

УДК 621.384.82

*Е.В. Мамонтов, В.В. Журавлев, В.Н. Двойнин, А.А. Саликов***УСКОРИТЕЛИ ИОНОВ ДЛЯ РАДИОЧАСТОТНЫХ
ВРЕМЯПРОЛЕТНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ**

Рассмотрены вопросы пространственно-временной фокусировки в ускорителях ионов радиочастотных времяпролетных масс-анализаторов ионов. Показано, что использование ионно-оптических систем с двухмерным квадратичным распределением потенциала позволяет осуществлять пространственно-временную фокусировку по начальным координатам в статических и ВЧ электрических полях. Предложены два варианта ионно-оптических систем ускорителей ионов с линейными полями. Получены оценки фокусирующих свойств ускорителей монополюсного типа и гиперболического конденсатора.

Ключевые слова: *пространственно-временная фокусировка, линейные электрические поля, монополюсный ускоритель ионов, ускоритель ионов с гиперболическим конденсатором.*

Введение. Масс-спектрометрические методы широко используются для микроанализа состава вещества. Третью часть мирового рынка масс-спектрометрической продукции составляют приборы времяпролетного типа. Времяпролетные масс-спектрометры (ВПМС) работают по принципу параллельного анализа, что определяет их высокое быстродействие. Наибольшее распространение нашли ВПМС с масс-анализаторами рефлектронного типа со статическими электрическими полями [1, 2]. Высокое разрешение приборов этого типа достигается при моноэнергетичности исследуемых ионов (разброс по энергиям не превышает 2-3%). Это обстоятельство ограничивает возможности ВПМС. Задача времяпролетного разделения пакетов немоноэнергетических ионов решается в масс-анализаторах с линейными ВЧ электрическими полями (полями с квадратичным распределением потенциала) [3, 4]. Аналитические расчеты, моделирование и эксперименты показали высокую эффективность фокусирующих свойств линейных ВЧ полей. Эти свойства в совокупности с новой технологией образования двухмерных линейных полей системами планарных дискретных электродов позволяют создавать инновационные времяпролетные приборы с перспективой их внедрения на рынок аналитической продукции [5, 6].

Структурные схемы ВПМС различных типов включают в себя источники, масс-анализаторы и детекторы ионов. ВПМС работают в импульсном режиме и их разрешающая способность определяется суммарной расфокусировкой пакетов ио-

нов с одинаковыми отношениями массы к заряду m/z :

$$\Delta t = \Delta t_u + \Delta t_a + \Delta t_d, \quad (1)$$

где Δt_u , Δt_a , Δt_d – временная расфокусировка в источнике, анализаторе и детекторе ионов.

Для достижения высокой разрешающей способности $R = t_a / \Delta t$ при ограниченном времени дрейфа t_a ионов в масс-рефлектроне необходимо минимизировать все составляющие расфокусировки. В данной работе с учетом особенностей дрейфа ионов в линейных ВЧ полях исследуется возможность минимизации длительности Δt_u пакетов немоноэнергетических ионов, формируемых в ускорителях ионов ВПМС.

Цель работы – разработка ионно-оптических систем ускорителей ионов радиочастотных времяпролетных масс-анализаторов, оптимизация их геометрии и оценка аналитических свойств.

Фокусировка немоноэнергетических пакетов ионов в линейных ВЧ полях. Ионные источники ВПМС выполняют функции формирования и ускорения пакетов ионов минимальной длительности. Ионы могут образовываться непосредственно в ускорителе электронным ударом или лазерным излучением, а также вводиться в него извне с помощью системы транспортировки (электроспрей и др.). Во всех случаях перед ускорением ионы распределены по координатам и скоростям вблизи начальных значений x_0 , y_0 и

V_{0x} , V_{0y} . Под действием статического напряжения u_y на ускоряющем электроде ионы ускоряются и перед входной апертурой анализатора приобретают скорость V_y в направлении оси дрейфа (рисунок 1). Величина скорости V_y должна быть согласована с параметрами масс-рефлектрона.

Из-за разброса начальных координат y_0 и скоростей V_{0y} в ускорителе пакеты ионов с одинаковым отношением m/z в плоскости $y=0$ входной апертуры анализатора будут иметь конечную длительность Δt_y , что в соответствии с (1) ограничивает разрешающую способность ВПМС. В масс-анализаторах со статическими полями временную расфокусировку в ускорителях Δt_y стремятся минимизировать путем подбора соответствующего распределения потенциалов в ионном зеркале типа – масс-рефлектрон [2]. Это достигается в узком энергетическом диапазоне ионов и приводит к потере чувствительности и сужению динамического диапазона масс-анализаторов.

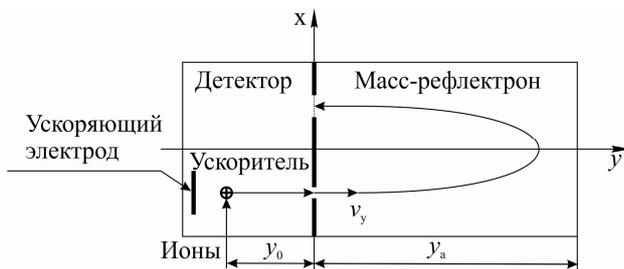


Рисунок 1 – Схема времяпролетного масс-спектрометра

Радиочастотные времяпролетные масс-рефлектроны позволяют анализировать ионы с широким диапазоном энергий $W_{\max}/W_{\min} = 2 \div 5$ [3, 4]. С таким же энергетическим диапазоном в ускорителе следует формировать ионные пакеты. Это означает, что электрическое поле в ускорителе, как и в анализаторе, должно быть двумерным линейным.

Известны два вида анализаторов с двумерными линейными полями: квадрупольный с гиперболическими или круглыми электродами и с планарными дискретными электродами [5].

Распределение потенциала в них описывается выражениями:

квадрупольный анализатор

$$\varphi_k(x, y) = \frac{U}{r_0^2}(y^2 - x^2); \quad (2)$$

анализатор с планарными дискретными электродами

$$\varphi_d(x, y) = \frac{2U}{r_0^2}xy, \quad (3)$$

где r_0 минимальное расстояние до гиперболических электродов от оси Z системы. Для системы с планарными дискретными электродами $r_0 = \sqrt{2x_a y_a}$, x_a , y_a – размеры электродов по осям X и Y . Распределения потенциалов (2) и (3) взаимосвязаны: одно из другого вытекает при повороте системы координат XOY на угол $\pi/4$. Как показано в [3, 4], размеры рабочих областей ИОС с распределением потенциала (3) могут быть произвольными, что определяет их эффективность при использовании в качестве анализаторов РЧ ВПМС. Но в статических полях (3) невозможна фокусировка ионов в плоскостях $x=0$ и $y=0$, что исключает их использование для ускорения ионов. Такая фокусировка по координате y осуществляется в полях с распределением потенциала (2) квадрупольных ионно-оптических системах (ИОС), схема которых показана на рисунке 2. Действующие на электродах анализаторов потенциалы u , $-u$ могут быть статическими, импульсными или разночастотными. В статическом поле потенциала (2) независимые по осям X и Y колебания ионов описываются выражениями:

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 ch(\Omega_c t) + \frac{v_{0x}}{\Omega_c} sh(\Omega_c t); \\ y(t) &= y_0 \cos(\Omega_c t) + \frac{v_{0y}}{\Omega_c} \sin(\Omega_c t), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Omega_c = \sqrt{2eU_y/(r_0^2 m)}$, U_y – ускоряющий потенциал. Плоскость $y=0$ ионы достигают за время:

$$t_y = \frac{1}{\Omega_c} \operatorname{arctg}\left(\frac{\Omega_c y_0}{v_{0y}}\right). \quad (5)$$

При $v_{0y} = 0$, $t_y = \pi/(2\Omega_c)$ и время t_y не зависит от начальных координат y_0 . Таким образом, в статическом поле квадрупольного анализатора осуществляется пространственно-временная фокусировка ионов по начальным координатам y . За это же время координата x изменится до величины:

$$x_y = 2.3x_0 + 2.5v_{0x}/\Omega_c. \quad (6)$$

Это означает, что в статическом квадрупольном поле по оси X происходит расфокусировка ионов.

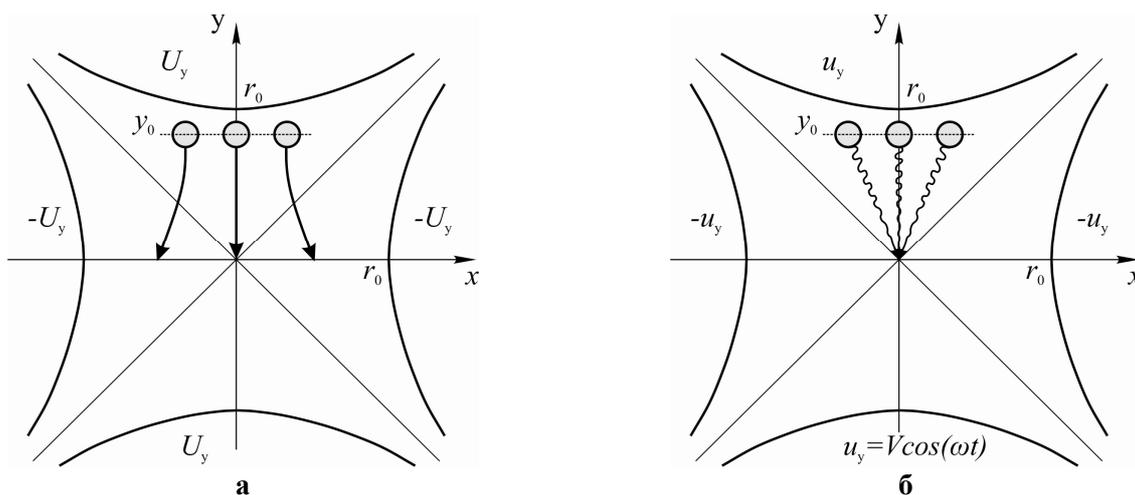


Рисунок 2 – Движение ионов в квадрупольном анализаторе под действием:
а – статического, б – ВЧ полей

При ускорении ионов импульсами малой длительности $\tau \ll t_y$ движение ионов по осям X и Y описывается равномерным законом:

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 + v_{xr}t; \\ y(t) &= y_0 - v_{yr}t, \end{aligned} \tag{7}$$

где $v_{xr} = \Omega_u^2 \tau_0 x_0$, $v_{yr} = \Omega_u^2 \tau_0 y_0$, $\Omega_u = \sqrt{2Um/(r_0^2 u)}$. Плоскости $y = 0$ ионы достигнут через время $t_y = 1/(\Omega_u^2 \tau)$, не зависящее от параметров x_0, y_0 . Таким образом, в импульсном поле, как и в статическом, происходит пространственно-временная фокусировка ионов по начальным координатам y_0 . За время движения в ускорителе t_y модуль координаты ионов x удваивается $x(t_y) = 2x_0$, а углы влета определяются отношением начальных координат $\alpha \approx x_0 / y_0$.

При ускорении в линейном ВЧ поле движение ионов описывается уравнениями Маттье, решение которых при малых значениях параметра $q < 0.2$, где $q = 4eV/(r_0^2 \omega^2 m)$, с достаточной точностью представляются секулярными составляющими:

$$\begin{aligned} x(t) &\cong x_0 \cos(\Omega_p t) + \frac{v_{0x}}{\Omega_p} \sin(\Omega_p t); \\ y(t) &\cong y_0 \cos(\Omega_p t) + \frac{v_{0y}}{\Omega_p} \sin(\Omega_p t), \end{aligned} \tag{8}$$

где $\Omega_p = \sqrt{2eV/(r_0^2 \omega \cdot m)}$, V, ω – амплитуда и частота радиочастотного напряжения.

При малых начальных скоростях $v_{0x} \cong 0, v_{0y} \cong 0$ за время ускорения $t_y = \pi/(2 \cdot \Omega_p)$ ионы достигают плоскостей $x = 0, y = 0$, т.е. в ВЧ

поле происходит пространственно-временная фокусировка ионов по двум координатам. Таким образом, электрические поля с квадратичным распределением (2) статического, импульсного и ВЧ потенциала осуществляют пространственно-временную фокусировку ионов по оси дрейфа Y и могут быть использованы для ускорения ионов РЧ ВПМС.

Монопольный ускоритель ионов. Из рисунка 2 видно, что ускорение ионов с малым разбросом начальных координат $\Delta x = r_0$, в статических и динамических полях с квадратичным распределением потенциала (2) происходит в одном квадранте квадрупольной ИОС. Поэтому в качестве ускорителя может использоваться монополь, являющийся четвертой частью квадрупольной [4, 7] (рисунок 3).

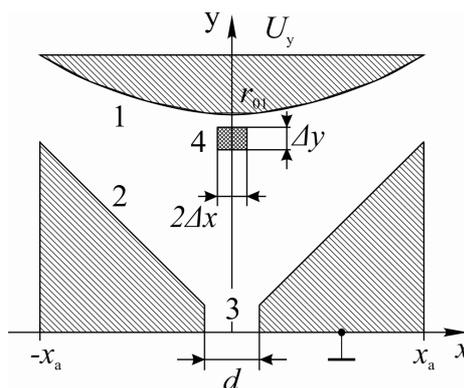


Рисунок 3 – Монопольный ускоритель ионов:
1 – уголкового, 2 – гиперболические электроды, 3 – выходная апертура, 4 – область образования (ввода) ионов

ИОС монополя состоит из уголкового 1 и гиперболического 2 электродов. В вершине уголкового электрода проделана щель малого размера $d \ll r_0$ для ввода ионов в анализатор. Ускоритель ионов и радиочастотный времяпродолжительный анализатор совмещены по плоскости ну-

левого потенциала $y = 0$. Ионы вводятся в область ускорителя или образуются с начальными координатами $x_0 \approx 0$, $y_0 \approx 0.9r_0$, разбросом координат $\Delta x, \Delta y \ll r_0$ и малыми тепловыми скоростями v_T . Ускорение ионов в направлении оси дрейфа Y может происходить под действием статического U_y или динамического u_y напряжения, приложенного к гиперболическому электроду. Как показано ранее, в плоскости $y = 0$ происходит пространственно-временная фокусировка ионов в статическом и импульсном полях по координате X , а в ВЧ поле по координатам X и Y .

Для времяпролетного анализатора важными параметрами вводимых пакетов ионов являются: энергия ввода W_y , углы влета $\alpha = \arctg(v_x / v_y)$ и расфокусировка ионов Δt по оси Y . При ускорении в статическом поле энергия ионов всех масс на выходе монополя определяется ускоряющим напряжением:

$$W_c = eU_y. \quad (9)$$

Из (4) получаем выражение для проекций скоростей ионов в плоскости $y = 0$ на оси X и Y :

$$\begin{aligned} v_x &\cong x_0 \operatorname{sh}(\Omega_c t_y); \\ v_y &\cong y_0 \sin(\Omega_c t_y). \end{aligned} \quad (10)$$

Принимая во внимание, что $\Omega_c t_y = \pi / 2$, для углов влета получаем:

$$\alpha \cong 2.3 \cdot x_0 / y_0. \quad (11)$$

Из-за тепловых начальных скоростей v_T на выходе монопольного ускорителя происходит расфокусировка ионных пакетов. Величина расфокусировки Δt вычисляется полученным на основе (4) выражением:

$$\Delta t = \frac{v_t}{y_0 \Omega_c^2} = \frac{y_0 \sqrt{W_T m}}{\sqrt{2W_c}}, \quad (12)$$

где $W_T = m \cdot v_T^2 / 2$ – тепловая энергия ионов. При этом разрешающая способность РЧ ВПМС будет ограничена величиной:

$$R < \frac{\pi y_a}{y_0} \sqrt{\frac{W_y}{W_t}}, \quad (13)$$

где y_a – размер времяпролетного анализатора по оси дрейфа. Согласно (13) для повышения разрешения R РЧ ВПМС размер монопольного ускорителя $r_0 \approx y_0$ следует уменьшать, что ограничено конструктивными особенностями ионных источников.

В процессе импульсного ускорения в монополе приобретаемая ионами энергия будет обратно - пропорциональна их массе:

$$Wu = \frac{2U_m^2 y_0^2 \tau^2}{r_0^4 m}. \quad (14)$$

В этом случае достигается наилучшее согласование ионного источника с РЧ ВПМС по начальным энергиям, так как в радиочастотном масс-анализаторе амплитуда колебаний по оси дрейфа $y_m \sim W_u \cdot m$ оказывается одинаковой для ионов всех масс.

В импульсном режиме ускорение ионов происходит в течение коротких интервалов $\tau \ll t_y$ при незначительном изменении начальных координат x_0, y_0 .

Поэтому приближенно можно считать, что после ускорения:

$$\begin{aligned} v_x &\cong \frac{2eU_m \tau \cdot y_0}{r_0^2 m}; \\ v_y &\cong \frac{2eU_m \tau \cdot x_0}{r_0^2 m}. \end{aligned} \quad (15)$$

Тогда для углов влета получим:

$$\alpha \approx \frac{v_x}{v_y} = \frac{x_0}{y_0}. \quad (16)$$

По сравнению со статическим полем при ускорении в импульсном поле углы влета уменьшаются в 2,3 раза. Параметры ионных пакетов на выходе монопольных ускорителей с ВЧ полями определяются на основе выражений (8) для секулярных колебаний ионов:

– скорости по осям X и Y :

$$v_x = \Omega_p \cdot x_0, \quad v_y = \Omega_p \cdot y_0;$$

– энергии ионов:

$$W_p = \frac{e^2 V^2 y_0^2}{r_0^4 \omega^2 m};$$

– углы влета:

$$\alpha \approx \frac{v_x}{v_y} = \frac{x_0}{y_0};$$

– расфокусировка ионов определяется, как и в случае статического поля, с соотношением (12) при условии $\Omega_p = \Omega_c$ ($W_p = W_c$).

Таким образом, временная расфокусировка в статических и динамических полях монопольных ускорителей при одинаковой энергии $W_c = W_u = W_p$ ионов оказывается одинаковой. Ускорение ионов в динамических полях предпочтительно с точки зрения минимизации углов влета, а также согласования ускорителя с времяпролетным анализатором по энергиям ионов с

широким диапазоном масс.

Ускоритель ионов с гиперболическим конденсатором. В монополярных ускорителях со статическими полями из-за расфокусировки по оси X углы влета ионов оказываются значительными. Расфокусировка ионов в большей степени происходит в области малых значений координат y . Поэтому пространство ускорения со стороны малых y целесообразно ограничивать некоторым значением r_{02} . Для сохранения квадратичного распределения потенциала область ускорения должна быть ограничена гиперболическим электродом с минимальным расстоянием от оси системы r_{02} . В этом случае ИОС ускорителя будет состоять из двух гиперболических электродов 1 и 2 с геометрическими параметрами $r_{01} > r_{02}$ (гиперболический конденсатор, рисунок 4). По конструктивным соображениям приняты следующие соотношения параметров ускорителя с гиперболическим конденсатором: $r_{01} = 2r_{02}$, $x_a = r_{01}$. Дополнительное преимущество гиперболического конденсатора по сравнению с монополем состоит в том, что при ограниченном размере x_a в 1,4 раза сокращается протяженность краевых областей в плоскостях $x = \pm x_a$, что способствует повышению линейности поля в области ускорения ионов.

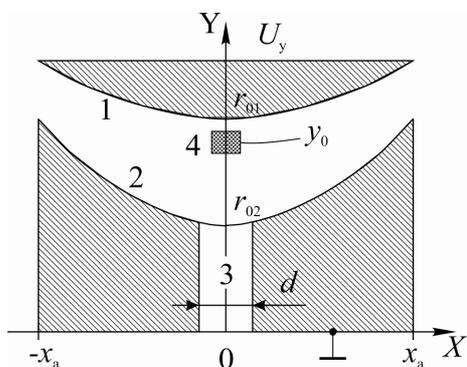


Рисунок 4 – Ускоритель ионов с гиперболическим конденсатором: 1, 2 – гиперболические электроды, 3 – канал вывода ионов, 4 – область образования (ввода) ионов

При неограниченном размере ИОС x_a распределение потенциала в гиперболическом конденсаторе описывается выражением:

$$\varphi(x, y) = \frac{U_y}{r_{01}^2 - r_{02}^2} (y^2 - x^2 - r_{02}^2). \quad (17)$$

Ускоренные статическим или динамическим полем в промежутке между гиперболическими электродами 1 и 2 пакеты ионов по бесполевному каналу 3 дрейфуют до входной апертуры анали-

затора. Время движения состоит из двух интервалов:

$$t_d = t_y + t_{dp}, \quad (18)$$

где $t_y = \arctg(r_{02} / y_0) / \Omega_y$ – время ускорения, $t_{dp} = r_{02} / (y_0 \Omega_y \sin(\Omega_y t_y))$ – время дрейфа, $\Omega_y = \sqrt{2eU_y / ((r_{01}^2 - r_{02}^2) \cdot m)}$ – для статического поля, $\Omega_y = \sqrt{2eV / (r_0^2 om)}$ – для радиочастотного поля. Для соотношений параметров $r_{01} = 2r_{02}$, $y_0 = 0.9r_{01}$ величина $\Omega_y t_y \approx 1$ и для времени движения получаем:

$$t_d = 1.65 / \Omega_y. \quad (19)$$

При одинаковой энергии ионов W_y время движения в ускорителе с гиперболическим конденсатором оказывается в 1,1 раза меньше, чем в монополярном, но расфокусировка ионов Δt из-за начальных тепловых скоростей во всех случаях в соответствии с выражением (12) остается неизменной. Углы влета ускорителя со статическим полем гиперболического конденсатора определяются скоростями ионов на входе бесполевого канала:

$$\begin{aligned} v_x &= x_0 \Omega_y \cdot sh(\Omega_y t_y); \\ v_y &= y_0 \Omega_y \cdot \sin(\Omega_y t_y). \end{aligned} \quad (20)$$

Учитывая, что $\Omega_y t_y \approx 1$, для углов влета получаем:

$$\alpha \approx \frac{v_x}{v_y} = 1.4 \frac{x_0}{y_0}. \quad (21)$$

В сравнении с монополярным ускорителем углы влета уменьшаются в 1,6 раза.

Моделирование поля в гиперболическом конденсаторе. Фокусирующие свойства ускорителей с линейными полями зависят от точности соответствия распределения потенциала идеальным квадратичным (2) или (17). На точность распределений влияют краевые искажения из-за конечных размеров электродов и наличие неоднородности в виде щели для вывода ионов в электроде 2. Оценки показывают, что для достижения разрешающей способности $R > 10^3$ относительная погрешность распределения потенциала в ускорителе не должна превышать уровня $\delta_\varphi < 10^{-3}$. Оценка достижимых параметров пространственно-временной фокусировки в ускорителях ионов с линейными электрическими полями и оптимизация геометрии их ИОС выполнены на основе компьютерной модели гиперболического конденсатора.

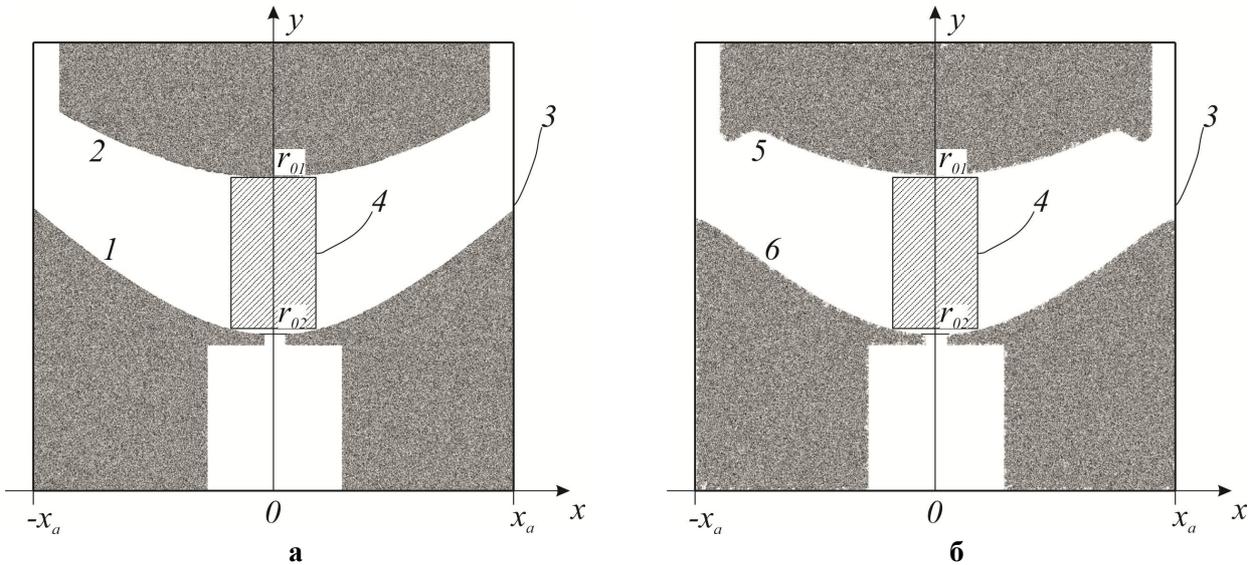


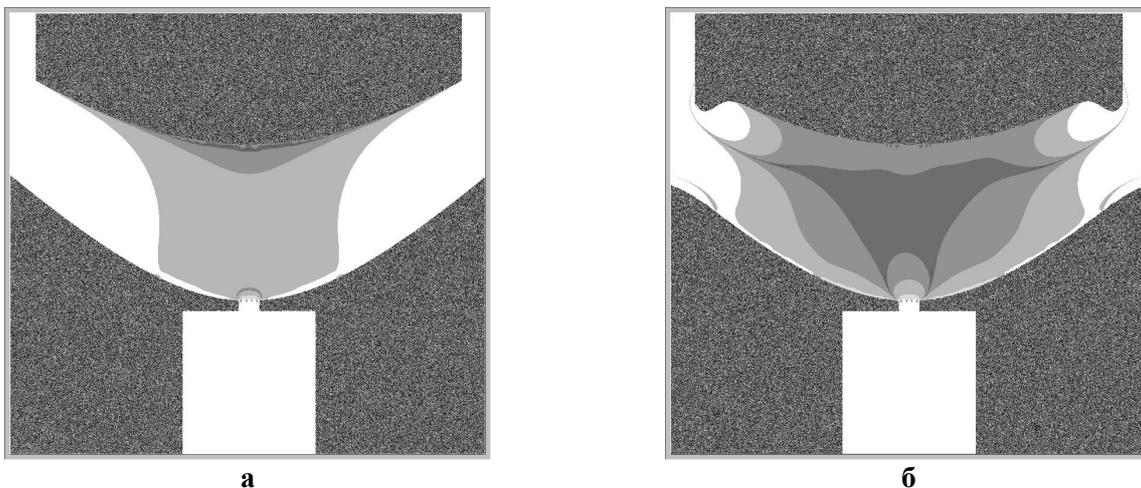
Рисунок 5 – а – исходная модель ИОС ускорителя ионов, б – оптимизированная модель ИОС ускорителя ионов. 1, 2 – гиперболические электроды; 3 – экранирующий электрод; 4 – область ускорения ионов; 5, 6 – оптимизированные электроды

В качестве исходной модели ускорителя использовалась ИОС гиперболического конденсатора с ограниченным по оси X размером $x_a = 18$ мм и минимальными расстояниями электродов от оси Z системы $r_{01} = 12$ мм, $r_{01} = 6$ мм.

В процессе моделирования по минимуму отклонения распределения потенциала в области ускорения ионов 4 от идеального (17) оптимизировалась геометрия электродов 5, 6.

На рисунке 6 приведены результаты моделирования в виде зон с различной относительной погрешностью распределения потенциала $\delta = (\varphi_{ид} + \varphi_m) / \varphi_m$, где $\varphi_{ид}$ и φ_m – распределения потенциалов, полученные аналитически и численным методом решения уравнения Лапласа

для электростатического поля. Сравнение результатов моделирования на рисунке 6 показывает, что в результате оптимизации геометрии полеобразующих электродов точность распределения потенциала в зоне ускорения ионов возрастает на два порядка. Этот результат также подтверждается моделированием траектории движения ионов в ускорителях. На рисунке 7 представлены распределения времени дрейфа ионов с равномерным разбросом начальных координат в интервалах $\Delta x = 1$ мм, $\Delta y = 1$ мм и нулевыми начальными скоростями в двух моделях ускорителей, которые показывают, что повышение точности поля позволяет на порядок уменьшить длительность выходных пакетов ионов.



Уровни относительной погрешности δ :



Рисунок 6 – Зоны относительной погрешности распределения потенциала: а – в исходной, б – в оптимизированной моделях ускорителя ионов

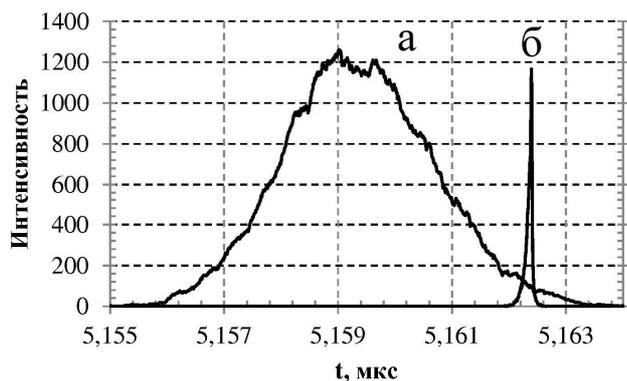


Рисунок 7 – Распределение времени дрейфа ионов: а – с исходной, б – с оптимизированной геометрией ИОС при $U_y = 60$ В, $t_u = 2.75$ мкс

Заключение. Статические и динамические поля с квадратичным распределением потенциала обладают свойством пространственно-временной фокусировки ионов по одной или двум координатам и могут быть использованы для ускорения заряженных частиц в ионных источниках радиочастотных времяпролетных масс-спектрометров. Величина расфокусировки ионов из-за тепловых скоростей в статических и динамических полях одинаковая. ИОС ускорителя может быть монополюсного типа или в виде гиперболического конденсатора. Последний случай предпочтителен из-за меньших в 1,64 раза углов влета ионов в масс-анализатор. Оптимизация геометрии гиперболического конденсатора с ограниченными размерами по оси X позволяет на порядок повысить точность распределения поля в ускорителе и, соответственно, уменьшить дли-

тельность импульсных ионных пакетов на выходе ускорителя.

Библиографический список

1. Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Шмигк Д.В. Новый принцип фокусировки ионных пакетов во времяпролетной масс-спектрометрии // ЖТФ. 1971. – Т.41. – С. 1498-1501.
2. Голиков Ю.К., Краснов Н.В., Бубляев Р.А. Модифицированный масс-рефлектор // Прикладная физика. 2005. Т.15. № 4. С.42-50.
3. Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Филиппов И.В., Дятлов Р.Н. Времяпролетное разделение ионов по удельному заряду в ВЧ полях с квадрупольным распределением потенциала // ЖТФ. 2007. Т. 77. С. 139-142.
4. Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Дягилев А.А., Грачев Е.Ю. Масс-разделение ионов по времени пролета в радиочастотных двумерных линейных электрических полях // Масс-спектрометрия. 2011. Т.8. № 3. С. 195-200.
5. Гуров В.С., Мамонтов Е.В., Дягилев А.А. Электродные системы с дискретно-линейным распределением высокочастотного потенциала для масс-анализаторов заряженных частиц // Масс-спектрометрия. 2007. – № 2. – С. 139-142.
6. Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В., Журавлев В.В. Колебания ионов в суперпозиции линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 110-114.
7. Голиков Ю.К., Краснов Н.В., Бубляев Р.А., Тургина С.Б., Беляев К.А. Монополь как ортогональный ускоритель для времяпролетного анализатора // Научное приборостроение. 2008. Т. 18. № 4. С. 97-103.