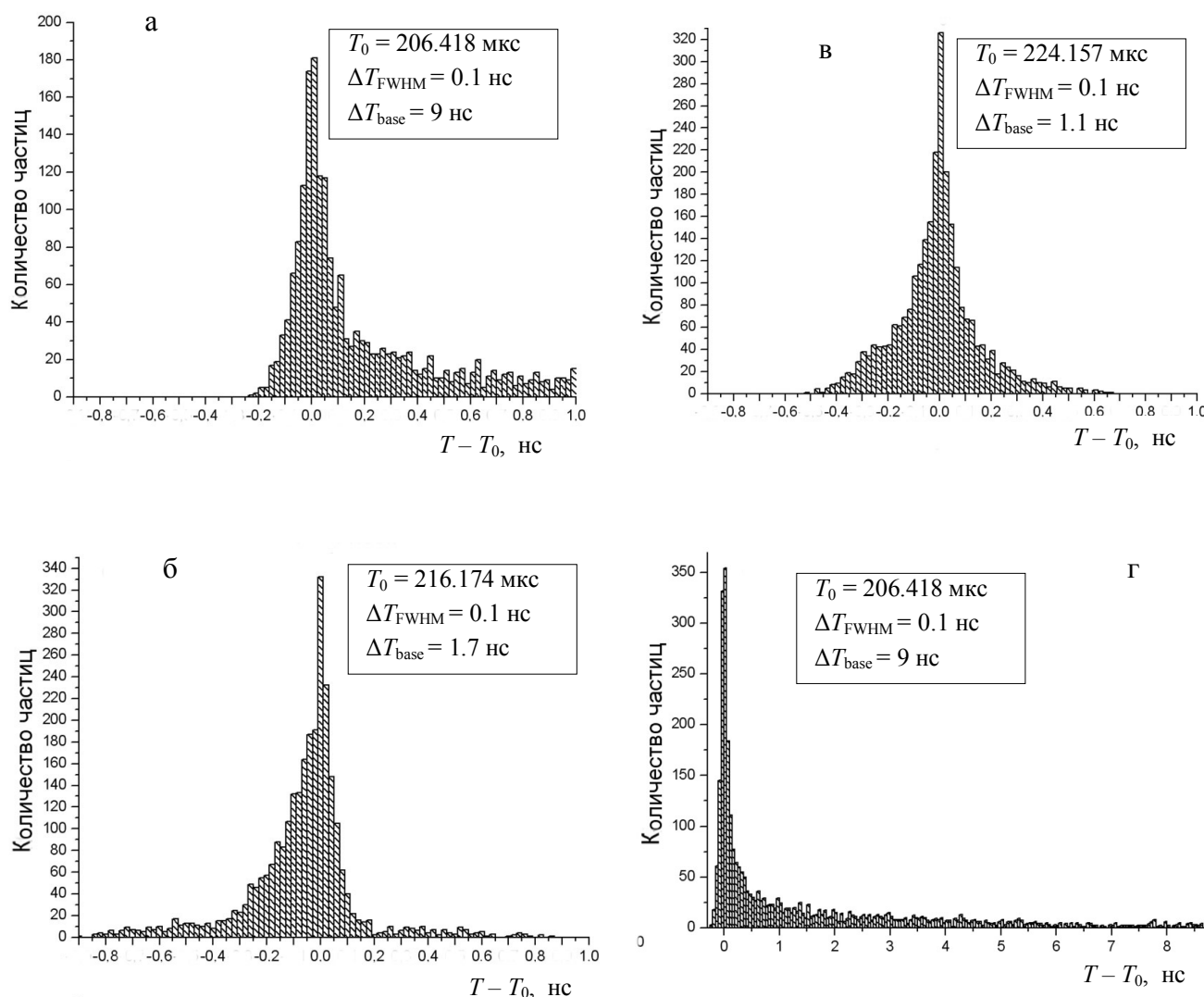


Рис. 6. Абберрационные пределы временной ширины пиков после 10 отражений от зеркал в различных режимах работы.

а, г — фокусировка 3-го порядка; б — 4-го порядка; в — 5-го порядка. Параметры ионного пучка: $m = 1000$ а.е.м., $\Delta x = 1$ мм, $\Delta \alpha = 0.2^\circ$, $K = 4500$ эВ, $\delta_0 = 10\%$. Гистограммы (а) и (г) различаются масштабами представлений по оси времени

ИОННОЕ ЗЕРКАЛО С ПОЛНОЙ ФОКУСИРОВКОЙ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

В многоотражательных масс-анализаторах, где размеры ионных сгустков являются существенными в направлении x [13], приоритетной задачей улучшения качества ионных зеркал является не увеличение порядка фокусировки времени пролета по энергии, а исключение смешанных аббераций третьего порядка $(T|xx\delta)$, $(T|xa\delta)$ и $(T|aad)$. Эта задача упрощается тем обстоятельством, что,

как это имеет место и во втором абберационном порядке, при выполнении условия геометрической фокусировки $(x|x) = 0$ все три абберационных коэффициента обращаются в нуль одновременно после двух последовательных отражений ионов от зеркал, если выполнено только одно условие $(T|xx\delta) = 0$.

Численное моделирование полей и траекторий ионов в планарных зеркалах показало, что разбиение электродов зеркал на части с подачей дополнительных независимо регулируемых потенциалов не является эффективным методом

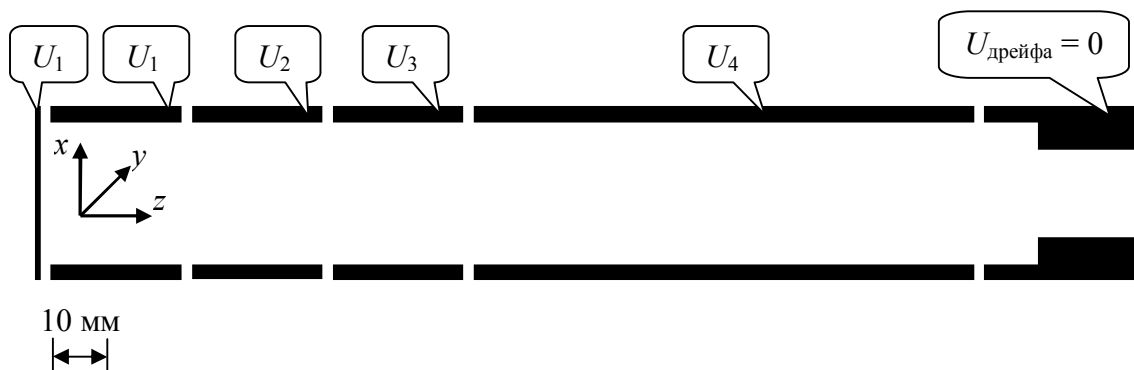


Рис. 7. Электродная конфигурация плоского ионного зеркала с полной фокусировкой 3-го порядка времени пролета

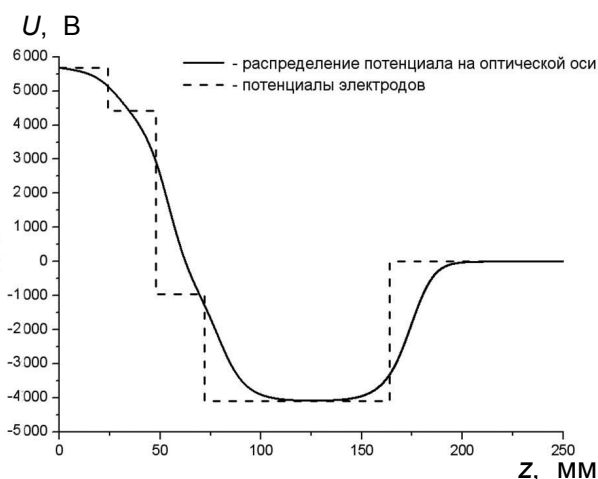


Рис. 8. Осевое распределение потенциала и его значения на электродах для ионного зеркала, представленного на рис. 7. Расстояние между зеркалами составляет 824 мм

решения поставленной задачи. Однако устранение указанных aberrаций третьего порядка возможно при увеличении протяженности области, в которой ионы движутся с повышенной кинетической энергией. Пример геометрии соответствующего зеркала с 4 независимо регулируемым потенциалом электродов представлен на рис. 7. Такое зеркало имеет длинный электрод, ближайший к электроду с дрейфовым потенциалом. Распределение потенциала на оптической оси зеркала $x=0$ и его значения на электродах зеркала представлены на рис. 8. В представленном зеркале наряду с устранением смешанных aberrаций 3-го порядка может быть достигнута и фокусировка 3-го порядка времени пролета по энергии, т. е. это зеркало обладает полной фокусировкой 3-го порядка времени пролета.

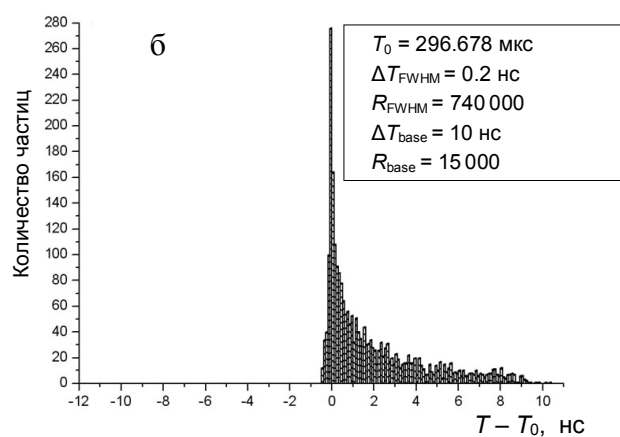
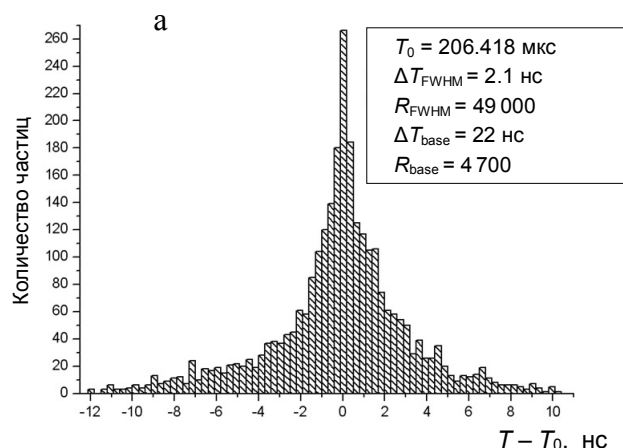


Рис. 9. Абберационные пределы временной ширины пиков после 10 отражений для зеркал, представленных на рис. 2 и 7. Параметры модельного пучка: $\Delta x = 6$ мм, $\Delta \alpha = 0.6^\circ$ (а), $\Delta \alpha = 0.46^\circ$ (б), $\Delta \delta = 6.7\%$, $K_0 = 4\,500$ эВ

Результаты численного моделирования времени пролета для 10 отражений ионов от зеркал, представленных на рис. 2 и 7, для ионного пучка с высотой $\Delta x = 6$ мм и относительным энергоразбросом $\Delta\delta = 6.7\%$ показаны на рис. 9. При моделировании ионы считались стартующими одновременно. Сравнение двух зеркал показывает, что устранение смешанных аббераций 3-го порядка при больших значениях Δx способствует существенно увеличению абберационного предела разрешающей способности многоотражательного анализатора как на полувысоте (приблизительно в 15 раз), так и по основанию (примерно в 3 раза). Разрешающая способность по основанию пика в этом случае остается ограниченной величиной времяпролетной абберации по энергии 4-го порядка ($T|\delta\delta\delta\delta|$). Следует отметить, что эта абберация несколько больше по величине в зеркале с устраненными смешанными абберациями. Также отметим, что зеркала с удлиненными электродами обладают меньшим угловым аксептансом, что естественно связано с увеличением фокусного расстояния таких зеркал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты численного моделирования показывают, что в бессеточных планарных зеркалах времяпролетных масс-анализаторов может достигаться фокусировка высокого порядка времени пролета как по энергии ионов, так и по их пространственному разбросу. Указанное свойство позволяет надеяться на возможность дальнейшего прогресса в повышении разрешающей способности многоотражательных времяпролетных масс-спектрометров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wollnik H., Casares A. An energy-isochronous multi-pass time-of-flight mass spectrometer consisting of two coaxial electrostatic mirrors // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. V. 227. P. 217–222.
2. Yavor M., Verentchikov A., Hasin Yu., et al. Planar multi-reflecting time-of-flight mass analyzer with a jigsaw ion path // *Physics Procedia*. 2008. V. 1, N 1. P. 391–400.

3. Toyoda M., Okumura D., Ishihara M., Katakuse I. Multi-turn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors // *J. Mass Spectrom.* 2003. V. 38, N 11. P. 1125–1142.
4. Satoh T., Tsuno H., Iwanaga M., Kammei Y. The design and characteristic features of a new time-of-flight mass spectrometer with a spiral ion trajectory // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005. V. 16. P. 1969–1975.
5. Явор М.И., Веренчиков А.Н. Сравнительный анализ многопроходных времяпролетных масс-анализаторов на основе зеркал и секторных полей // *Научное приборостроение*. 2006. Т. 16, № 3. С. 21–29.
6. Веренчиков А.Н., Явор М.И. Планарный многоотражательный времяпролетный масс-анализатор, работающий без ограничения диапазона масс // *Научное приборостроение*. 2004. Т. 14, № 2. С. 38–45.
7. Веренчиков А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И., Гаврик М.А. Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор. I. Анализатор для параллельного tandemного анализа // *ЖТФ*. 2005. Т. 75, № 1. С. 74–83.
8. Yavor M. Optics of charge particle analyzers. Acad. Press, Amsterdam, 2009. 373 p. (P. 130–132).
9. Erdelyi B., Maloney J., Nolen J. Symmetry-based design of fragment separator optics // *Phys. Rev. Special Topics Accelerators and Beams*. 2007. V. 10. P. 1–17.
10. Wollnik H., Berz M. Relation between elements of transfer matrices due to the condition of symplecticity // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*. 1985. V. 238. P. 127–140.
11. Manura D.J., Dahl D.A. SIMIONTM 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services Inc., Idaho, Nat. Lab., 2006.
12. Назаренко Л.М., Секунова Л.М., Якушев Е.М. Времяпролетный масс-спектрометр с многократным отражением. АС 1725289, 1989.
13. Verentchikov A., Hasin Y., Gavrik M., et al. Multireflecting time-of-flight mass spectrometer with electro-spray ion source // 17th IMSC Conf. Abstracts. Prague, 2006.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург*

Контакты: Явор Михаил Игоревич,
mikhail.yavor@gmail.com

Материал поступил в редакцию 18.11.2010.

POSSIBILITY OF PERFORMANCE IMPROVEMENT OF PLANAR GRIDLESS ION MIRRORS

T. V. Pomofov, M. I. Yavor

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg

The article presents results of numerical simulation of electrostatic fields of planar gridless ion mirrors in time-of-flight mass analyzers and of ion trajectories in these fields, which demonstrate a possibility to achieve high order focusing of the flight time in such mirrors both with respect to energy and to the spatial spread of ion packets.

Keywords: time-of-flight spectrometer, ion mirror, planar geometry, energy focusing, resolving power, spatial acceptance