
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 535.31: 621.384.8

© М. И. Явор, А. Н. Веренчиков, Р. Г. Гулуев

**МНОГООБОРОТНЫЙ СПИРАЛЬНЫЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ
МАСС-АНАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ
СЕКТОРНЫХ ПОЛЕЙ И ПЕРИОДИЧЕСКИХ ЛИНЗ**

В работе на основе численных расчетов исследована возможность использования в многооборотных секторных времяпролетных масс-анализаторах со спиральным движением ионов массива периодических линз, аналогичного применяемому в зеркальных многоотражательных времяпролетных анализаторах. Показано, что такое решение не ухудшает разрешающую способность масс-анализа, существенно упрощая конструкцию анализатора за счет использования цилиндрических секторных полей и добавляя возможность удвоения длины пути пролета с помощью разворота ионов в направлении спирального дрейфа.

Кл. сл.: времяпролетный масс-анализатор, периодические линзы, цилиндрический дефлектор, разрешающая способность, фокусировка времени пролета

ВВЕДЕНИЕ

Многоотражательные зеркальные и многооборотные секторные времяпролетные анализаторы в настоящее время являются одними из наиболее интенсивно развивающихся масс-спектрометрических приборов высокого разрешения. Несмотря на более успешное в последнее время развитие зеркальных приборов с высокой степенью фокусировки времени пролета [1], секторные анализаторы сохраняют определенные преимущества для работы с обладающими малыми энергетическим и пространственным эмиттантами ионными источниками типа MALDI. Такие преимущества прежде всего связаны с существенно более высокой толерантностью секторных анализаторов к объемному заряду, обусловленной отсутствием, в отличие от зеркальных спектрометров, точек разворота ионов.

На сегодняшний день типичная ионно-оптическая схема секторного многооборотного времяпролетного масс-анализатора основана на зацикливании проекций ионных траекторий на плоскость пространственной дисперсии анализатора в виде "восьмерки", как было предложено в анализаторах типа MULTUM [2], с одновременным разворачиванием спирального движения в направлении дрейфа ионов поперек этой плоскости. Такая схема реализована в коммерческом приборе Spiral TOF фирмы JEOL [3]. При этом периодическая фокусировка ионных пакетов в направлении спирального дрейфа обеспечивается тороидальной составляющей поля секторов, формируемой введенным в межэлектродное простран-

ство секторов периодическим набором наклонных к плоскости дисперсии электродов, называемых "пластинами Мацуды". Такой способ фокусировки приводит к существенному усложнению конструкции прибора. Кроме того, он препятствует реализации возможности удвоения длины пролета ионов, рутинно используемой в зеркальных приборах [4], за счет разворота ионов в направлении дрейфа после прохождения полной длины этого дрейфа в анализаторе.

В настоящей работе рассматривается возможность использования с целью фокусировки ионных пакетов в направлении дрейфа в секторных многооборотных анализаторах системы периодических линз, аналогичных применяемым в зеркальных многоотражательных приборах [4, 5]. Массив таких линз помещается в пространстве между секторными полями. Это позволяет, во-первых, применить в секторных многооборотных приборах конструктивно простые цилиндрические электростатические секторные дефлекторы и, во-вторых, путем размещения дефлектора в конце массива периодических линз обеспечить возможность удвоения длины пролета пучка в анализаторе.

ИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА АНАЛИЗАТОРА

Анализатор состоит из четырех симметрично расположенных цилиндрических секторных электростатических дефлекторов, оси вращения которых параллельны координатной оси z , и массива цилиндрических линз, помещенных с одной из сторон между парой секторов (рис. 1). Ионные

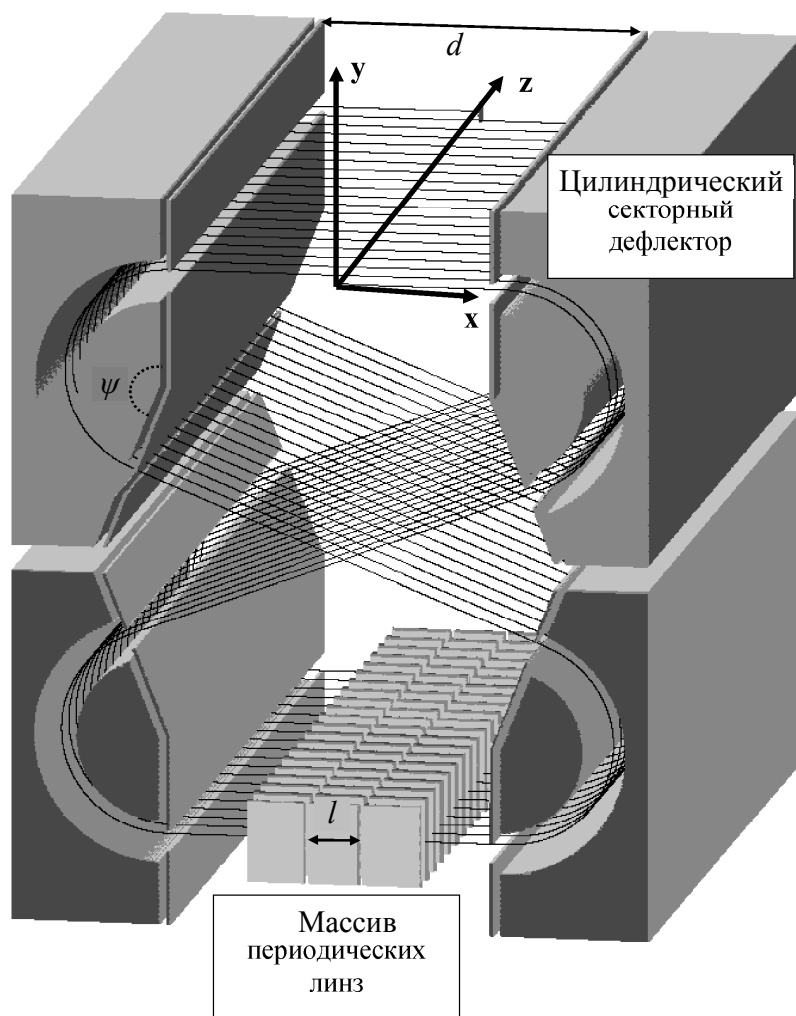


Рис. 1. Спиральная ионная траектория в многооборотном времяпролетном масс-анализаторе на основе цилиндрических секторных полей и массива периодических линз

пакеты движутся в анализаторе по восьмерообразным спиральным траекториям и могут после прохождения полной длины анализатора в направлении z быть развернутыми обратно в этом направлении дефлектором, одновременно являющимся последней линзой в периодическом массиве.

Геометрия секторных дефлекторов определяется двумя параметрами: их углом поворота ψ и расстоянием d между парами секторов в направлении оси x . Если характеризовать положение иона в пакете в проекции на плоскость дисперсии xy начальным отклонением y_0 от оси x , совпадающей с центральной траекторией ионов (рис. 2) и характеризующей направление движения угловой координатой b_0 , где $b = dy/dx$, а в плоскости спирального дрейфа соответственно линейной и угловой координатами z_0 и a_0 , то время пролета T для иона с относительным отклонением $\delta = (K - K_0)/K_0$ кинетической энергии K от номинального значения K_0 можно представить в виде абберационного разложения

$$T(x) = T_0 + (T|y)y_0 + (T|b)b_0 + (T|z)z_0 + (T|a)a_0 + (T|\delta)\delta_0 + (T|y\delta)y_0^2 + \dots + (T|yb)y_0b_0 + \dots, \quad (1)$$

где T_0 — время движения иона с номинальной энергией вдоль оптической оси анализатора. Для координаты y абберационное разложение записывается в виде

$$y(x) = (y|y)y_0 + (y|b)b_0 + (y|\delta)\delta_0 + \dots \quad (2)$$

и аналогично — для других пространственных переменных. Геометрические параметры анализатора — угол поворота сектора ψ и дрейфовое расстояние d — выбираются так, чтобы после четверти пролета "восьмерки" в формуле (1) выполнялись условия отсутствия временной и пространственной дисперсий по энергии:

$$(T|\delta) = (y|\delta) = 0. \quad (3)$$

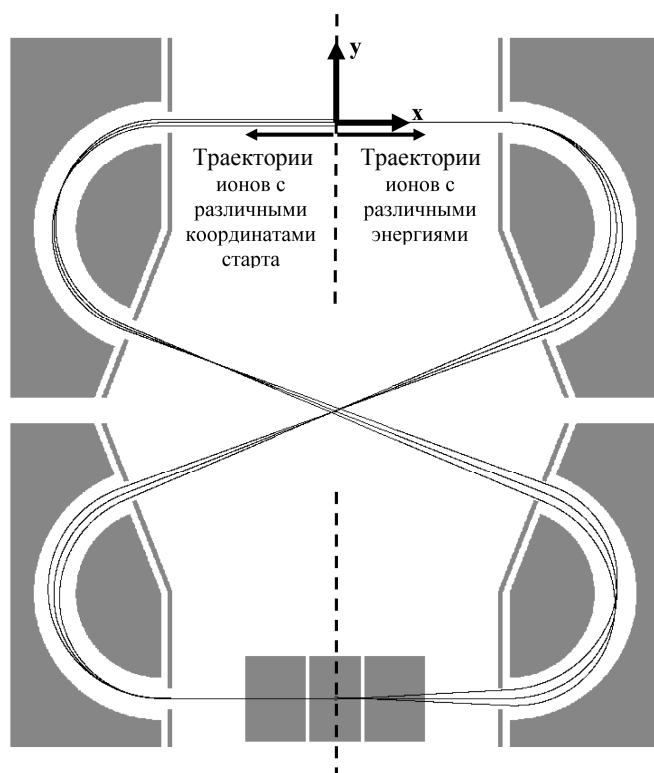


Рис. 2. Два семейства траекторий ионов, соответствующих на длине в пол-оборота различным энергиям стартующих ионов и различным начальным координатам y_0 ионов

Из-за симметрии системы и условий симплектичности [6] через каждую половину "восьмерки" при этом выполняются условия полной фокусировки времени пролета первого порядка в плоскости дисперсии

$$(T|\delta) = (T|y) = (T|b) = 0, \quad (4)$$

аналогично тому как это имеет место в приборе Spiral TOF. Таким образом, единственным отличием выполняемых условий в плоскости дисперсии в рассматриваемом анализаторе и в приборе Spiral TOF является отсутствие в предлагаемом анализаторе точно выполняемого условия геометрической фокусировки $(y|y) = 0$ после прохождения пакетом ионов половины "восьмерки". Однако отклонение точки геометрического фокуса от плоскости $x = 0$ в рассматриваемом анализаторе остается малым, как видно из рис. 2.

Поскольку в предлагаемом анализаторе вместо слабо-тороидальных секторных полей используются цилиндрические, то угол поворота ψ и расстояние d отличаются от значений таковых в анализаторе типа Spiral TOF. Численная оптимизация этих параметров, проведенная сначала приближенно с помощью программы GICOSY [7], а затем уточненная с использованием пакета SIMION 8.1 [8], при значениях радиуса осевой траектории в секторе 50 мм и высоты межэлектродного зазора 20 мм привела к параметрам, равным соответ-

венно $\psi = 158.5^\circ$ и $d = 163.9$ мм. При этом длина пролета ионами одного восьмиобразного оборота в анализаторе составляет 3.11 м, почти не отличающаяся от таковой в анализаторе Spiral TOF.

Периодические линзы представляют собой набор пар плоских электродов, расположенных с шагом по направлению z спирального дрейфа 20 мм и имеющих длину в направлении x , равную $l = 24$ мм. При достаточной высоте электродов в направлении y линзы формируют двумерные электростатические поля, не зависящие от этой координаты. Поле линз терминировано в направлении x протяженными периодическими пластинами, находящимися под потенциалом дрейфа. Соответствующий шаг линз угол спирального дрейфа пучка равен $\alpha = 0.67$ град. Потенциалы электродов линз определялись из условия периодической фокусировки $(z|z) = 0$ из каждой линзы в следующую и составили -1400 В для энергии ионного пучка $K_0 = 6$ кэВ. Последняя линза в массиве может выполнять роль дефлектора, отражающего пакеты ионов в направлении дрейфа z и таким образом удваивающего длину пути ионов в анализаторе без увеличения его физической длины.

РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ АНАЛИЗАТОРА

Для расчета разрешающей способности предложенного анализатора использовался тестовый

Сравнение временных абберационных коэффициентов

Коэффициенты аббераций	Исследуемый ВПМС	MULTUM II
$(T yy)/T_0, \text{ м}^{-2}$	-74.01	-28.014
$(T bb)/T_0, \text{ рад}^{-2}$	-0.0628	-0.0285
$(T zz)/T_0, \text{ м}^{-2}$	1.46	-0.125
$(T aa)/T_0, \text{ рад}^{-2}$	0.0643	1.1E-03
$(T \delta\delta)/T_0$	0.261	0.282

пакет ионов массы 1000 а.е.м. со средней энергией 6 кэВ и пространственно-угловыми разбросами, имеющими гауссово распределение со следующими ширинами на полувысоте: $\Delta y_{\text{FWHM}} = 0.5 \text{ мм}$, $\Delta b_{\text{FWHM}} = 0.4^\circ$, $\Delta z_{\text{FWHM}} = 2 \text{ мм}$, $\Delta a_{\text{FWHM}} = 0.1^\circ$, $\Delta \delta_{\text{FWHM}} = 0.5 \%$. Отметим, что фазовый объем пакета в направлениях y и z одинаков, но по-разному распределен между координатной и угловой шириной. Начальное временное распределение пакета в направлении движения также предполагалось гауссовым с шириной на полувысоте $\Delta t_{\text{FWHM}} = 2 \text{ нс}$. Рассматриваемое распределение примерно соответствует эмиттансу ионных пакетов, получаемых методом ионизации MALDI DE с задержанной экстракцией и ускоренных до 6 кэВ.

В таблице приведено сравнение абберационных коэффициентов второго порядка времени пролета, рассчитанных для рассматриваемого в работе анализатора и анализатора прибора Spiral-TOF. Это сравнение показывает больший уровень аббераций по пространственным переменным для исследуемого анализатора, что в особенности относится к абберациям по направлению спирального дрейфа, где разница в величинах абберационных коэффициентов составляет более порядка. Таким образом, времяпролетные свойства фокусирующего в направлении z тороидального поля существенно лучше времяпролетных свойств массива периодических линз. Однако, как известно из теории и практики применения периодических линз в многоотражательных зеркальных анализаторах [9], для характерных эмиттансов ионных пакетов в направлении z абберации периодических линз не ограничивают разрешающей способности по массе анализатора до уровня этой разрешающей способности $R_m > 300\,000$, что намного превышает разрешающую способность секторных приборов с низким порядком фокусировки времени пролета. Это подтверждается расчетом разрешающей способности предложенного анализатора, которая, как показано на рис. 3, при срав-

нимых временах пролета не уступает типичной разрешающей способности анализаторов типа Spiral TOF. В частности, интерполяция величины разрешающей способности для 15 оборотов ионов в анализаторе, соответствующих длине пролета ионов в анализаторе Spiral TOF, дает значение $R_m \approx 60\,000$.

При заданном эмиттансе пучка разрешающая способность становится близка к насыщению на уровне $R_m \approx 80\,000$ при числе оборотов более 30, когда абберационное уширение пакета начинает доминировать над начальным временным разбросом ионов. Поэтому отмеченная в предыдущем разделе статьи возможность удвоения длины пути ионов путем отражения их концевым дефлектором в направлении дрейфа z позволяет ограничиться числом периодических линз, равным или меньшим 15. Моделирование анализатора с концевым дефлектором показывает, что при использованном в расчете угле дрейфа его влияние на разрешающую способность анализатора пренебрежимо мало.

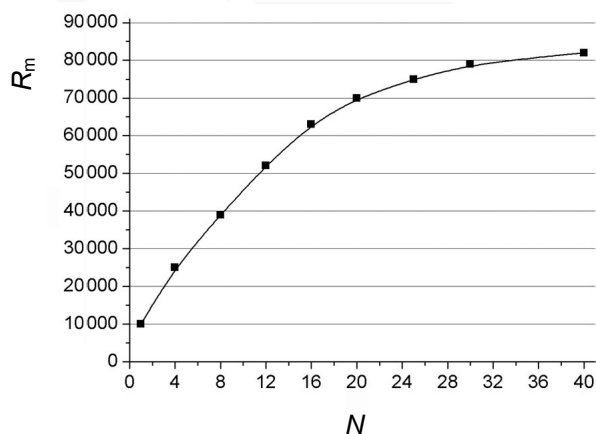


Рис. 3. Рассчитанные значения разрешающей способности по массе для различного числа оборотов N ионных пакетов в анализаторе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе численные результаты подтверждают, что использование в секторных многооборотных времяпролетных масс-анализаторах периодических линз для фокусировки ионного пучка в направлении спирального дрейфа позволяет без ухудшения качества анализа упростить конструкцию анализатора за счет использования цилиндрических секторных дефлекторов и уменьшить размеры анализатора (или альтернативно повысить его разрешающую способность) при применении конечного разворотного дефлектора в направлении спирального дрейфа.

Работа поддержана Федеральным агентством научных организаций РФ (№ госрегистрации АААА-А17-117042410146-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. URL: <http://213.170.69.26/mag/2006/abst3.php#abst2>.
2. Toyoda M., Okumura D., Ishihara M., Katakuse I. Multi-turn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors // J. Mass Spectrom. 2003. Vol. 38, no. 11. P. 1125–1142.
3. 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. Vol. 16. P. 1969–1975.
4. Yavor M., Verentchikov A., Hasin Ju., Kozlov B., Ga-

vrik M., Trufanov A. Planar multi-reflecting time-of-flight mass analyzer with a jig-saw ion path // Physics Procedia. 2008. Vol. 1, no. 1. P. 391–400.

5. Verenichikov A., Yavor M. Mass analyzer having extended flight path. Patent PCT WO2018033494, 2018.
6. Yavor M. Optics of charged particle analyzers. Acad. Press, Amsterdam, 2009.
7. Wollnik H., Harmann B., Berz M. Principles of GIOS and COSY // AIP Conf. Proc. 1988. Vol. 177. P. 74–85.
8. Manura D.J., Dahl D.A. SIMIONTM 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.
9. Verenichikov A., Kirillov S., Khasin Yu., Makarov V., Yavor M., Artaev V. Multiplexing in multi-reflecting TOF MS // J. Applied Solution Chemistry and Modeling. 2017. Vol. 6. P. 1–22.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург (Явор М.И.)**

MSC-CG D.O.O., Bar, Montenegro (Веренчиков А.Н.)

**Политехнический Университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия (Гулуев Р.Г.)**

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

Материал поступил в редакцию 26.04.2018

MULTITURN SPIRAL TIME-OF-FLIGHT MASS ANALYZER BASED ON CYLINDRICAL SECTOR FIELDS AND PERIODIC LENSES

M. I. Yavor¹, A. N. Verenchikov², R. G. Guluev³

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia*

²*MSC-CG D.O.O., Bar, Montenegro*

³*Peter the Great Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia*

Based on numerical simulation investigated is a possibility to use in multiturn sector time-of-flight mass analyzers with spiral ion motion of an array of periodic lenses, similar to used in mirror multireflecting time-of-flight analyzers. It is shown that this solution retains the resolving power of the mass analysis while considerably simplifying the design of the device because of using cylindrical sector fields and adding a possibility to double ion flight path length with the aid of reflecting ions in the direction of the spiral drift.

Keywords: time-of-flight mass analyzer, periodic lenses, cylindrical deflector, resolving power, flight time focusing

REFERENCES

1. Yavor M.I., Verenchikov A.N. [Comparative analysis of multipass time-of-flight mass analyzers based on mirrors and sector fields]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2006, vol. 16, no. 3, pp. 21–29. URL: <http://213.170.69.26/mag/2006/abst3.php#abst2>. (In Russ.).
2. Toyoda M., Okumura D., Ishihara M., Katakuse I. Multiturn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors. *J. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 38, no. 11, pp. 1125–1142. Doi: 10.1002/jms.546.
3. 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, vol. 16, pp. 1969–1975. Doi: 10.1016/j.jasms.2005.08.005.
4. Yavor M., Verenchikov A., Hasin Ju., Kozlov B., Gavrik M., Trufanov A. Planar multi-reflecting time-of-flight mass analyzer with a jig-saw ion path. *Physics Procedia*, 2008, vol. 1, no. 1, pp. 391–400. Doi: 10.1016/j.phpro.2008.07.120.
5. Verenchikov A., Yavor M. *Mass analyzer having extended flight path*. Patent PCT WO2018033494, 2018.
6. Yavor M. *Optics of charged particle analyzers*. Acad. Press, Amsterdam, 2009.
7. Wollnik H., Harmann B., Berz M. Principles of GIOS and COSY. *AIP Conf. Proc.*, 1988, vol. 177, pp. 74–85. Doi: 10.1063/1.37817.
8. Manura D.J., Dahl D.A. *SIMIONTM 8.0 User Manual*. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.
9. Verenchikov A., Kirillov S., Khasin Yu., Makarov V., Yavor M., Artaev V. Multiplexing in multi-reflecting TOF MS. *J. Applied Solution Chemistry and Modeling*, 2017, vol. 6, pp. 1–22. Doi: 10.6000/1929-5030.2017.06.01.1.

Contacts: Yavor Michail Igorevich,
mikhail.yavor@gmail.com

Article received in edition 26.04.2018