

10;12

Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор II. Режим высокого разрешения

© А.Н. Веренчиков, М.И. Явор, Ю.И. Хасин, М.А. Гаврик

Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: iap@ianin.spb.ru

(Поступило в Редакцию 1 июня 2004 г.)

Исследована возможность достижения высокого разрешения в планарном многоотражательном времяпролетном анализаторе, предложенном в первой части работы. Приведены оценки времяпролетных aberrаций, ограничивающих достижимый уровень разрешающей способности. Экспериментально продемонстрирована разрешающая способность порядка 200 000 при времени пролета ионов порядка 70 ns. Показано, что максимально достигнутый уровень разрешающей способности лимитирован длительностью ионного пакета, формируемого источником. Для повышения разрешающей способности использован режим замыкания траектории ионного пучка в повторяющиеся циклы. Количество циклов ограничено потерей интенсивности пучка за счет рассеяния на остаточном газе. Вероятно, разрешающая способность может быть увеличена при улучшении качества вакуума, использовании более совершенного источника ионов и более стабильных источников питания.

Введение

В предыдущей части [1] настоящей работы авторами был исследован многоотражательный времяпролетный масс-анализатор, ионы в котором движутся по зигзагообразной траектории, последовательно отражаясь от двух электростатических двумерных зеркал. Задачей такого анализатора являлось обеспечение большого времени пролета ионов, необходимого для анализа родительских ионов в тандемном масс-спектрометре с параллельной регистрацией фрагментных спектров [2,3], с одновременным сохранением полного диапазона масс и умеренной разрешающей способности. Поскольку достижение большого времени пролета требовало работы анализатора на низких энергиях ионов (до 100 eV), для анализатора были предложены специальные высококачественные бессеточные ионные зеркала [4], обеспечивающие третий порядок фокусировки времени пролета по энергии и второй порядок фокусировки времени пролета по поперечному пространственному разбросу ионов в пучке. Устойчивое удержание пучка ионов в плоскости зигзагообразного движения достигалось с помощью фокусировки пучка в периодической системе двумерных линз, расположенных между зеркалами, а в перпендикулярной плоскости — фокусировкой ионов в зеркалах.

Высокий порядок времяпролетной фокусировки ионного пучка в анализаторе обеспечивает малых уровень временных aberrаций, вносимых анализатором, а эксперименты с макетом анализатора не зафиксировали потерь интенсивности пучка при прохождении им длины, соответствующей десяти отражениям от ионных зеркал [5]. Поэтому естественно ожидать, что дальнейшее наращивание длины пути ионов позволит выйти на существенно более высокий уровень разрешающей способности, чем был получен в работе [1], тем более что в

разработанных другими авторами многоотражательных и многооборотных времяпролетных масс-анализаторах уже была продемонстрирована разрешающая способность порядка нескольких десятков тысяч [6] или даже нескольких сотен тысяч [7]. Исследованию возможности высокого разрешения в планарном многоотражательном времяпролетном анализаторе и посвящена настоящая часть работы.

Оценка времяпролетных aberrаций анализатора

Допустим, что длина зигзагообразной траектории иона в анализаторе, схематически представленном на рис. 3 и 5 в работе [1], велика настолько, что входной отрезок траектории от ионного источника до средней плоскости анализатора YZ (т.е. до первого входа в линзовый блок на рис. 5 в работе [1]) и выходной отрезок траектории от средней плоскости до детектора не вносят существенного вклада во времяпролетные aberrации анализатора. Пусть, кроме того, на каждом отрезке движения иона через одну „ячейку“ анализатора, т.е. от средней плоскости обратно до этой плоскости с одним отражением от зеркала, реализуются условия фокусировки типа „параллель—точка“ ($y|y) = 0$ и $(\xi|\xi) = 0$ для коэффициентов разложений

$$y(x) = (y|y)y_0 + (y|b)b_0 + (y|y\delta)y_0\delta + (y|b\delta)b_0\delta + \dots,$$

$$\xi(x) = (\xi|\xi)\xi_0 + (\xi|a)a_0 + (\xi|\xi\delta)\xi_0\delta + (\xi|a\delta)a_0\delta + \dots$$

по начальным значениям y_0 и ξ_0 . Здесь $\delta = (K - K_0)/K_0$, K — энергия иона, K_0 — среднее значение энергии ионов в пучке, а координата $\xi = z - z_0$ иона отсчитывается от осевой траектории $z_0(x)$ пучка в анализаторе.

Назовем прохождение ионом двух ячеек „одним оборотом“ иона. Тогда, учитывая зеркальную симметричность каждой ячейки и наличие фокусировки типа

„параллель—точка“, после прохождения каждого оборота ионная траектория в линейном приближении будет менять знаки своих координат y и ξ и соответствующих углов наклона $a = d\xi/dx = \tan \alpha$ и $b = dy/dx = \tan \beta$, сохраняя их абсолютные значения, а после прохождения двух оборотов каждая траектория в линейном приближении будет переходить сама в себя. Соответственно временные aberrации ионов после прохождения N оборотов будут равны N , умноженному на временную aberrацию, набранную ионом на одном обороте.

В работе [1] было показано, что в планарном многоотражательном анализаторе достигается времяпролетная фокусировка третьего порядка по энергии и второго порядка по пространственному разбросу в направлении y , т. е. выполняются условия

$$(t|\delta) = (t|\delta\delta) = (t|\delta\delta\delta) = 0,$$

$(t|y) = (t|b) = (t|y\delta) = (t|b\delta) = (t|yy) = (t|yb) = (t|yy) = 0$ для коэффициентов разложения времени пролета иона с фиксированным значением массы

$$t(x) = t_0 + (t|y)y_0 + (t|b)b_0 + (t|\xi)\xi_0 + (t|b)b_0 + (t|\delta)\delta + (t|yy)y_0^2 + (t|yb)y_0b_0 + (t|bb)b_0^2 + (t|y\delta)y_0\delta + (t|b\delta)b_0\delta + (t|\delta\delta)\delta^2 + (t|\delta\delta\delta)\delta^3 + \dots,$$

где t_0 — время пролета для иона со средней энергией.

Кроме того, при малых углах $\varepsilon = dz_0(x)/dx$ дрейфа, т.е. наклона осевой траектории пучка в промежутке между зеркалами к оси X , выполняются условия

$$(t|\xi) \approx 0, \quad (t|a) \approx 0, \quad (t|\xi a) \approx 0, \\ (t|\xi\delta) \approx 0, \quad (t|a\delta) \approx 0$$

(точное равенство нулю этих коэффициентов достигалось бы в силу условий симметрии при $\varepsilon = 0$, т.е. при челночном движении пучка ионов вдоль оптической оси, параллельной оси X).

Таким образом, основной вклад во времяпролетные aberrации анализатора вносят 1) геометрические aberrации второго порядка $(t|\xi\xi)$ и $(t|aa)$, вносимые двумерными линзами, фокусирующими пучок в плоскости XZ ; 2) хроматические aberrации третьего порядка $(t|yy\delta)$, $(t|yb\delta)$, вносимые зеркалами, и $(t|aa\delta)$, $(t|\xi\xi\delta)$, вносимые двумерными линзами (коэффициенты $(t|yb\delta)$ и $(t|\xi a\delta)$ обращаются в нуль после каждого оборота в силу зеркальной симметрии ячеек анализатора); 3) хроматическая aberrация четвертого порядка $(t|\delta\delta\delta\delta)$. Именно эти aberrации, растущие пропорционально количеству оборотов пучка в анализаторе, определяют предел его достижимой разрешающей способности.

Для оценки aberrационного предела разрешающей способности прототипа анализатора, изготовленного нами и описанного в работе [1], были проведены расчеты указанных выше aberrационных коэффициентов. Их величины приведены в табл. 1, а расчетные значения aberrационного предела разрешающей способности

Таблица 1. Значения основных ненулевых времяпролетных aberrационных коэффициентов анализатора для одного оборота ионов с номинальной энергией 100 eV и массой 1000 u (время пролета 278 μ s)

$(t aa)$	$(t \xi\xi)$	$(t bb\delta)$	$(t yy\delta)$	$(t aa\delta)$	$(t \xi\xi\delta)$	$(t \delta\delta\delta\delta)$
331	0.00088	3333	0.05	-300	-0.0017	4479

Примечание. Значения времени указано в μ s, линейных размеров — в mm, углов — в тангенсах, энергии — в частях от номинальной величины.

Таблица 2. Aberrационный предел разрешающей способности по массе R_m на полувысоте пика для характерных величин разбросов начальных параметров ионов в пучке

$2\Delta y = 2\Delta\xi, \text{mm}$	$2\Delta a = 2\Delta b, ^\circ$	$2\Delta\delta, \%$	R_m
1	0.5	1	1 300 000
1	1	1	300 000
2	0.5	1	600 000
2	1	1	150 000
1	0.5	5	500 000
1	1	5	60 000
2	0.5	5	300 000
2	1	5	40 000
1	0.5	10	300 000
1	1	10	30 000
2	0.5	10	200 000
2	1	10	20 000

(в предположении о пренебрежимо малой длительности импульса на входе в анализатор) на полувысоте пика для некоторых характерных значений начальных параметров пучка указаны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что основным ионно-оптическим фактором, ограничивающим aberrационный предел разрешающей способности анализатора, является времяпролетная угловая aberrация второго порядка $(t|aa)$. При угловом разбросе пучка в плоскости XZ , не превышающем 0.5° , и начальном поперечном размере ионного пучка порядка нескольких mm можно ожидать, что анализатор способен показать разрешающую способность в несколько сотен тысяч даже при достаточно больших значениях энергоразброса в пучке.

Следует отметить, что приведенные выше коэффициенты времяпролетных aberrаций по отношению к поперечному пространственному разбросу ионов в пучке в несколько раз меньше, чем коэффициенты, приведенные в работе [7] для многооборотного анализатора, на котором была продемонстрирована разрешающая способность 350 000. Кроме того, рассматриваемый в настоящей работе планарный анализатор обладает существенно лучшим качеством фокусировки по энергии по сравнению с анализатором, описанным в работе [7]. Этот факт также внушает оптимизм относительно достижимости в планарном анализаторе разрешающей способности в несколько сотен тысяч.

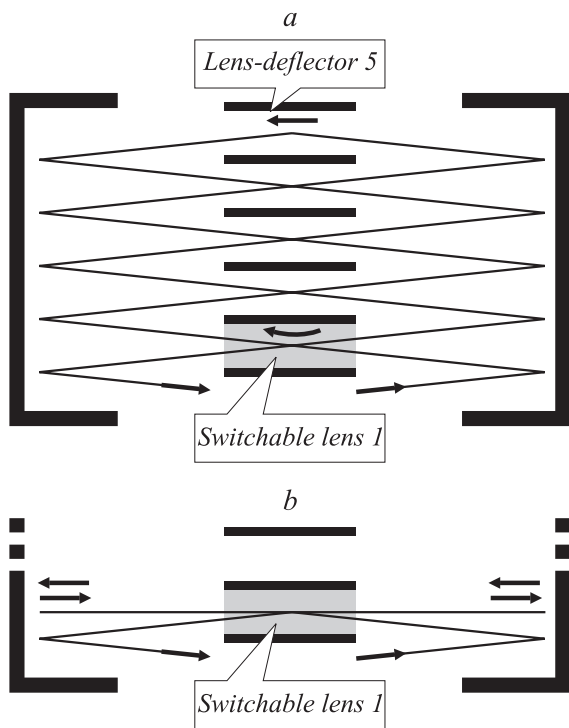


Рис. 1. Режимы замыкания ионных траекторий в анализаторе в повторяющиеся циклы. *a* — режим зигзагообразного движения ионов, *b* — режим челночного движения ионов.

Результаты экспериментов

Для экспериментов с высоким разрешением мы использовали тот же макет анализатора, который исследовался в первой части [1] настоящей работы. В качестве тестового источника использовалась цезиевая пушка [8] с энергией ионов 100 eV. Энергоразброс в ионном пучке, возникающий в основном в результате импульсной модуляции, составлял порядка 3–4%. Выходная щель ионного источника имела ширину 1 мм, а угловой разброс пучка в анализаторе ограничивался окнами масок линзового блока и оценивался как несколько превышающий 1° . При таких параметрах входного пучка расчетный абберационный предел разрешающей способности анализатора на полувысоте пика составляет порядка 150 000 и ограничен прежде всего угловой абберацией второго порядка ($t|aa$) в линзах.

Поскольку при обеспечиваемой ионным источником минимальной длительности ионного импульса в первичном временном фокусе, превышающей 100 ns, физическая длина одного прохода ионов через анализатор была недостаточна для достижения высокой разрешающей способности, мы использовали для экспериментов замыкание ионных траекторий в анализаторе в повторяющиеся циклы. Для замыкания использовалось переключение режимов работы линзы *I* линзового блока анализатора (рис. 6 в работе [1]). При этом испытывались два режима такого замыкания, показанные на рис. 1.

1. В первом режиме ионы вводились в анализатор в обычном (фокусирующем) режиме работы линзы *I*, но

после прохождения пучком этой линзы потенциалы ее электродов переключались в режим отклонения, так что после поворота пучка в линзе-дефлекторе 5 и его возвращения назад в линзу *I* этот пучок снова возвращался линзой *I* в анализатор (рис. 1, *a*). После прохождения некоторого числа замкнутых циклов зигзагообразного движения между линзами *I* и 5 линза *I* вновь переключалась в фокусирующий режим без отклонения и ионный пучок выходил из анализатора на детектор.

2. Во втором режиме линза *I* изначально была настроена в отклоняющий режим, так что входящий в линзу из источника после отражения от зеркала ионный пучок направлялся перпендикулярно ионным зеркалам, как показано на рис. 1, *b*. После прохождения пучком линзы *I* потенциалы ее электродов переключались в фокусирующий режим без отклонения пучка. Таким образом, ионный пучок захватывался в анализаторе, двигаясь челночным образом вдоль одной и той же прямой оптической оси, проходящей через линзу *I*. После определенного числа оборотов линза *I* снова переключалась в изначальный (отклоняющий) режим и ионный пучок выпускался из анализатора на детектор.

В режиме замыкания ионных траекторий в повторяющиеся циклы воспринимаемый анализатором диапазон масс сужается пропорционально количеству этих циклов, потому что при детектировании невозможно различить ионы, проделавшие N и $N + 1$ замкнутых циклов в анализаторе. Это ограничение наряду с бедностью спектрального состава ионов, эмиттируемых цезиевой пушкой, не позволили нам одновременно регистрировать несколько ионных компонент при больших временах пролета. Поэтому разрешающая способность анализатора в режиме замыкания оценивалась по ширине пика Cs, регистрируемого детектором. Для исключения возможного влияния на эту ширину эффекта автофокусировки [9], вызываемого влиянием пространственного заряда пучка, регистрация проводилась при малых (вплоть до единичных) количествах ионов в импульсе. При этом ионные пики регистрировались с накоплением сигнала с помощью системы АЦП AP-100 [10]. Типичная форма зарегистрированного пика показана на рис. 2. Отметим

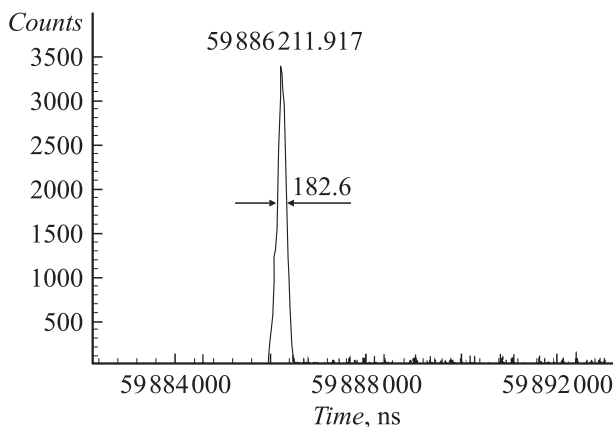


Рис. 2. Форма регистрируемого временного сигнала при больших временах пролета.

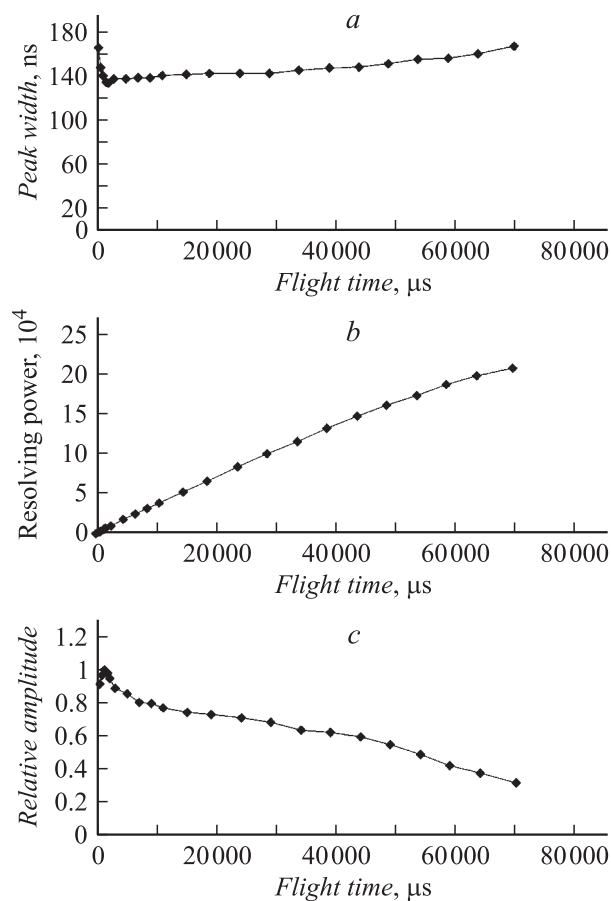


Рис. 3. Зависимости от времени пролета ионов в анализаторе для длительности детектируемого сигнала (a), разрешающей способности на полувысоте пика (b) и амплитуды сигнала (c).

хорошую форму пика без затянутых хвостов и малый уровень шумов при очень больших временах пролета.

На рис. 3 приведены зависимости ширины зарегистрированного временного сигнала на полувысоте, амплитуды этого сигнала и разрешающей способности по массе от времени пролета ионов, полученные во втором режиме работы анализатора. Время пролета однозарядным ионом Cs с энергией 100 eV одного оборота (с двумя отражениями от зеркал) составляет около 100 μs , т. е. ионы совершали до 700 оборотов в анализаторе, пролетая при этом порядка 700 м, или 1 м на оборот. При этом настройка анализатора сохранялась неизменной при любом времени пролета, которое регулировалось моментом переключения линзы I из отклоняющего режима в фокусирующий и обратно. Поскольку эта настройка была оптимизирована для большого времени пролета, то при малых временах наблюдалось некоторое уширение временного сигнала и падение его амплитуды, которые видны на рис. 3, a и c.

К нашему удивлению, достигнутая максимальная величина разрешающей способности порядка 200 000, устойчиво показываемая анализатором в серии повторяющихся измерений, превысила приведенные выше теоретические оценки. Более того, демонстрируемые

кривой на рис. 3, a величина прироста длительности импульса при максимальном времени пролета по сравнению с этой длительностью при малых временах пролета и линейный рост разрешающей способности с увеличением времени пролета вплоть до максимальной его величины (рис. 3, b), очевидно, показывают, что абберационный предел разрешающей способности анализатора не был достигнут. Полученная максимальная величина разрешающей способности ограничена другими причинами, из которых предположительно можно выделить две основных.

Первой из таких причин является нестабильность источников питания электродов ионного источника, зеркал и линз анализатора. Последовательно регистрируемые при больших временах пролета сигналы, соответствующие умеренным количествам накопленных откликов на прилет единичных ионов, демонстрируют высокочастотные колебания положения максимумов сигналов в зависимости от момента регистрации, которые можно приписать изменениям времени пролета ионов в зависимости от изменений потенциалов электродов, прежде всего отражающих электрод зеркал. Поскольку амплитуда этих колебаний сравнима с длительностью сигналов, то накопление сигналов приводит к уширению регистрируемых временных пиков.

Вторая причина состоит в уменьшении амплитуды детектируемого сигнала при увеличении времени пролета, которое лимитирует возможности измерений. Частично потеря ионов в анализаторе может объясняться постепенным их отсеиванием на масках линз и зеркал из-за недостаточной устойчивости движения ионов с большим отклонением энергии или пространственных координат от средних значений. Такое предположение неявно подтверждается тем, что максимальное полученное нами значение разрешающей способности превышает расчетный абберационный предел анализатора.

Немаловажное значение в потере ионов, однако, имеет и рассеяние ионов на остаточном газе. Для оценки этого фактора нами была проделана серия измерений при одних и тех же настройках анализатора, но разном качестве вакуума. Результаты измерений показали, что при изменении уровня давления в камере анализатора на порядок в пределах от $4 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ Торр разрешающая способность не изменялась. Пропускание анализатора, однако, сильно зависело от давления, как показано на рис. 4, a. Поэтому можно ожидать, что улучшение качества вакуума позволит достичь более высоких времен пролета ионов, а с ними и еще больших значений разрешающей способности. Ионная интенсивность как функция длины пролета приведена на рис. 4, b. Как видно из рисунка, потери ионов при энергии ионов 100 eV хорошо выражаются экспоненциальным законом $\ln(I/I_0) = -Ln\sigma$, где I и I_0 — интенсивность ионного пучка после пролета длины L и на входе в анализатор, n — объемная концентрация молекул газа, σ — сечение рассеяния. Кривые рис. 4, b соответствуют сечению рассеяния ионов цезия на молекулах азота $\sigma = 25 \text{ \AA}^2$.

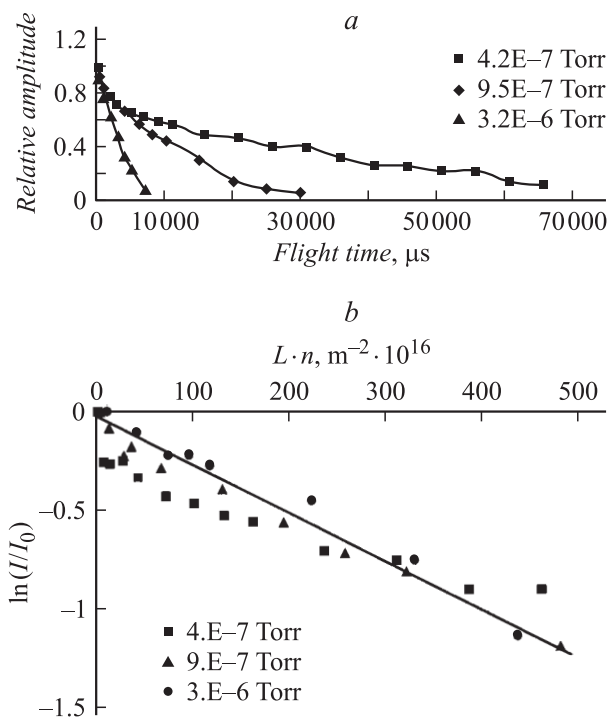


Рис. 4. Зависимость амплитуды сигнала на детекторе от времени пролета при разных уровнях вакуума в анализаторе (а) и зависимость логарифма относительной интенсивности от произведения длины пролета на концентрацию остаточного газа в камере анализатора (б).

Отметим, что измерения, проведенные в первом режиме замыкания ионных траекторий анализатора в повторяющиеся циклы, показали более низкое максимально достигнутое значение разрешающей способности — порядка 110 000. Мы полагаем, что этот результат вызван наличием периодического отклонения пучка ионов в первом и последнем (пятом) элементах линзового блока, которое приводит к двум последствиям. Во-первых, такое отклонение вносит пространственную дисперсию ионов по энергии и таким образом увеличивает пространственный фазовый объем пучка, а с ним и потерю пропускания анализатора. Во-вторых, периодическое отклонение пучка ионов вносит дополнительные времяпролетные aberrации, в частности зависимости первого порядка времени пролета от угла наклона α и пространственной координаты ξ иона.

Заключение

В настоящей работе теоретически и экспериментально показано, что предложенный в ее первой части [1] планарный многоотражательный времяпролетный анализатор обладает потенциалом для достижения очень большой разрешающей способности по массе порядка нескольких сотен тысяч при достаточно большом акцептансе. Этот потенциал обеспечивается высокими ионно-оптическими качествами разработанных для ана-

лизатора ионных бессеточных зеркал и хорошей устойчивостью движения ионов на протяжении сотен их оборотов в анализаторе. Можно ожидать, что увеличение количества линзовых элементов с целью увеличения длины незамкнутого цикла движения ионов в анализаторе позволит реализовать высоко разрешающий режим без ограничения диапазона масс или с минимальным таким ограничением.

Список литературы

- [1] Вереников А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И. и др. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 74–83.
- [2] Verentchikov A. Patent GB2390935. Filed 16.07.2002.
- [3] Вереников А.Н. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 24–27.
- [4] Явор М.И., Вереников А.Н. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 38–45.
- [5] Хасин Ю.И., Вереников А.Н., Гаврик М.А. и др. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 59–71.
- [6] Wollnik H., Casares A. // Int. J. Mass Spectrometry. 2003. Vol. 227. P. 217–222.
- [7] Toyoda M., Okumura D., Ishihara M. et al. // J. Mass Spectrometry. 2003. Vol. 38. P. 1125–1142.
- [8] Хасин Ю.И., Гаврик М.А., Демидов В.Н. и др. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 72–79.
- [9] Strasser D., Geyer T., Pedersen H.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. N 28. P. 283204.
- [10] Лютвинский Я.И., Петров Д.М., Вереников А.Н. и др. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 80–91.