

Ионно-оптическая система источника ионов с фокусировкой по энергии в формируемом пучке

© И.А. Аверин,¹ А.С. Бердников,¹ С.В. Масюкевич,¹ Н.С. Самсонова,² Н.Р. Галль,² Л.Н. Галль¹

¹ Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: agreer@bk.ru

(Поступило в Редакцию 5 июня 2018 г.)

Рассмотрены пути снижения потерь интенсивности ионного пучка в масс-спектрометрическом источнике ионов, вызванные хроматической абберацией его иммерсионной ионно-оптической системы. Эти потери весьма значимы при формировании пучков из ионов с большим разбросом по энергии, и уменьшение абберационных потерь особенно актуально при использовании источников ионов совместно с масс-анализаторами с фокусировкой по энергии. Показано, что эти потери могут быть существенно снижены при использовании нового типа ионно-оптической системы источника, включающей в себя ахроматические элементы. Приведен специальный метод расчета таких элементов. Компьютерные моделирования показали высокую эффективность подобных элементов в ионно-оптическом тракте источников ионов масс-спектрометров.

DOI: 10.21883/JTF.2019.04.47321.222-18

Введение

Успехи, достигнутые масс-спектрометрией в последние годы, связаны в первую очередь с освоением большого числа новых методов ионизации веществ, большинство которых характеризуется значительным разбросом по энергии образующихся ионов. Это требует особого внимания к формированию ионных пакетов и ионных пучков перед их разделением по массе во времяпролетных и статических масс-анализаторах [1,2].

Времяпролетные масс-спектрометры незаменимы при получении разнообразной информации о молекулах в биохимических исследованиях, но плохая форма регистрируемого пика вблизи его основания ограничивает их применение в изотопном и элементном анализе. Для этих типов анализа по-прежнему наиболее распространенными остаются статические магнитные масс-спектрометры с одинарной и двойной фокусировкой, обеспечивающие разделение пиков масс, различающихся по амплитуде на пять порядков и более [3]. Важнейшим условием получения для статических масс-спектрометров высокой разрешающей способности в таком динамическом диапазоне, наряду с низким уровнем абберационного уширения, обеспечиваемого масс-анализатором, являются геометрические и энергетические параметры пучка ионов, формируемого источником.

С электронно-оптической точки зрения масс-спектрометрический источник ионов представляет собой эмиссионный объектив с объемным и неустойчивым по форме и местоположению „катодом“, что делает весьма сложной задачу формирования стабильного двумерного пучка ионов с эмиттансом, удовлетворяющим условию его максимального согласования с аксептансом

магнитного масс-анализатора [4]. Этому условию для магнитных анализаторов с одинарной фокусировкой, как правило, отвечают пучки ионов с достаточно разумными геометрическими характеристиками (отношением ширины к высоте пучка не менее чем 1 : 100, углами расходимости порядка сотых радиана) и разбросом по энергии, не превышающим 10^{-4} от полной энергии. Одновременное выполнение этих требований является сложнейшей ионно-оптической задачей, над решением которой разработчики статических масс-спектрометров бьются уже не менее 100 лет и которая тем не менее остается проблемной и до настоящего времени. В сложившейся ионно-оптической практике ее решают при помощи иммерсионных фокусирующих систем, состоящих из последовательно расположенных диафрагм [5]. Расчет этих систем проводится с помощью специальных программ, традиционные электронно-оптические подходы, основанные на расчетах линз в параксиальном приближении, уже давно не используются. Правильное проектирование таких систем сопряжено со значительными вычислительными трудностями, связанными с формированием пучка из множества ионов, ограниченного контуром первичного эмиттанта большого объема с нестабильными границами.

Для источников ионов, в которых ионы образуются с малым разбросом по энергии, не превышающем 0.1% от их средней энергии, эта задача в значительной степени решена: иммерсионная ионно-оптическая система источника ионов за счет ускорения ионов не менее чем на два порядка и умеренной коллимации пучка обеспечивает геометрические параметры выходного эмиттанта ионов, позволяющие вписать его эмиттанс в

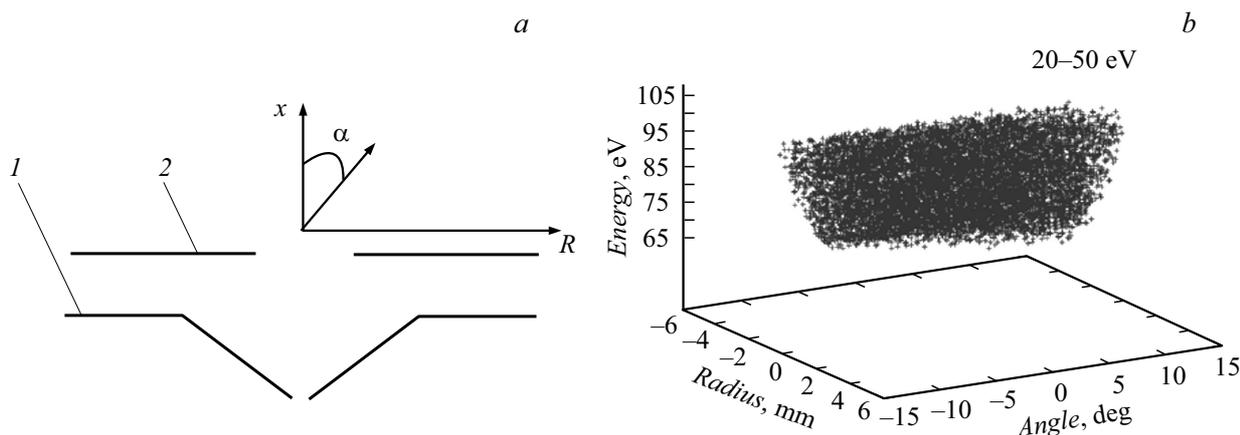


Рис. 1. *a* — выходной узел интерфейса источника ионов с электрораспылением и *b* — типичный для метода „электроспрей“ эмиттанс ионов, входящих в ионно-оптическую систему, формирующую ионный пучок. 1 — скиммер интерфейса, 2 — выходная диафрагма — плоскость регистрации входного эмиттанта ионного пучка, R — радиус пучка, α — угол расходимости, E — распределение по энергии образовавшихся ионов.

акцептанс масс-анализатора при минимальных потерях общей интенсивности.

Для источников ионов с новыми методами ионизации задача формирования ионного пучка для статического масс-спектрометра оказывается значительно более сложной, поскольку первичный эмиттанс ионов в этом случае имеет энергетический размер, составляющий приблизительно 1% от конечной энергии пучка, что при формировании ионного пучка в стандартном источнике ионов приводит к потере интенсивности не менее чем на порядок. На рис. 1 представлен типичный эмиттанс ионного пучка в координатах размер–угол–энергия на выходе из интерфейса источника ионов с электрораспылением (электроспреем).

Как видно из рисунка, первичный поток ионов, входящий в ионно-оптическую систему источника ионов из отверстия диафрагмы, имеет в среднем не только заметную энергию и доходящий до 50–70% ее разброс, но и большой угол расходимости на выходе из диафрагмы 2, составляющий приблизительно $\pm 15^\circ$.

Для борьбы с разбросом по энергии в современных масс-спектрометрах часто устанавливают дополнительный элемент, называемый „ионным гидом“, внутри которого ионный пучок теряет энергию в столкновениях с нейтральными молекулами газа [6]. Однако метод дорог, он требует установки дополнительной ступени откачки, и хорошо работает только для достаточно тяжелых ионов, а потому применяется в основном в биохимической масс-спектрометрии. Что же касается ионов легких элементов, то они в ионном гиде не термализуются, а только рассеиваются на большие углы и теряются, в результате чего их потери только возрастают [7]. Как показали проведенные исследования, устранить потери интенсивности ионного пучка в формирующей ионно-оптической системе источника ионов возможно, введя в нее дополнительную ахроматическую фокусирующую линзу.

Теоретические подходы к ахроматической фокусировке пучков заряженных частиц

Создание ионно-оптической системы для формирования ионного пучка, эмиттанс которого будет в достаточной мере совмещен с акцептансом статического масс-анализатора из потока частиц с большими угловыми, линейными и энергетическими разбросами, простым компьютерным перебором линзовых систем заведомо невозможно. Решение такой задачи требует применения аналитических методов, позволяющих сформулировать постановку задачи в общем виде. Такая задача, поставленная и решенная в [8], в математической постановке выглядит следующим образом.

Пусть имеется некоторый объемный источник заряженных частиц и пусть на некоторой поверхности вблизи него с криволинейными координатами ξ, η плотность J потока частиц N в направлении движения пучка с углами θ, γ при энергии E для заряда q и массы m с учетом возможной зависимости от времени t имеет вид $N = N(\xi, \eta, \Theta, \gamma, E, q, m, t)$. Эту поверхность далее будем рассматривать как эквивалентный поверхностный эмиттер, и задача состоит в том, чтобы найти электростатическое поле, преобразующее распределение N в новое распределение на $M(\xi^*, \eta^*, \theta^*, \gamma^*, E^*, q^*, m^*, t^*)$ поверхности K , рассматриваемой далее как источник для масс-анализатора. При этом само преобразующее поле не должно влиять ни на работу источника ионов, ни на работу масс-анализатора.

В работе [8] было показано, что существует класс электростатических полей, осуществляющих ахроматическую транспортировку пучка заряженных частиц, с гиперболическими электрическими потенциалами вида

$$\Phi = \frac{a^2 x^2}{2} + \frac{b^2 y^2}{2} - \frac{(a^2 + b^2) z^2}{2}, \quad (1)$$

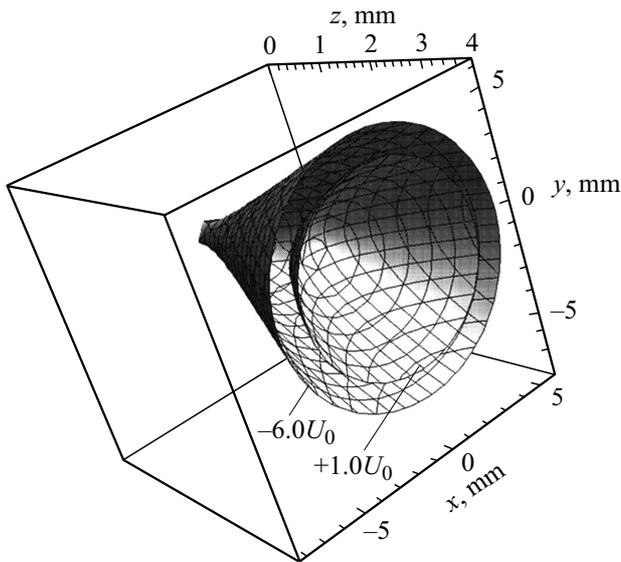


Рис. 2. Эквипотенциальные поверхности электрического потенциала $U(x, y, z) = (U_0/D^2)((x^2 + y^2)/2 - z^2)$, где внешняя поверхность соответствует значению $+1.0U_0$, внутренняя поверхность — значению $-6.0U_0$, D — нормирующий множитель, U_0 — нормирующий множитель для потенциала.

эквипотенциальные поверхности которых являются однополостными и двухполостными гиперboloидами, при $\Phi = 0$, вырождающимися в конус, причем в сечении их плоскостями, параллельными OXY , получаются эллипсы с отношением полуосей a/b . В плоскости имеем квадратичное распределение электрического потенциала

$$\varphi = \frac{a^2x^2 + b^2y^2}{2}, \tag{2}$$

так что уравнения движения вдоль осей OX и OY являются линейными и имеют вид

$$\ddot{x} = -\frac{qa^2}{m}x, \quad \ddot{y} = -\frac{qb^2}{m}y. \tag{3}$$

Интегралы этих уравнений соответствуют ограниченными колебаниями, и легко показать, что при $b = na$ (где n — натуральное число) в момент времени $t = (\pi/a)\sqrt{m/q}$ для всех частиц пучка имеет место идеальная фокусировка независимо от их энергии и угла вылета. Подбирая n , можно строить идеально вытянутые по оси x эллиптические гиперboloиды, удобные для практики.

Не менее интересным для практики является поле вида

$$\varphi = \frac{a^2x^2}{2} + p(y), \tag{4}$$

где $p(y)$ — произвольная однозначная аналитическая функция. Для этого поля в [8] доказана теорема, утверждающая, что в полях типа (4) всегда существует бездисперсионная фокусировка второго порядка по углу

при надлежащем выборе позиции приемника относительно источника. Эквипотенциальные поверхности такого поля — осесимметричные гиперboloиды, представленные на рис. 2. Физической основой такого утверждения является очевидная конфигурация поля, в которой во всей области движения частиц при отклонении от плоскости $z = 0$ возникает сила, возвращающая частицу назад.

При реализации свойств поля (4) в реальной ионно-оптической системе для создания ахроматической линзы возникает сложная задача его аппроксимации набором эквипотенциальных электродов простых форм, удобных на практике и сохраняющих основные ионно-оптические характеристики поля. Для источника ионов задача аппроксимации существенно упрощается по сравнению с аппроксимациями для энергоанализирующих систем, поскольку удовлетворительным будет уже такое техническое решение, при котором создается хотя бы возврат к плоскости $z = \text{const}$ частиц с сильно различающимися энергиями без требований формирования изображения источника.

Аппроксимация ахроматического поля и численное моделирование свойств ионной оптики для источника ионов с большим разбросом по энергии

На рис. 3 представлена ионно-оптическая система источника ионов, нацеленная на фокусировку потока ионов, выходящего из системы скиммер-диафрагма. Система не включает в себя цилиндрических линз (диафрагм) и состоит из двух главных элементов: иммерсионной линзы, состоящей из двух цилиндров с равными диаметрами, осуществляющей доускорение первичного пучка и его фокусировку по углу расходимости на отверстие в электроде 5, и последующей ахроматической линзы, полученной аппроксимацией двух эквипотенци-

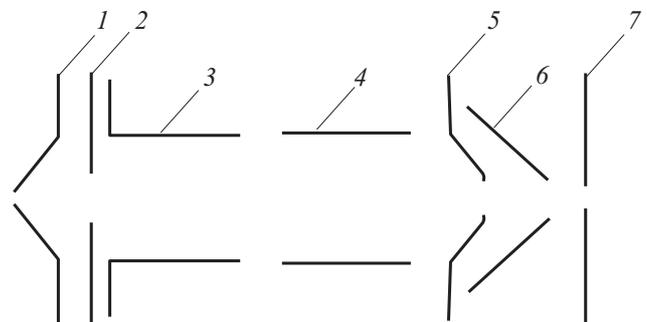


Рис. 3. Схема источника ионов с ахроматической ионно-оптической системой: 1 — скиммер источника ионов, 2 — диафрагма постинтерфейсного пространства, 3 — первый электрод иммерсионной линзы, 4 — второй электрод иммерсионной линзы, 5, 6 — входной и выходной электроды ахроматической системы, 7 — выходной электрод ионно-оптической системы источника ионов.

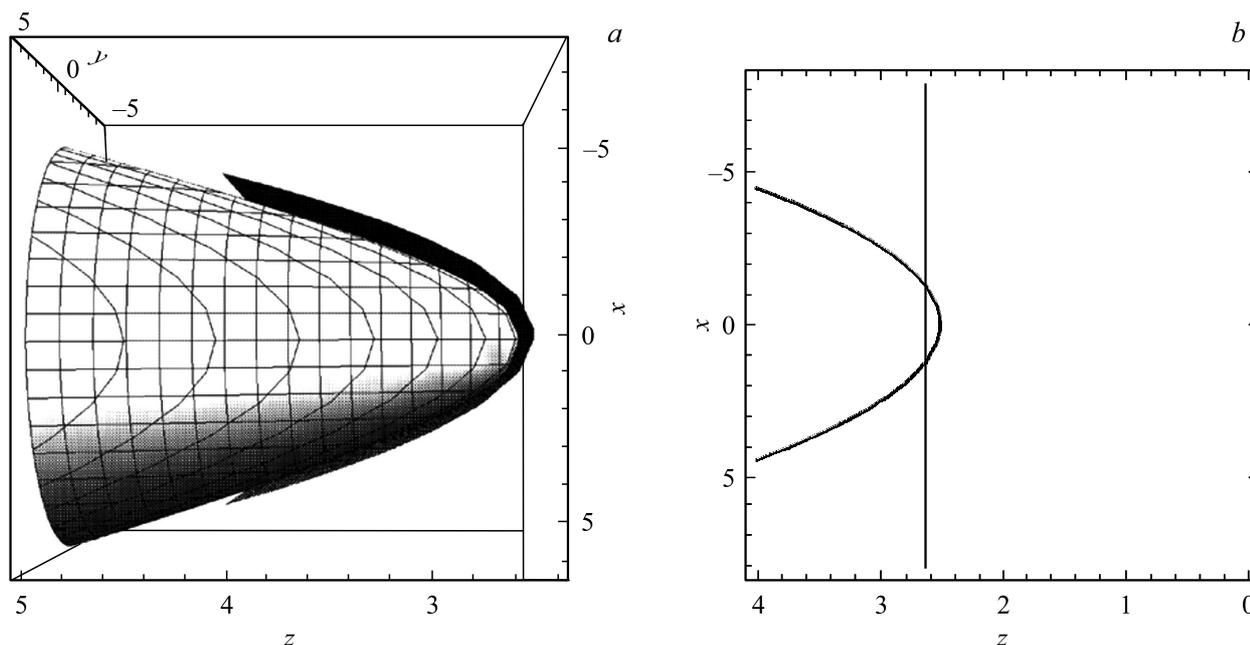


Рис. 4. Аппроксимация входного электрода ахроматической линзы: *a* — парабола, фигура вращения которой аппроксимирует входной электрод ахроматической системы; *b* — линия среза, которая позволяет получить входную щель в электроде.

альных поверхностей поля

$$U(x, y, z) = \frac{U_0}{D^2} \left(\frac{1}{2}(x^2 + y^2) - z^2 \right), \quad (5)$$

где D — нормирующий множитель, имеющий смысл характерного расстояния, которое является частным случаем поля (1) при $a = b = 1$. При этом входной электрод 2 ахроматической системы является выходным электродом иммерсионной линзы. Ахроматическая линза, составленная из электродов 5, 6, фокусирует ионный пучок с большим разбросом по энергии в условиях его торможения. Оптимизация размеров и потенциалов ионно-оптической системы источника ионов в целом состоит в таком их подборе, чтобы на выходе ионно-оптической системы источника ионов был сформирован эмиттанс ионного пучка, наилучшим образом вписанный в акцептанс масс-анализатора. Выходной электрод 7 системы является диафрагмой с выходной щелью источника ионов и находится под потенциалом электрода 5, задавая энергию ионного пучка. Электроды 5 и 6 получают аппроксимацией эквипотенциальных поверхностей поля (5), представленных на рис. 2.

В этой системе иммерсионная линза 2–5 осуществляет ускорение ионного пучка до его полной энергии, получаемой ионами при прохождении электрода 5. Ахроматическая система из электродов 5–7 является одиночной линзой с торможением пучка в поле между электродами 5 и 6. Электроды 5 и 6 получены аппроксимацией эквипотенциальных поверхностей, представленных на рис. 2: электрод 5 — аппроксимацией эквипотенциальной поверхности, которая может

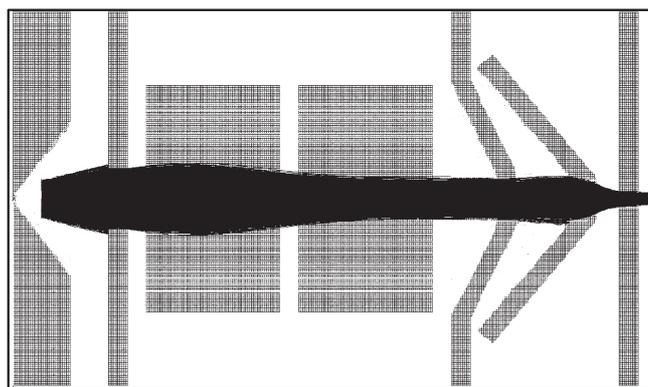


Рис. 5. Траектории пучка заряженных частиц в ионно-оптической системе (плоскость XY).

быть аппроксимирована с хорошей точностью параболой (рис. 4, *a*), а электрод 6 — эквипотенциальной поверхности. Вершины обеих фигур аппроксимации срезаются для обеспечения прохождения ионного пучка. Оптимальной является линия среза (рис. 4, *b*). Электрод 6 представляет собой конус с полууглом раствора 50.2° и длиной электрода с внешней стороны 8.5 mm . Электрод 7 ахроматической системы является выходным электродом оптики источника ионов в целом.

Численное моделирование проводилось в программе SIMION [9]. Первичным источником ионов для ахроматической системы является система скиммер–диафрагма, к которой была приложена разность потенциалов 50 V . Эмиттанс ионного пучка на выходе из диафрагмы представлен на рис. 1, *b*. Разброс по энергии во входном

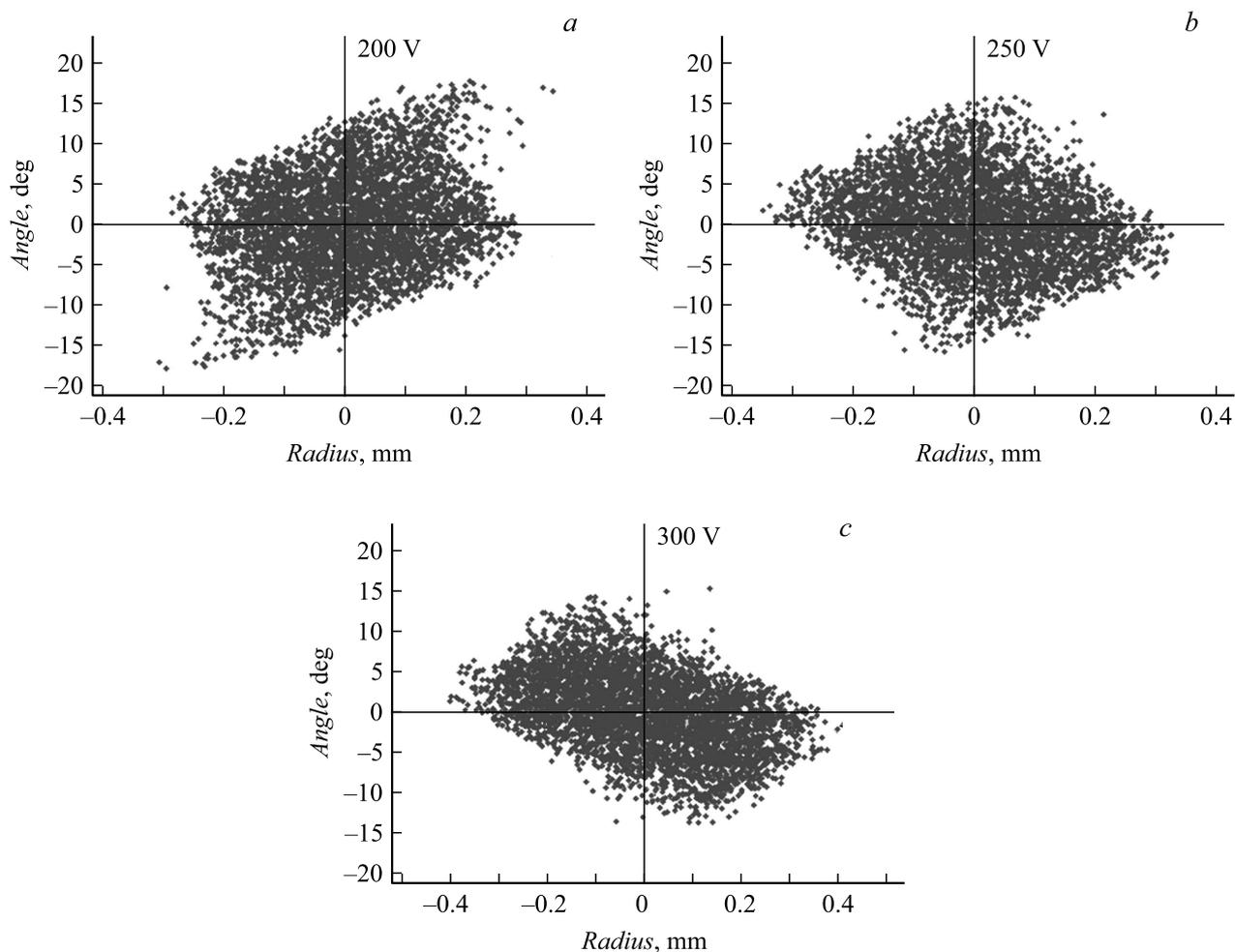


Рис. 6. Эмиттансы на выходе из ионно-оптической системы при разных значениях напряжения на управляющем электроде б: *a* — 200, *b* — 250, *c* — 300 V.

ионном пучке составляет $\pm 45\%$. При моделировании разброс по энергии учитывался путем расчета пяти пучков с энергиями 20, 30, 35, 40, 50 eV по 1000 ионов в каждом.

В результате проведенного численного эксперимента и последующей оптимизации были найдены режимы, обеспечивающие одновременную фокусировку 90% первичного ионного пучка по углу и по энергии для условий, когда разброс по энергии на выходе из источника ионов составляет не менее 10^{-2} (eU_{acc}), где U_{acc} — ускоряющее напряжение, e — заряд электрона. Траектории ионов в области ионной оптики представлены на рис. 5.

Численное моделирование показало, что ахроматическая линза обладает очень сильным фокусирующим действием, способным кардинально менять параметры ионного пучка сформированного ионной оптикой источника. На рис. 6 представлены эмиттансы ионного пучка с разбросом энергии до 1% относительно ускоряющего напряжения и $\pm 45\%$ относительно входного ионного пучка, показывающие его изменение от расходящегося к

сходящемуся при изменении управляющего напряжения U_{contr} на электроде б всего лишь в диапазоне от 200 до 300 V.

Вывод

Синтезирована иммерсионная ионно-оптическая система нового типа, не имеющая в своем составе щелевых линз-диафрагм и с минимальными потерями, обеспечивающая передачу пучка ионов с большим исходным разбросом по энергии от источника ионов на вход масс-анализатора. Она включает ахроматическую линзовую систему, основанную на электростатическом поле с квадратичным электрическим потенциалом $\propto -z^2$, которая позволяет эффективно фокусировать ионные пучки с высоким разбросом ионов по энергии. Использование такой системы позволяет существенно повышать чувствительность масс-спектрометрических исследований на основе методов ионизации, принципиально связанных с получением ионов с большим разбросом по энергии, включая ВИМС, разрядные и газодинамические методы.

Настоящая работа в части вклада авторов Аверин И.А., Бердников А.С., Масюкевич С.В., Галль Л.Н. выполнена в рамках гос. задания № 007-00229-18-00.

Авторы выражают свою благодарность К.В. Соловьеву и Н.К. Красновой (кафедра физической электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого) за полезные консультации.

Список литературы

- [1] Галль Л.Н. Физические основы масс-спектрометрии и ее применение в аналитике и биофизике. СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2010. 164 с.
- [2] Yavor M.I. Optics of Charged Particle Analyzers. Elsevier, 2009. 373 p.
- [3] Галль Л.Н., Баженов А.Н., Кузьмин А.Г., Галль Н.Р. Сравнительные возможности масс-анализаторов разных типов в решении аналитических задач масс-спектрометрическими методами. // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 4. С. 295–300.
- [4] Бердников А.С., Галль Л.Н., Хасин Ю.И. // Научное приборостроение. 2001. Т. 11. № 4. С. 28–34.
- [5] Бердников А.С., Галль Л.Н., Саченко В.Д., Хасин Ю.И., Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Залесов Ю.Н., Малеев А.Б. // Научное приборостроение. 2003. Т. 13. № 4. С. 3–21.
- [6] Ruotolo V.T., Benesch J.L.P., Sandercock A.M., Hyung S.-J., Robinson C.V. // Nature Protocols. 2008. Vol. 3. P. 1139–1152.
- [7] Krutchinsky A.N., Padovan J.C., Cohen H., Chait V.T. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2015. Vol. 26. N 4. P. 649–658.
- [8] Галль Л.Н., Голиков Ю.К. // Научное приборостроение. 2014. Т. 24. № 1. С. 11–17.
- [9] SIMION: Ion and Electron Optics Simulator
URL: <http://simion.com>