

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
аналитического приборостроения Российской академии наук

На правах рукописи

АНТОНОВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОПУСКАНИЯ И
РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МАЛОГАБАРИТНЫХ
СТАТИЧЕСКИХ МАСС-АНАЛИЗАТОРОВ**

01.04.04 – физическая электроника

диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Саченко Вячеслав Данилович

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

Аруев Николай Николаевич

Санкт-Петербург – 2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Исторический обзор и постановка задач	16
1.1. Статические масс-анализаторы с фокусировкой по углу и энергии.	18
1.2. Коррекция aberrаций 2-го порядка статических масс-анализаторов.	23
1.3. Призмённые статические масс-анализаторы.	28
1.4. Современные статические масс-анализаторы и тенденции развития.	33
1.5. Масс-анализаторы для решения изотопных задач.	37
1.6. Выводы главы 1	39
Глава 2. Критерий корректности определения aberrационного искажения траекторий ионов в краевых магнитных полях	42
2.1. Вывод тождеств, связывающих угловые aberrационные характеристики траекторий ионов после прохождения краевого поля магнитного элемента. .	44
2.2. Ионно-оптические системы с коррекцией всех компонентов аксиальной aberrации 2-го порядка.	53
2.3. Пример применения разработанного критерия.	57
2.4. Выводы главы 2	64
Глава 3. Малогабаритные масс-спектрометры на основе двумерных и цилиндрических магнитных полей.	66
3.1. Комбинация поля осесимметричного магнита с полем секторного цилиндрического конденсатора.	66

3.2. Пример масс-анализатора на основе призмленного магнита и двух цилиндрических конденсаторов.....	72
3.3. Коррекция сферической аберрации 2-го порядка (x, α) в условиях двойной фокусировки по углу и энергии.	78
3.4. Выводы главы 3.....	87
Глава 4. Оптимизация вертикального аксептанса статического масс-анализатора	89
4.1. Методика оптимизации вертикального аксептанса.	90
4.2. Оптимизация вертикального аксептанса однокаскадного спектрографа на основе двумерного магнитного поля.	100
4.3. Статический масс-спектрограф типа Маттауха-Герцога с цилиндрическим конденсатором и фокусировкой 2-го порядка по углу	107
4.4. Статический масс-спектрограф типа Маттауха-Герцога со сферическим конденсатором и фокусировкой 2-го порядка по углу	120
4.5. Выводы главы 4.....	125
Заключение.....	128
Список литературы:	130

Введение

Актуальность темы диссертации

Корпускулярная оптика статических электромагнитных полей, теоретическим вопросам которой посвящена настоящая диссертация, изучает фокусирующие и диспергирующие свойства движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях, не изменяющихся во времени, и является особым разделом физической электроники. Ее важное прикладное значение определено тем, что ее результаты используются во многих областях науки и техники и определяют базовые принципы и характеристики большого количества различных корпускулярно-оптических приборов и инструментов. Это электронно-лучевые трубки, энерго- и масс-спектрометры, растровые и эмиссионные электронные и ионные микроскопы, различные электронно-оптические преобразователи, ускорители и системы транспортировки заряженных частиц, ионно-оптические каналы комплексов для молекулярно-пучковой эпитаксии и т.д., перечень которых можно было бы еще долго продолжать. При этом результаты корпускулярной оптики создают не только базу, но во многом определяют непосредственно технический уровень упомянутых и других представителей современного научного приборостроения и технологический прогресс в их совершенствовании, что, в свою очередь, по обратной связи стимулирует прогресс в поиске новых теоретических принципов и методов самой корпускулярной оптики и их развитии.

Несмотря на то, что базовые принципы корпускулярной оптики были заложены достаточно давно, еще в работах Гамильтона, обратившего внимание на аналогию между Ньютоновской геометрической световой оптикой и

классической механикой, корпускулярная оптика, как научная теория, получила мощное развитие лишь в 30-х годах 20-го века. В это время появились приборные решения нобелевских лауреатов В. Руски в электронной микроскопии, Томсона и Астона в изотопной масс-спектрометрии, а также фундаментальные корпускулярно-оптические исследованиям О. Брюхе, О. Шерцера, В. Глазера, А. Рекнагеля, Р. Герцога и многих других известных корпускулярных оптиков. В послевоенные годы они были продолжены Г. Хинтенбергером, Х. Эвальдом, Г. Либлем, Г. Вольником и др. в Германии, Х. Матсудой, Т. Матсуо и др. в Японии, В. М. Кельманом, А. Ф. Маловым, С. Я. Явор и др., возглавлявшими известные исследовательские группы ионных и электронных оптиков в Казахстане, в Москве и в Ленинграде, а также многими другими отечественными и зарубежными учеными, внесшими большой вклад в ее развитие.

С появлением и значительным прогрессом динамических методов в масс-спектрометрии и электронной микроскопии интерес к развитию корпускулярной оптики статических электромагнитных полей снизился. Это было вызвано не только достижениями и привлекательностью появившихся новых методов и принципов, но и фундаментальными ограничениями, присущими корпускулярной оптике статических электромагнитных полей.

К таким ограничивающим факторам, прежде всего, относятся неизбежные aberrации, ухудшающие основные аналитические параметры статических масс-спектрометров, ограниченные дисперсионные возможности, приводящие к необходимости применения громоздких и энергоемких электромагнитов, техническая сложность реализации решений, направленных на коррекцию aberrационного фона корпускулярно-оптического изображения и другие факторы.

Однако существует очень много областей применения статической корпускулярной оптики, где она пока еще вне конкуренции. Это, прежде всего, изотопная масс-спектрометрия и, в частности, изотопные исследования водородно-гелиевых смесей с постоянно растущими требованиями по чувствительности и разрешению линий масс-спектра на супернизких уровнях высоты пиков, обеспечить которые в настоящее время могут лишь статические масс-спектрометры.

Современный тренд масс-спектрометрии – разработка мобильных приборов, дающая возможность работать в «полевых условиях», и данный тренд не мог не коснуться изотопных масс-спектрометров, широко применяемых в атомной промышленности, геологии, медицине и во многих других областях науки и техники. Это выдвигает на первый план требование значительного снижения веса и размеров электромагнита, являющегося основным элементом статических масс-спектрометров. Однако снижение габаритов электромагнитов вызывает необходимость пересмотра общепринятой методики расчета aberrаций ионно-оптической системы масс-спектрометра, обусловленных прохождением ионов в краевых магнитных полях, поскольку со снижением габаритов электромагнита нарушаются общепринятые приближения, основанные на малости величины отношения межполюсного зазора электромагнита к радиусу поворота оптической оси в его поле.

Таким образом, совершенствование методики расчета ионно-оптических систем статических масс-спектрометров, связанное со снижением их габаритов, и, в первую очередь, габаритов электромагнита, с сохранением и улучшением основных аналитических характеристик масс-спектрометра – разрешения и абсолютной чувствительности, является актуальной задачей физической электроники.

Исходя из этой общей задачи, была сформулирована цель настоящей работы и поставлены конкретные **задачи**.

Целью работы являлось совершенствование методов расчета и анализа ионно-оптических систем, и поиск новых решений в создании малогабаритных прецизионных статических масс-анализаторов с высоким пропусканием.

В соответствии с данной целью, были сформулированы следующие **ионно-оптические задачи**:

1. Совершенствование методики расчета абберационных характеристик ИОС с большой величиной отношения межполюсного зазора магнита к радиусу отклонения оптической оси в магнитном поле.
2. Анализ возможности коррекции аббераций ИОС на основе двумерных магнитных призм и секторных цилиндрических конденсаторов, обеспечивающих двойную фокусировку ионов по углу и энергии.
3. Разработка методик оптимизации пропускания ИОС при наличии у них нескорректированных аксиальных аббераций.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые найдены аналитические тождества, связывающие угловые и линейные компоненты абберационных коэффициентов, служащие критериями точности расчета абберационных элементов матриц переноса 2-го порядка в краевых полях магнитного элемента ИОС.
2. Обнаружено, что в ИОС с двойной фокусировкой, включающих двумерную магнитную призму и цилиндрический конденсатор, имеется возможность обеспечить полную коррекцию всех слагаемых аксиальной абберации 2-го порядка.

3. Обнаружено, что в симметричной трехкаскадной двухканальной ИОС с двойной фокусировкой, содержащей магнитную призму и секторные цилиндрические конденсаторы, все компоненты аксиальной aberrации 2-го порядка тождественно равны нулю для двух ионно-оптических каналов.
4. Разработана оригинальная методика оптимизации вертикального акцептанса статического масс-анализатора, имеющего ненулевую аксиальную aberrацию 2-го порядка, позволяющая значительно увеличить его пропускание без ухудшения разрешающей способности.
5. Для ИОС типа Маттауха-Герцога показано, что оптимизация вертикального акцептанса по разработанной методике позволяет максимизировать пропускание ионного пучка по всем его мономассовым компонентам в рабочем диапазоне регистрируемых массовых чисел.

Практическая значимость результатов работы

1. Полученные аналитические тождества, связывающие угловые и линейные компоненты aberrационных коэффициентов, позволяют оценить корректность и границы применимости существующих методов расчета aberrационных составляющих траекторий ионов в краевых магнитных полях статических масс-анализаторов.
2. Показанная возможность полной коррекции геометрических aberrаций 2-го порядка в ИОС, включающих в себя двумерную магнитную призму и цилиндрические конденсаторы, позволяет разработать на базе таких ИОС малогабаритные статические масс-спектрометры с высоким разрешением. Численное моделирование одной из таких ИОС показало возможность достижения разрешающей способности порядка 100 000 на 0.1% уровне масс-спектрального пика, что достигалось до настоящего времени в

крупногабаритных статических масс-анализаторах.

3. Применение методики оптимизации вертикального аксептанса ИОС типа Маттауха-Герцога показало возможность увеличения пропускания ионов более чем на порядок по всему диапазону регистрируемых линий масс-спектра без ухудшения их разрешения.

4. Результаты исследования симметричной 3-х каскадной ИОС с двумерной магнитной призмой и двумя цилиндрическими конденсаторами легли в основу разработки в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН опытного образца компактного изотопного масс-спектрометра, предназначенного для анализа водородно-гелиевых смесей.

5. Разработанные методики корректного расчета аббераций и оптимизации вертикального аксептанса ИОС могут быть применены для модернизации медицинского масс-спектрометра, ранее разработанного в ФТИ им А. Ф. Иоффе РАН.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту

1. Получены аналитические тождества, связывающие угловые и линейные компоненты абберационных коэффициентов, являющиеся критерием корректности расчёта абберационных составляющих траекторий ионов в краевых областях магнитных элементов статических масс-анализаторов.

2. Установлена некорректность применения линейного приближения метода полевых интегралов при расчете абберационных составляющих траекторий ионов в краевых полях магнитных элементов с характерной для малогабаритных статических масс-анализаторов величиной отношения межполюсного зазора к радиусу отклонения оптической оси в области однородного поля.

3. Показана возможность устранения аксиальной aberrации 2-го порядка в вариантах ИОС, включающих двумерную магнитную призму и секторные цилиндрические конденсаторы и обеспечивающих двойную фокусировку по углу и энергии.
4. Разработана методика оптимизации вертикального акцептанса статических масс-анализаторов с ненулевой аксиальной aberrацией 2-го порядка, позволяющая максимизировать пропускание данных масс-анализаторов без ухудшения их разрешающей способности.
5. Предложены и рассчитаны ионно-оптические схемы, обеспечивающие spectroграфическую фокусировку 2-го порядка по углу и 1-го порядка по энергии, с коллимирующей системой, формирующей максимальный вертикальный акцептанс при заданной величине разрешения по массам.

Достоверность полученных результатов обеспечивается математической корректностью использованных методов и формул и подтверждается сравнением данных, полученных аналитическим путем, с результатами численного моделирования для нескольких тестовых примеров, а также согласием с результатами, опубликованными другими авторами.

Апробация работы

Полученные результаты исследований в рамках выполнения настоящей диссертационной работы опубликованы в 12 статьях в научных журналах, входящих в рекомендованный перечень ВАК и рецензируемых в РИНЦ (12 статей) и SCOPUS (6 статей), и докладывались на VIII Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы», Москва, 14-18 октября 2019 г (3 доклада) и VII

Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы», Москва, 09-13 октября 2017 г., а также на научных семинарах ИАП РАН и лаборатории масс-спектрометрии ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Диссертация в целом докладывалась в ИАП РАН (28.10.2019г.) и ФТИ им. А.Ф.Иоффе (22.10.2019г.).

Публикации соискателя по теме диссертации:

1. Gall L. N., Antonov A. S., Gall N. R., Yakushev E. M., Nazarenko L. M., Semenov A. A. A prism mass-spectrometer for isotope analysis of hydrogen–helium mixtures // *Technical physics letters*. 2018. Vol. 44, no 7. P. 646-649.
2. Antonov A. S., Berdnikov A. S., Gall L. N., Sachenko V. D. Controlling the resolution of static mass spectrometers using intermediate slit diaphragms // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. Vol.74, no 14. P. 1405-1411.
3. Sachenko V. D., Antonov A. S., Gall L. N., Berdnikov A. S. Optimization of vertical acceptance of the static mass analyzer // *Journal of Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 75, no. 13. P. 1660–1664.
4. Sachenko V. D., Yakushev E. M., Nazarenko L. M., Antonov A. S., Gall L. N., Gall N. R., Berdnikov A. S. An ion-optical circuit of a small-sized mass-spectrometer for the isotope analysis of hydrogen–helium mixtures // *Journal of Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 75, no. 13. P. 1693–1699.
5. Sachenko V. D., Antonov A. S., Gall L. N., Berdnikov A. S. Geometric aspects of optimizing the acceptance of a static mass analyzer // *Journal of Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 75, no.14. P. 1781–1789.

6. Антонов А. С., Бердников А. С., Галль Л. Н., Саченко В. Д., Управление разрешением статических масс-спектрометров с помощью промежуточных щелевых диафрагм // Масс-спектрометрия. 2018., Vol. 15, no 4. P. 254-261.
7. Саченко В. Д., Якушев Е. М., Назаренко Л. М., Антонов А. С., Галль Л. Н., Галль Н. Р., Бердников А. С. Ионно-оптическая схема малогабаритного масс-спектрометра для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей // Масс-спектрометрия. 2019. Vol. 16, no 2. P. 146-155.
8. Саченко В. Д., Антонов А. С., Галль Л. Н., Бердников А. С. Оптимизация вертикального аксептанса статического масс-анализатора // Масс-спектрометрия. 2019. Vol. 16, no 2. P. 110-115.
9. Саченко В. Д., Антонов А. С., Галль Л. Н., Бердников А. С. Геометрические аспекты оптимизации аксептанса статического масс-анализатора // Масс-спектрометрия. 2020. Vol. 17, no 1. P. 16-25.
10. Саченко В. Д., Антонов А. С., Критерий корректности определения траекторий ионов в краевых магнитных полях статических секторных масс-анализаторах // Масс-спектрометрия. 2020. Vol. 17, no 3. P. 197-201.
11. Галль Л. Н., Семенов А. А., Кудрявцев В. Н., Лизунов А. В., Лесина И. Г., Иванов Б. В., Букин А. Н., Штань А. С., Кирьянов Г. Е., Антонов А. С., Галль Н. Р. Новые решения в масс-спектрометрическом изотопном анализе водородно-гелиевых смесей. Условие получения достоверных данных // Научное приборостроение. 2016. Vol. 26, no 3. P. 24-34.
12. Kogan V. T., Chichagov Yu. V., Bogdanov A. A., Antonov A. S., Tubol'tsev Yu. V., Aruev N. N., Lebedev D. S. Interfacing of a Coordinate-Sensitive Detector Based

on Charge-Coupled Devices for Recording Ions with a Portable Static Mass Spectrograph // Technical Physics Letters. 2018. Vol 44, no 7. P. 599–601.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 141 страницу текста, включая 1 таблицу, 34 рисунка. Библиография содержит 91 наименование.

Благодарности.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность к. ф.-м. н. Саченко Вячеславу Даниловичу за неоценимый вклад на всех этапах подготовки диссертации, а также за участие в обсуждении полученных результатов в процессе выполнения работы.

Автор благодарность д. ф.-м. н. Аруеву Николаю Николаевичу за полезные консультации, а также за участие в обсуждении полученных результатов в процессе выполнения работы.

Автор выражает благодарность д. т. н. Когану Виктору Тувийевичу за привлечение автора к масс-спектрометрической тематике.

Автор выражает благодарность д. ф.-м. н., профессору Галль Лидии Николаевне за помощь в выборе темы настоящей диссертации и активное участие в обсуждении полученных результатов.

Автор выражает благодарность д. ф.-м. н. Якушеву Евгению Михайловичу за участие в обсуждении полученных результатов.

Автор выражает благодарность д. ф.-м. н. Бердникову Александру Сергеевичу и д. ф.-м. н. Явору Михаилу Игоревичу – авторам программы ISIOS за предоставленную возможность провести данной программой численные оценки корректности расчета аксиальной аберрации малогабаритных магнитных призм.

Автор выражает благодарность Мартину Берцу – разработчику программы COSY INFINITY за предоставленную возможность провести данной программой численные расчёты аберрационных характеристик ИОС, приведенных в данной работе.

Автор выражает благодарность д. ф.-м. н. профессору Бобашеву Сергею Васильевичу за ценные советы по оформлению текста диссертации и автореферата.

Глава 1. Исторический обзор и постановка задач

Фокусировка, транспортировка и сжатие пучков заряженных частиц, с прецизионным разделением их по измеряемым физическим параметрам или формированием данными пучками корпускулярно-оптических изображений в статических и динамических электромагнитных полях, являются основой принципа работы большого многообразия существующих электрофизических приборов и систем высоковакуумной электроники. Подобные системы обычно предназначены для генерации потоков заряженных частиц, исследований самих пучков заряженных частиц, либо для анализа ими различных физических, химических и биологических элементов и структур. Среди приборов и установок, оперирующих пучками заряженных частиц, наибольшее применение получили различные эмиссионные и сканирующие электронные и ионные микроскопы, электромагнитные сепараторы и ионные ловушки, зондоформирующие системы электронных и ионных пушек, энергоспектрометры и, нашедшие чрезвычайно широкое применение, различного типа масс-анализаторы. Спектр их применения в решении технологических и исследовательских задач постоянно расширяется. Постоянно растут и требования к улучшению технических и аналитических параметров данных приборов. Совершенно очевидно, что удовлетворить эти постоянно растущие требования невозможно без прогресса в развитии соответствующей корпускулярно-оптической теории. С другой стороны, с совершенствованием характеристик корпускулярно-оптических (ионных и электронных) приборов значительно расширяются их возможности, появляются новые области их

применения в исследовании заряженных частиц, развиваются и совершенствуются различные лучевые технологии.

Таким образом, совершенствование теории корпускулярно-оптических систем является **важной и актуальной задачей физической электроники.**

Корпускулярно-оптическая теория основывается на анализе движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях, а общем случае неоднородных и зависящих от времени. Глубокая аналогия между движением заряженных частиц и распространением световых лучей в прозрачной преломляющей среде, позволяет заимствовать многие принципы, методы, терминологию и математический аппарат из теории световой оптики. В случае неоднородного электростатического поля, как известно, корпускулярно-оптическим аналогом коэффициента преломления в световой оптике является значение корня из электростатического потенциала. В отличие от ситуации в световой оптике, данная величина является непрерывно изменяющейся функцией, что порождает её известные преимущества и ограничения. Однако аналогия со световой оптикой привела ко многим идеям, воплощенным при конструировании корпускулярно-оптических приборов. В качестве примера отметим создание в 30-40х годах 20-го века электронного микроскопа, позволившего впервые получить эмиссионные электронно-оптические изображения объектов с достаточно высоким для того времени пространственным разрешением. При этом перспектива его дальнейшего совершенствования и появления новых типов электронных микроскопов, а также их широкого применения в различных физических исследованиях, была предопределена и обусловлена тем, что длина волны электронов, на порядки меньше, чем у фотонов. Соответственно и предельное разрешение,

ограниченное дифракционным размытием получаемых оптических изображений, которое обусловлено предельным размером контрастной диафрагмы, у электронных микроскопов значительно меньше, чем у световых.

Важнейшей сферой применения ионно-оптических систем является масс-спектрометрия, которая к настоящему времени стала основным, а во многих случаях единственным методом анализа сложных веществ в любом агрегатном состоянии: газообразном, жидком и твёрдом. Масс-спектрометрический анализ используется во многих областях науки и промышленности, когда требуется получить данные о физико-химических свойствах отдельных веществ, элементном составе исследуемых образцов, а также для контроля сложных технологических процессов.

1.1. Статические масс-анализаторы с фокусировкой по углу и энергии.

Исторически, изобретение масс-спектрометрии обязано задачам обнаружения стабильных изотопов химических элементов таблицы Менделеева, существование которых было предсказано английским физиком Содди. Для проверки этой гипотезы английский физик Дж. Дж. Томсон, уже будучи в ранге Нобелевского лауреата за цикл работ по исследованию природы катодных лучей и открытие электрона, разработал специальную установку на основе известных в то время принципов разделения потоков заряженных частиц в однородных электростатическом и магнитном полях. Эта установка позволила автору в 1912 году экспериментально обнаружить существование двух изотопных линий инертного газа Неона^{1, 2, 3} и, таким образом, экспериментально показать обоснованность гипотезы Содди. Неон, ионизованный в газоразрядной лампе прибора Томсона, проходил через наложенные друг на друга электрическое и магнитное поля, которые вызывали отклонение ионного луча неона и

разделение его на два луча, в соответствие со значениями импульсов и энергий составляющих луч ионов. Расщепленный таким образом луч неона попадал на фотопластину, и регистрировался на ней в виде разделенных отпечатков параболической формы. *Метод парабол*, как он был впоследствии назван, позволил Томсону отчетливо увидеть разделение луча неона, однако, вследствие низкой разрешающей способности, прибор Томсона не позволял точно измерить массовые числа ионов, разделившихся лучей. Тем не менее, установка Томсона не только позволила получить экспериментальное подтверждение справедливости гипотезы Содди, но и продемонстрировала эффективность и перспективность нового метода анализа газов, который английским физиком Астоном, ассистентом Томсона, был назван *масс-спектрографией*. Усовершенствовав прибор Томсона, Астон смог впервые точно измерить две изотопные линии неона, экспериментально доказав, тем самым, что неон имеет два стабильных изотопа с массовыми числами 20 и 22 по кислородной шкале ^{16}O . Позже, в 1919 году, создав свой прибор, который был назван автором *масс-спектрографом*, Астон экспериментально доказал наличие сложной изотопной структуры у неона, показав, что он имеет 10 ионов стабильного изотопа с атомной массой 20 на каждый ион изотопа с атомной массой 22, доказав, тем самым, что атомная масса неона равна 20.2 и обосновав отклонение данной величины от целого значения изотопной структурой Неона. На основании полученных данных Астоном был сформулирован закон о целочисленности атомных масс изотопов, несмотря на наблюдаемые в экспериментах небольшие отклонения от данного закона. Позднее, значительно улучшив разрешающую способность своего масс-спектрографа, Астон доказал, что наблюдаемое небольшое отклонение от данного закона, имеет фундаментальную природу, обусловленную потерей атомной массы в результате превращения ее в энергию

связи между частицами внутри ядра. Этими фундаментальными открытиями Астон не только экспериментально подтвердил справедливость теоретической формулы Эйнштейна, связывающей массу и энергию, но и внес значительный вклад в понимание процесса освобождения атомной энергии из ядра атома.

Создание Астоном масс-спектрографа и сделанные им фундаментальные открытия были отмечены в 1922 году Нобелевской премией ⁴.

Отметим, что все свои открытия Астон сделал, благодаря значительно лучшему, чем в приборе Томсона, разрешению ионно-оптической системы (ИОС) масс-спектрографа, что было достигнуто в результате оптимальной комбинации последовательно расположенных полей плоского конденсатора и магнитного сектора с плоскопараллельными полюсными наконечниками, обеспечившей фокусировку линий масс-спектра по разбросу энергий ионов. Постоянно совершенствуя ИОС своего масс-спектрографа и далее улучшая его аналитические параметры, Астон экспериментально доказал наличие стабильных изотопов у более 2/3 химических элементов ^{5, 6, 7}.

Основными недостатками конструкций масс-спектрографа Астона было отсутствие в них фокусировки ионов по угловому разбросу и малая угловая дисперсия изотопных линий в магнитном поле, что вызывало необходимость, для улучшения разрешения, жестко коллимировать ионный пучок, и это было основной причиной низкой чувствительности масс-спектрографа Астона.

Другой бывший ассистент Томсона, канадский физик А. Демпстер, создал в 1918 году свой прибор, который назвал *масс-спектрометром* ^{8, 9, 10}. В отличие от прибора Астона, где линии масс-спектра детектировались на фотопластине, Демпстер измерял ионные токи линий, попадающих в створ щели детектора. Для разделения изотопных линий, Демпстер использовал магнит с плоскопараллельными полюсными наконечниками, поле которого отклоняло

ионы на 180° и после полного отклонения в магнитном поле фокусировало изначально расходящиеся из точки ионные траектории, соответствующие определенному значению удельного импульса, приблизительно в точку. Демпстер вычислил величину размера сфокусированного пучка и показал, что при малом начальном угловом разбросе ионов она пропорциональна квадрату этого угла. В современной терминологии данная величина называется сферической *абберацией второго порядка*. Таким образом, ИОС масс-анализатора Демпстера осуществляла *фокусировку ионов 1-го порядка по направлению*, подобно параксиальной фокусировке фотонов оптическими линзами. Хотя в масс-спектрометре Демпстера отсутствовала фокусировка ионов по энергии, на нем автор смог доказать наличие стабильных изотопов у многих химических элементов, которые до него не были известны. С развитием ионно-оптической теории электростатических и магнитных элементов Демпстер значительно усовершенствовал ИОС масс-спектрометра, дополнив дисперсионный магнит электростатическим конденсатором. Улучшенное разрешение прибора позволило обнаружить наличие стабильных изотопов у тяжелых элементов и, в частности, существование изотопа урана ^{235}U . Это открыло прямой путь к интенсивной разработке методов атомной энергетики. Наряду с этим, Демпстер впервые показал эффективную возможность применения масс-спектрометра для элементного анализа сложных молекул, разработав для этих целей метод ионизации искровым разрядом.

Постоянно возрастающие требования к разрешающей способности и чувствительности привели к необходимости создания масс-спектрометров и масс-спектрографов с фокусировкой одновременно по углу и энергии, в современной терминологии - масс-анализаторов с *“двойной фокусировкой”*. Интенсивная разработка приборов указанного типа в середине 30-х годов была

связана с ионно-оптическими исследованиями и результатами В. Штеффенса ¹¹, Р. Герцога ^{12, 13} и других авторов, разработавших общие принципы достижения двойной фокусировки в ИОС, включающих электростатические и однородные магнитные поля секторной формы с произвольным углом отклонения ионов и произвольными углами наклона оптической оси к входной и выходной границам магнитного поля.

Следует отметить, что ионно-оптическая теория вышеуказанных приборов в то время строилась на предположении о резком обрыве полей указанных элементов на так называемой «эффективной границе Герцога», расположенной за пределами физической границы данных элементов. Данная эффективная граница позволяла учесть отклоняющее действие краевых полей, действующих на заряженные частицы за пределами физической границы соответствующих элементов. При этом фокусирующие свойства движения ионов в полевых областях рассматривались только в средней плоскости данных элементов. Расположение указанных эффективных границ зависело от положения экранирующих краевое поля конструкций, размеров отверстий в экранах, предназначенных для прохождения ионов, а также от величин зазоров между электродами конденсатора и полюсными наконечниками магнита.

Важным шагом в развитии масс-спектрометрии стала опубликованная в 1934 году Маттаухом и Герцогом ¹⁴ ионно-оптическая схема (ИОС) масс-спектрографа с двойной фокусировкой. Данная ИОС, в основу которой легли результаты теоретических исследований Герцога - в то время ассистента Маттауха, обеспечивала двойную фокусировку на плоскость фотопластины каждого из разделившихся в магнитном поле мономассовых ионных лучей. Это позволяло одновременно и с достаточно большой точностью измерять широкий

диапазон линий масс-спектра. Ионно-оптические схемы указанного типа получили названия схем *Маттауха-Герцога* в знак признания заслуг авторов.

Оригинальная ИОС Маттауха-Герцога позволяла многократно увеличить чувствительность масс-анализатора за счёт одновременной регистрации широкого диапазона массовых чисел анализируемого ионного пучка. Однако недостатком ее являлось расположение детектирующей фотопластины непосредственно на границе магнитного поля. Впоследствии Герцогом были опубликованы ИОС указанного типа, свободные от данного недостатка.

1.2. Коррекция aberrаций 2-го порядка статических масс-анализаторов.

К началу 40-х годов, благодаря усилиям А. О. Нира статические масс-спектрометры были доведены до серийного уровня. Ниром был разработан источник с оптикой, обеспечивающей малый разброс энергий и хорошую фокусировку ионного пучка на выходе из камеры источника, однако к тому времени стало понятным, что дальнейшие попытки увеличения важнейших аналитических параметров не давали желаемых результатов вследствие наличия неконтролируемых aberrаций, которые приводили к необходимости значительно коллимировать анализируемые ионные пучки, и тем самым резко ограничивали чувствительность приборов. Этим объясняется появление в 50-60-х годах огромного количества публикаций с результатами исследований aberrаций 2-го порядка, обусловленных угловым и энергетическим разбросом ионов и возможностей их коррекции^{15, 16, 17, 18, 19, 20}. В данных публикациях были представлены многочисленные варианты систем с последовательным расположением цилиндрического конденсатора и магнитного сектора с однородным полем. Результаты указанных работ сыграли большую роль в

развитии масс-спектрометрического приборостроения и появлению в СССР первых отечественных высокопрецизионных статических масс-спектрометров МХ1320 и МХ1321 ^{21, 22, 23, 24, 25, 26}, предназначенных для химического анализа.

Существенным недостатком теоретических работ того времени являлось ограничение анализом лишь aberrаций, обусловленных движением ионов в средней плоскости исследуемых элементов, причем без учета aberrационных вкладов, обусловленных прохождением ионов в краевых полях.

В многочисленных публикациях, посвященных вопросам устранения aberrаций, были предложены различные способы коррекции aberrаций второго порядка секторных полей, включающие в себя искривление границ полюсных наконечников магнита и торцов конденсатора, введение тороидальности последнего ^{27, 28, 29, 30, 31, 32} и неоднородности поля магнитного сектора ^{33, 34, 35, 36}, использование мультиполюсных корректор ³⁷, ввод в ионно-оптическую систему квадрупольных линз ^{38, 39}. В частности, в работе ⁴⁰ описан прибор с коррекцией геометрических aberrаций третьего порядка.

Однако усложнение ионно-оптических элементов конструкции секторных масс-анализаторов порождало дополнительные aberrации, обусловленные неизбежными погрешностями изготовления элементов анализатора ^{41, 42, 43} и затрудняло настройку и эксплуатацию масс-спектрометров. Поэтому, несмотря на достигнутые успехи в решении вопросов коррекции aberrаций, на практике, в основном, использовались достаточно простые и надежные конструктивные решения, такие как коллимация геометрических и угловых параметром пучка ионов до таких величин, при которых влияние aberrаций становилось несущественным. Однако такой способ сопряжен с существенной потерей чувствительности, и поэтому в настоящей диссертации был предложен иной, более щадящий метод коррекции aberrаций в указанных условиях.

После того, как стало понятно, что краевые поля электростатических, и магнитных элементов ИОС порождают абберрации 2-го порядка, вносящие значительный вклад в конечное абберрационное уширение ионного пучка, появилось большое количество публикаций, посвященных исследованию данной проблемы. При этом краевые абберрационные слагаемые представлялись матрицей преобразования параметров ионных траекторий в референсных плоскостях исследуемых ионно-оптических элементов, аналогично матрицам преобразования данных элементов. Основным методом расчета краевых эффектов являлось представление краевых полей и траекторий в виде асимптотических рядов, слагаемые которых ранжировались по порядкам малости относительно степеней координат и углов отклонения траектории от оси. Элементы матрицы преобразования на эффективной границе вычислялись итерационно в соответствии с учитываемым приближением. Данный метод позволяет рассчитывать слагаемые, зависящие от геометрии физической границы анализируемого ионно-оптического элемента, одновременно со слагаемыми, несущими информацию о форме спада краевого поля. В рамках данного метода слагаемые матричных элементов, содержащие интегралы от функции распределения краевого поля, ранжируются по степеням величины отношения межполюсного или межэлектродного зазора к радиусу поворота оптической оси анализируемого ионно-оптического элемента.

Следует отметить, что, ввиду значительной трудоемкости и объема вычислений, традиционно в рамках указанного метода, названного *методом полевых интегралов*, учитывались лишь слагаемые порядка величины указанного отношения, что было связано с ее малостью. Последнее при анализе ИОС традиционно громоздких высокопрецизионных статических масс-спектрометров было оправдано. Однако современные тенденции в развитии

мобильных компактных статических масс-спектрометров, требуют разработки надежных, математически строгих критериев корректности разработанных методов и точности расчетов. Отметим, что метод полевых интегралов^{44, 45} в настоящее время является основным и, по сути, единственным аналитическим методом исследования траекторий ионов в краевых полях.

На следующем этапе развития статических масс-анализаторов стало понятно, что для создания высокопрецизионных приборов недостаточно рассмотрения только траекторий, лежащих в средней плоскости. Также крайне важным является точный расчет, так называемых, аксиальных aberrаций, вклад которых часто является определяющим. Этим объясняется важность учёта действия краевых полей магнитов и получения достоверной информации об аксиальных aberrациях статических масс-анализаторов. Именно действие краевых полей магнитных элементов в значительной степени определяет величину aberrационных коэффициентов⁴⁶. В случае невозможности обеспечения условий для коррекции аксиальных aberrаций, традиционным способом их ограничения является коллимация вертикальных параметров начального эмиттанса, что существенно ограничивает абсолютную чувствительность масс-анализатора, приводя к потере большей части информативных ионов анализируемого вещества.

Краевые поля электростатических и магнитных дисперсионных элементов статических масс-анализаторов, будучи переходными от идеального поля, осуществляющего дисперсионные и фокусирующие функции, к бесполевым области свободного дрейфа анализируемых ионов влияют на аналитические характеристики масс-анализатора. В частности, краевые магнитные поля при наклонном режиме входа ионного пучка в основное поле вызывают фокусировку пучка в направлении, перпендикулярном направлению его

дисперсии по импульсам, и обуславливают аксиальные aberrации в виде искривления формы и уширения пучка при движении ионов вне медианной плоскости. В условиях коррекции хроматических и сферических aberrаций в масс-анализаторах с двойной фокусировкой аксиальные aberrации являются основной причиной ограничения разрешающей способности и чувствительности анализатора.

При любом законе изменения магнитного краевого поля его воздействие на пучок ионов, движущихся в средней плоскости поля, сводится к некоторому переносу точки фокуса пучка и к изменению величины aberrаций. Учёту влияния краевых полей посвящены многочисленные работы^{47, 48, 49, 50, 51, 52} позволившие более точно определить ионно-оптические параметры отклоняющих полей, включая их aberrации.

С учётом необходимости введения различных упрощающих допущений, снижающих достоверность расчёта движения заряженных частиц в краевых полях магнита, необходимо иметь критерий, позволяющий отбрасывать неверные решения. Подобный критерий был рассмотрен в работе⁵³ в случае, если краевое поле двумерно и является продолжением центрального поля магнита с прямолинейными поверхностями полюсов.

Значительная зависимость разрешающей способности статических масс-анализаторов от величины дисперсии по массе, которая в секторных приборах пропорциональна габаритам отклоняющего магнита, традиционно диктовала применение крупногабаритных магнитов для создания высокопрецизионных приборов. Так, например, масс-спектрограф Огата⁵⁴ при радиусе центральной траектории в магните равном 1200 мм и в цилиндрическом конденсаторе 1093 мм имеет длину ионной траектории порядка 10 м и ширину щели источника ионов 5-10 мкм. На этом приборе при предельно узких пучках ионов была

получена разрешающая способность 200 000 на 10% высоты пика. Ещё одним примером крупногабаритного прибора с коррекцией aberrаций 2-го порядка является масс-спектрометр МХ-1310⁵⁵. На данном приборе была достигнута предельная разрешающая способность 120 000 на уровне 10% высоты пика. В рабочем режиме, при значениях ширин щелей источника и приёмника 5 мкм и соответствующих вертикальных размерах данных щелей 3 мм и 1 мм, а также при горизонтальной апертуре пучка 1/150 разрешающая способность составляла 40 000.

1.3. Призменные статические масс-анализаторы.

Во второй половине 20-го в масс-спектрометрии со статическими полями века появилось новое направление, основанное на применении призменных магнитных и электростатических элементов. Приборы данного типа стали альтернативой масс-анализаторам с секторным магнитом и показали свою высокую эффективность. Принципиальное преимущество применения призменных элементов в ИОС заключается в том, что коэффициент дисперсии ИОС по массам и ее предельное разрешение не зависят от габаритов магнита. Тем не менее, все разработанные к настоящему времени призменные масс-анализаторы имели большие габариты и вес магнита из-за необходимости использовать большое ускоряющее напряжение с целью уменьшения влияния значительной хроматической aberrации фокусирующих линз и электростатических призм⁵⁶. Эффективность данного подхода была продемонстрирована при разработке в 80-х годах 20-го века призменного масс-спектрометра со сверхвысокой разрешающей способностью⁵⁷. Несмотря на то, что созданные в эти годы масс-спектрометры имели значительные размеры, тот факт, что дисперсия по массе и разрешающая способность ИОС с магнитной

призмой не зависит от габаритов магнита, показала возможные направления поиска ионно-оптических систем для малогабаритных СМА с высокими аналитическими параметрами. Интерес к разработке призмённых масс-анализаторов, связан с тем, что секторным масс-анализаторам свойственен ряд недостатков, отсутствующих в призмённых приборах. Особенно сильно эти недостатки проявляются при попытках существенного повышения чувствительности и разрешающей способности статического масс-анализатора посредством увеличения размеров секторных магнитов и ионно-оптической системы в целом с целью повышения дисперсии, вследствие чего приборы с большой дисперсией становятся слишком громоздкими. В то же время в призмённых приборах повышение дисперсии достигается без увеличения размеров электромагнита, используя его угловую дисперсию и увеличение фокусного расстояния электростатических элементов. В поле магнитной двумерной призмы дисперсия не зависит от радиуса ионных траекторий, а размеры магнита даже в приборах с очень большой дисперсией могут оставаться сравнительно малыми. Таким образом, удельная дисперсия в призмённых масс-анализаторах может быть в несколько раз выше по сравнению с секторными аналогами. Кроме того, наличие вертикальной фокусировки в призмённых приборах позволяет уменьшить потери при транспортировке ионов до приемной щели детектора, что создаёт благоприятные условия для повышения чувствительности масс-анализатора. Однако сложность конструкций электростатических призм, входящих в состав ИОС призмённых масс-спектрометров и предназначенных для фокусировки ионов по энергии, и большие хроматические aberrации электростатических фокусирующих линз, ограничивали их распространение и применение.

Отметим, что расчёты ионно-оптических свойств призмных полей отличаются большей строгостью по сравнению с расчетами секторных аналогов. Это объясняется тем, что для призмных полей существует принципиальная возможность рассмотрения всего поля в целом, включая краевые поля, тогда как, в секторных полях учёт краевых полей представляет собой отдельную сложную задачу, решение которой требует введения дополнительных, зачастую недостаточно обоснованных предположений и приближений. Например, в работе ⁵⁸ при рассмотрении поля магнитной призмы была принята обычная для секторных полей модель поля с однородной центральной частью и небольшими по протяжённости краевыми полями. В результате были получены aberrации второго порядка, которые как было показано впоследствии в реальном поле вообще отсутствуют.

Известны варианты ИОС с двумерной магнитной призмой, в которых функция фокусировки ионов по углам и энергиям осуществляется секторным цилиндрическим конденсатором, что позволяет существенно упростить конструкцию ИОС, уменьшив коэффициент хроматической aberrации, и тем самым, принципиально снизить ускоряющее напряжение, а следовательно, уменьшить габариты магнита. Однако такие варианты не нашли практического применения. Например, в работе ⁵⁹ рассматривается масс-анализатор на основе двумерной магнитной призмы с цилиндрическим конденсатором, выполняющим функцию фокусировки по энергии. Однако предложенная в данной работе несимметричная ионно-оптическая схема, включающая только один цилиндрический конденсатор, не позволяет в полной мере реализовать преимущества двумерных магнитных полей, связанные с возможностью полного устранения геометрических aberrаций второго порядка.

Ионно-оптическая схема симметричного масс-спектрометра с трансаксиальными линзами рассмотрена в работе ⁶⁰. Основным её элементом является магнитная призма. К призме с двух сторон примыкают идентичные электростатические блоки, включающие трансаксиальную линзу и телескопическую систему. Параметры системы были подобраны таким образом, что искривление изображения источника отсутствует, а линейная дисперсия по массе масс-анализатора равна 1140 мм. Достаточно высокие значения разрешающей способности и чувствительности получены на сравнительно небольшом приборе, длина ионной траектории от щели источника до детектора составляет 1.6 м, удельная дисперсия ~ 710 мм/м. При ширине щелей источника и приёмника 3 мкм и 5 мкм соответственно на масс-анализаторе, построенном по данной схеме, но с несколько большими габаритами (длина ионной траектории 2.5 м) была достигнута разрешающая способность 150 000 на уровне 10% высоты пика. В работе ⁶¹ рассмотрен призмный масс-анализатор с многократным прохождением ионами магнитного поля. Преимуществом данного подхода является перспектива получить более высокую разрешающую способность и чувствительность, не увеличивая габаритов и веса прибора. Наличие стигматической фокусировки в призмных масс-анализаторах позволяет избежать больших потерь ионов на элементах конструкции при многократном прохождении пучком ионов области магнитного поля.

В работе ⁶² описан масс-анализатор с тройной фокусировкой на основе конусовидной магнитной призмы, обладающей рекордной угловой дисперсией по массе, равной примерно 50 рад на 100% изменения массы, а также трехэлектродных трансаксиальных линз.

Важным шагом в развитии статических масс-анализаторов стало активное применение компьютерных расчётов. Они позволили существенно повысить

эффективность оптимизации сложных ионно-оптических систем. В 70-х – 80-х годах было разработано большое количество компьютерных программ для расчёта характеристик различных ионно-оптических систем. Далее приведены некоторые из них

- TRANSPORT⁶³ разработана в SLAC в Стэнфорде, доступна с 1965 года
- GIOS⁶⁴ разработана в университете Гессена, доступна с 1976 года
- MARYLIE⁶⁵ разработана в университете Мэриленда, доступна с 1984 года
- ISIOS⁶⁶ разработана в ИАП РАН, доступна с 1995 года
- COSY^{67, 68, 69} разработана в университете Гессена и в Мичиганском государственном университете, доступна с 1986 года

Данные программы предназначены для расчёта узких пучков заряженных частиц, что позволяет применять разложение по малым параметрам и матричное представление абберационных коэффициентов. Такой подход значительно экономит вычислительные ресурсы и позволяет эффективно проводить многопараметрическую оптимизацию ионно-оптических систем.

Все перечисленные программы осуществляют расчёт движения заряженных частиц через набор стандартных ионно-оптических элементов, таких как секторные магниты, квадрупольные и мультипольные линзы, используя разложение в ряд Тейлора, либо полиномы Ли. Кроме того, GIOS и COSY позволяют рассчитывать движение заряженных частиц через электростатические секторные поля и мультиполи. В программе GIOS для учёта краевых полей применяется метод полевых интегралов с точностью до третьего порядка, основное поле рассчитывается с той же точностью. Результаты TRANSPORT и GIOS в целом согласуются довольно хорошо, однако поскольку

TRANSPORT использует грубую аппроксимацию краевых полей, наблюдаются некоторые различия в третьем, втором и даже в первом порядке. Результаты, полученные в GIOS, согласуются, также с результатами COSY и MARYLIE в третьем порядке для основных полей, а также, как утверждают авторы, и для краевых полей, в случае если их распределения идентичны.

В программе COSY INFINITY функция спада краевого поля задаётся аппроксимирующей функцией Энжа (Enge):

$$F(z) = 1 / \exp \left[a_1 + a_2 (z/D) + \dots + a_6 (z/D)^5 \right]$$

где z – расстояние в направлении перпендикулярном эффективной границе поля, D – полная апертура ионно-оптического элемента, a_1, a_2, \dots, a_6 – коэффициенты Энжа. Данная функция обладает достаточным количеством свободных параметров для осуществления аппроксимации с максимальным приближением к экспериментальным данным. Эффекты краевых полей вычисляются при помощи численного интегрирования методом Рунге – Кутты 8-го порядка.

1.4. Современные статические масс-анализаторы и тенденции развития.

Высокие аналитические характеристики статических масс-анализаторов, в первую очередь, высокая изотопическая чувствительность, делают их незаменимыми в любых прецизионных измерениях с большим динамическим диапазоном содержания измеряемых компонентов. Однако, как уже отмечалось, как правило, статические масс-спектрометры — это стационарные, весьма внушительные по габаритам приборы, достигающие по размерам многих метров, требующие отдельных площадей, с огромным и тяжелым

электромагнитом, а немногочисленные переносные приборы характеризуются весьма скромными аналитическими характеристиками.

В последнее время всё более увеличивается потребность в компактных статических масс-анализаторах. Объясняется это тем, что в настоящее время существует большой круг задач, в которых требуется рутинный экспрессный анализ различных веществ и их компонентов, где на первый план выходит не требование сверхвысокой разрешающей способности, а компактность прибора, его стоимость и экспрессность анализа. Последнее особенно существенно в различных медицинских исследованиях при анализе состава выдыхаемого человеком воздуха, когда отдельные компоненты могут иметь концентрацию на уровне долей ppb , а характерное время измерений ограничено одной или несколькими секундами, что соответствует длительности выдоха.

В силу зависимости коэффициента дисперсии по массам от размеров электромагнита, аналитические характеристики секторных статических масс-анализаторов значительно ухудшаются при уменьшении габаритов. В связи с этим для компактных ионно-оптических систем крайне важным вопросом является коррекция аберраций. Как уже было отмечено методы коррекции аберраций 2-го порядка, основанные на искривлении входной и выходной границ полюсных наконечников магнита, применении тороидального конденсатора и полюсных наконечников, формирующих неоднородные магнитные поля, использовании мультипольных корректоров часто приводят к существенному усложнению системы. Отметим при этом, что в малогабаритных ИОС становится существенным вклад аберраций 3-го и более высоких порядков, которые при традиционных способах коррекции аберраций 2-го порядка, могут существенно увеличиваться.

Тем не менее, до настоящего времени развитие малогабаритных статических систем шло по пути простого уменьшения элементов крупногабаритных приборов, результатом чего становилось значительное падение чувствительности и разрешающей способности.

Особое значение при разработке малогабаритных статических масс-анализаторов приобретает вопрос о корректности учёта влияния краевых полей магнитов, обуславливающих аксиальные aberrации СМА, которые в основном ограничивают чувствительность и разрешение СМА. Традиционный метод расчета данных aberrаций опирается на предположение малости величины отношения межполюсного полузазора d магнита к радиусу r искривления оптической оси, который, в свою очередь, пропорционален габаритам магнита. Поэтому в условиях малых габаритов магнита, корректность данного метода требует особой проверки, поскольку в этом случае область краевого поля магнита относительно области однородного магнитного поля существенно расширяется, и принятое линейное приближение (по величине d/r) метода полевых интегралов, который является в настоящее время основным аналитическим инструментом анализа влияния краевых полей, может оказаться некорректным и приводить к большим погрешностям в определении аксиальных aberrаций. Указанное приближение вполне приемлемо, если величина d/r достаточно мала, что соответствует большим магнитам известных высокопрецизионных статических масс-спектрометров, однако становится чрезмерно грубым при анализе малогабаритных статических масс-спектрометров. Для таких систем, поиск надежного критерия, показывающего степень неточности указанного приближения, становится чрезвычайно важной задачей.

Между тем, критерии оценки точности и достоверности результатов, получаемых данным методом, которые были бы удобны в практическом применении, по существу, отсутствуют.

Ещё одним актуальным направлением развития статических масс-анализаторов на современном этапе является разработка компактных ионно-оптических систем, способных осуществлять фокусировку ионов по углу и энергии одновременно для различных мономассовых компонент ионного пучка («спектрографический» режим фокусировки) с целью увеличения чувствительности и точности изотопного анализа. Статический масс-анализатор, работающий в спектрографическом режиме, охватывает значительный диапазон масс за одно измерение вместо обычного режима развёртки по массам, когда масс-спектр пошагово сканируется электрическим или магнитным полем. Важно отметить, что в схеме Маттауха-Герцога разрешающая способность не зависит в первом порядке от радиуса траектории в магнитном поле, что естественным образом позволяет создавать на её основе компактные приборы.

Однако обеспечение возможности получения спектрографического режима с высокими аналитическими параметрами накладывает дополнительные ограничения при выборе и оптимизации ИОС. С ионно-оптической точки зрения задача оптимизации масс-спектрографа сильно осложняется тем фактом, что коррекция аберраций, в отличие от спектрометра, должна осуществляться одновременно для всего диапазона масс. Таким образом, реализация спектрографического режима (весь набор масс пучка измеряется одновременно в параллельном режиме и с одинаковой точностью) по сравнению с классическим спектрометрическим режимом (в каждый момент времени вырезается и точно измеряется только одна из масс пучка) требует совершенно

других подходов к конструкции и к оптимизации оптической схемы прибора. Обычно для спектрографа имеется ограниченное количество варьируемых параметров, а полная коррекция некоторых aberrаций вдоль всей линии фокусов невозможна.

Важность прямолинейности линии фокусов для спектрографического режима определяется возможностью с помощью современных параллельных координатно-чувствительных детекторов измерять с хорошим разрешением полный спектр масс, заранее неизвестных, а не привязываться к заранее фиксированному набору массовых значений.

Статические приборы, построенные по схеме Маттауха-Герцога, обладают уникальным свойством, отсутствующим у других аппаратных решений — а именно, 100% рабочим циклом. Под термином «рабочий цикл» (duty cycle) понимают отношение времени, в течение которого ионы используются для масс-анализа (загружаются в масс-анализатор) к полному времени работы источника ионов, как правило, непрерывно функционирующего. Рабочий цикл привязывается к интервалу времени, требуемому для осуществления полного цикла однократного измерения (как правило, состоящего из многих этапов, из которых только один связан с загрузкой ионов в масс-анализатор) и фактически характеризует эффективность использования пробы. Только статические масс-спектрометры, работающие в спектрографическом режиме, могут обеспечить 100% значение для duty cycle, а соответственно и высокую чувствительность измерений.

1.5. Масс-анализаторы для решения изотопных задач.

Одновременно с развитием статических масс-анализаторов во второй половине 20-го века начинают появляться мобильные, высокоточные

динамические масс-анализаторы: времяпролётные ^{70, 71, 72}, квадрупольные ⁷³, ионные ловушки ^{74, 75, 76, 77, 78}, магниторезонансные ^{79, 80, 81}. Их разрешающая способность в настоящее время достигла значений в сотни тысяч, достижимых прежде лишь на стационарных, статических масс-спектрометрах ^{82, 83, 84, 85}. Однако при этом в ряде важных областей масс-спектрометрического анализа статические масс-спектрометры продолжают быть вне конкуренции. Прежде всего, к ним относится область изотопного анализа.

Изотопная масс-спектрометрия является надежным и эффективным средством решения задач ядерной физики, геохимии, космохимии, в атомной промышленности и т. д., все больше используется в комплексных медицинских исследованиях ^{86, 87}. Особо возрастающий интерес проявляется в последнее время к задачам изотопного анализа водородно-гелиевых смесей, где специфические требования по изотопической и абсолютной чувствительности масс-спектрометра предполагают его высокую разрешающую способность на супернизких уровнях высоты интенсивности масс-спектрометрических пиков, которую могут обеспечить только статические масс-спектрометры. При этом статические масс-анализаторы могут работать в режиме регистрации всего спектра масс пространственно-протяжённым детектором либо посредством применения системы коллекторов, установленных на линии фокусов. Такие приборы обеспечивают высокую точность определения амплитуды пика и массового числа с разрешающей способностью порядка $\sim 10^3$ – 10^4 при изотопической чувствительности до $10^7 : 1$, то есть позволяют анализировать вещества, содержащие микропримеси до 10^{-7} на соседней массе, и точности определения изотопных отношений элементов до $10^{-3} \%$.

В то же время огромные габариты электромагнита современных высокопрецизионных статических масс-спектрометров являются значительным

их недостатком, ограничивающим область их применения. Поэтому актуальной задачей является снижение их габаритов с сохранением требуемых аналитических характеристик, что соответствует современному тренду разработки мобильных переносных малогабаритных масс-спектрометров, способных работать в «полевых» условиях.

1.6. Выводы главы 1.

Таким образом, по результатам проведённого обзора можно сделать вывод, что потребность в разработке статических масс-спектрометров по-прежнему высока, включая, как традиционную область их применения в изотопных анализах, так и все расширяющиеся применения их в различных методиках медицинских исследований. При этом специфика анализа лёгких соединений позволяет использовать магниты с малой напряжённостью магнитного поля и малыми габаритами, что создает предпосылки для создания малогабаритных статических масс-спектрометров с разрешением и чувствительностью, не уступающим соответствующим характеристикам крупногабаритным приборам.

У имеющихся на данный момент статических масс-анализаторов есть известные, достаточно весомые недостатки, такие как:

1. Низкая абсолютная чувствительность,
2. Сравнительно невысокая разрешающая способность малогабаритных масс-анализаторов,
3. Высокая степень зависимости чувствительности СМА от достигаемой разрешающей способности по массам,

4. Высокая степень зависимости предельной разрешающей способности масс-анализатора от габаритов магнитной системы.

Особенно заметно эти недостатки проявляются при уменьшении размеров магнитной системы и общих габаритов масс-анализатора. Именно этим обстоятельством объясняется, что к настоящему времени было разработано лишь небольшое количество малогабаритных статических масс-спектрометров, разрешающая способность которых не превышает нескольких сотен.

Исходя из вышесказанного, можно отметить, что на современном этапе развития статических масс-анализаторов стоят следующие основные задачи:

- кардинальное уменьшение размеров и веса магнитного элемента и поиск новых принципов разработки малогабаритных систем
- поиск простых способов коррекции aberrаций 2-го и более высоких порядков желательно не зависящих от конкретного распределения краевых магнитных полей
- поиск способов контроля точности расчёта действия краевых полей магнитных элементов при относительно больших величинах межполюсного зазора
- в случае, когда полная коррекция aberrаций невозможна, поиск способов оптимизации аксептанса в фазовом пространстве для минимизации их влияния.

В соответствии с перечисленными выше актуальными проблемами, в диссертации были сформулированы цель работы и задачи.

Целью работы являлось совершенствование методов расчета и анализа ионно-оптических систем, и поиск новых решений в создании малогабаритных прецизионных статических масс-анализаторов с высоким пропусканием.

В соответствии с данной целью, были сформулированы следующие **ионно-оптические задачи**:

- 1.** Совершенствование методики расчета абберационных характеристик ИОС с большой величиной отношения межполюсного зазора магнита к радиусу отклонения оптической оси в магнитном поле.
- 2.** Анализ возможности коррекции аббераций ИОС на основе двумерных магнитных призм и секторных цилиндрических конденсаторов, обеспечивающих двойную фокусировку ионов по углу и энергии.
- 3.** Разработка методик оптимизации пропускания ИОС при наличии у них нескорректированных аксиальных аббераций.

Глава 2. Критерий корректности определения абберационного искажения траекторий ионов в краевых магнитных полях.

Современной тенденцией в развитии и совершенствовании статических масс-спектрометров является кардинальное уменьшение их габаритов и веса при сохранении их главных аналитических характеристик - чувствительности и разрешающей способности. В связи с этим, задача совершенствования теории и повышения качества расчета ионно-оптических систем (ИОС) в условиях малых габаритов ее элементов приобретает особую важность и актуальность.

Центральным вопросом качества расчета статических масс-анализаторов является корректность учета краевых магнитных полей, важность которой в условиях снижения габаритов магнита в значительной мере возрастает. Это связано с тем, что разработанные методы расчета аббераций в указанных краевых полях предполагают малость величины отношения межполюсного зазора d магнита к его габаритному размеру, в качестве которого традиционно используется радиус r ионно-оптической оси в неискаженном поле магнитного сектора. В первую очередь это касается аксиальных аббераций, которые влияют на оба указанных параметра статических масс-анализаторов - разрешающую способность и чувствительность. Такое допущение было оправдано внушительными размерами электромагнита статических масс-анализаторов, что было связано с необходимостью достижения высоких значений разрешающей способности и чувствительности. При снижении габаритов магнита и сохранении его межполюсного зазора, величина отношения d/r очевидно неизбежно увеличивается. Таким образом, корректность существующих методик расчета краевых поправок к основным абберациям масс-анализатора,

основанных на применении в итерационном вычислительном процессе линейного приближения по степеням величины отношения d/r , требует особого обоснования. Поэтому для проверки корректности существующих методов учета краевого магнитного поля в условиях увеличивающихся значений отношения d/r , требуется применение надежных и объективных критериев.

Анализ публикаций, посвященных исследованию влияния краевых, как магнитных, так и электростатических полей, показывает, что единственным аналитическим методом расчета траекторий ионов в краевых полях является «метод полевых интегралов». В рамках данного метода расчет «краевых поправок» для элементов матрицы переноса 2-го порядка, ввиду трудоемкости и громоздкости выкладок, ограничивается лишь слагаемыми порядка величины отношения d/r , которые в конечном итоге выражаются комбинациями конечного числа интегралов от функций распределения краевого поля и ее производных, причем без анализа точности указанного приближения.

В данной главе описывается объективный, физически обоснованный критерий оценки точности расчета абберационных искажений траекторий ионов в краевых магнитных полях СМА и проведена оценка погрешности общепринятого линейного приближения метода полевых интегралов в зависимости от величины отношения d/r .

В магнитных элементах ионно-оптических систем с прямолинейными границами полюсных наконечников в пренебрежении несущественных искажений, обусловленных конечной длиной торцов полюсов, можно считать распределение краевых полей двумерным, что обеспечивает сохранение проекции обобщенного импульса заряженных частиц в области, включающей краевое поле, и обуславливает фундаментальную связь между угловыми и

линейными компонентами абберационных коэффициентов в указанной области. Целью проведенных ниже выкладок является вывод данных соотношений.

2.1. Вывод тождеств, связывающих угловые абберационные характеристики траекторий ионов после прохождения краевого поля магнитного элемента.

Физическое поле магнита с плоскопараллельными полюсными наконечниками, однородное в центральной части магнита, плавно спадает практически до нуля за его пределами. Выделим двумерную область, полностью охватывающую входное краевое поле и некоторую часть области однородного поля магнита, введя прямоугольную систему координат (X, Y, Z) . При этом оси X и Z направим, как показано на рис.2.1, а ось Y – перпендикулярно плоскости рисунка. Будем предполагать, что вводимый в поле ионный пучок движется вблизи некоторой осевой траектории, с которой свяжем криволинейную ось s , относительно которой положения ионов характеризуются относительными координатами x, y, s . Импульс заряженной частицы, движущейся по осевой траектории, будем обозначать символом \vec{p}_{00} .

Рассмотрим лагранжиан заряженной частицы в магнитном поле

$$L = \frac{m\dot{r}^2}{2} + \frac{q}{c}(A\dot{r})$$

где r - радиус-вектор частицы, A - векторный магнитный потенциал, q - заряд частицы, c - скорость света. В системе координат (X, Y, Z)

$$L = \frac{m}{2}(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{q}{c}(A_x\dot{X} + A_y\dot{Y} + A_z\dot{Z})$$

Магнитный векторный потенциал можно представить в виде

$$A_x = 0, \quad A_y = 0, \quad A_z = A(X, Y)$$

причём A_z не зависит от координаты Z .

Так как магнитное поле не зависит от координаты Z , в рассматриваемой системе выполняется закон сохранения обобщённого импульса, соответствующего координате Z

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{Z}} = m\dot{Z} + \frac{q}{c} A_z$$

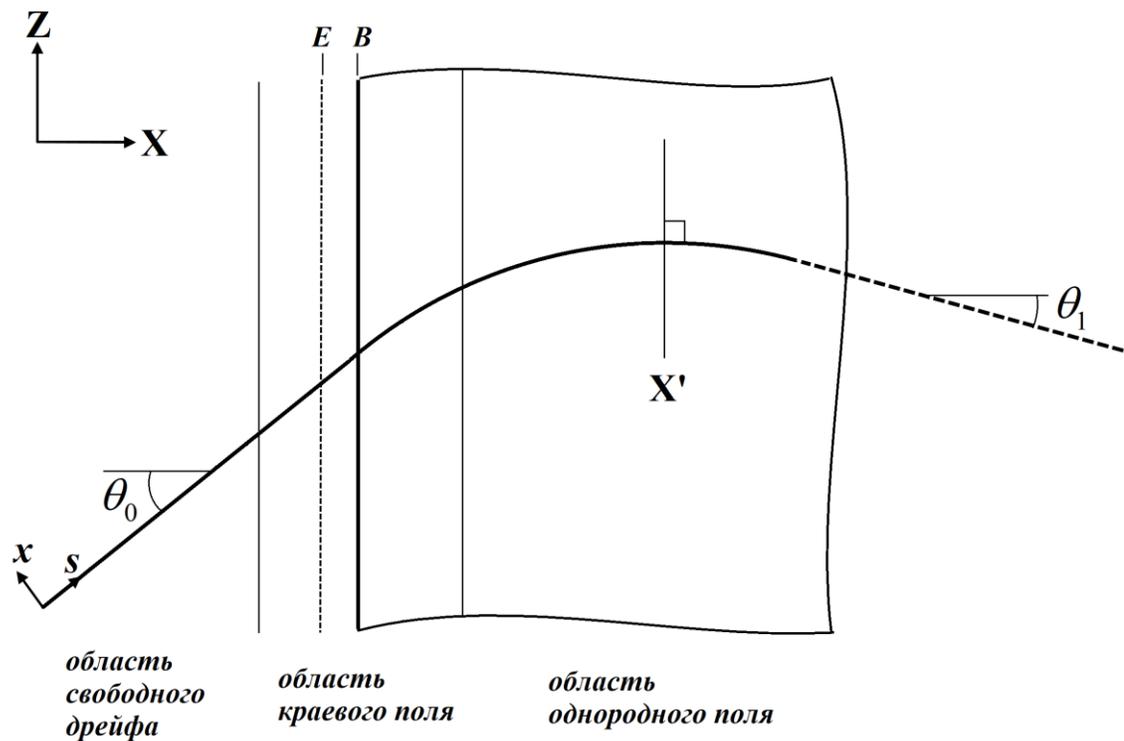


Рис.2.1 Двумерная область, включающая входное краевое поле магнитного сектора. Оси Y и y перпендикулярны плоскости рисунка. Входная граница 0 расположена в бесполовой области, а выходная граница 1 и плоскость X' расположены в области однородного поля.

Таким образом, при прохождении ионным пучком обозначенной двумерной области на её выходной границе должна сохраниться Z-проекция обобщенного импульса каждого из ионов:

$$P_z [X(s), Y(s)] + (q/c) A_z [X(s), Y(s)] = const \quad (2.1)$$

Учитывая закон сохранения проекции обобщённого импульса в двумерном магнитном поле, удобно ввести следующую нормировку векторного магнитного потенциала \vec{A}

$$\frac{q}{c} A(X, 0) = p_{00z}(X) \quad (2.2)$$

где $p_{00z}(X)$ - z-компонента импульса иона, движущегося по осевой траектории, и в частности

$$p_{0z} - p_{1z} = \frac{q}{c} [A_0 - A_1] \quad (2.3)$$

Здесь и в последующем, будем пометать нижними индексами «0» и «1», соответственно, стартовые и конечные параметры траектории ионов. Таким образом, величина $p_{0z} - p_{1z}$ является константой для всех траекторий

$$p_{0z} - p_{1z} = const \quad (2.4)$$

Так как это соотношение выполняется и для осевой траектории, найдём

$$const = p_{00} \sin(\theta_0) - p_{00} \sin(\theta_1) \quad (2.5)$$

где p_{00} - модуль импульса частицы, движущейся по осевой траектории.

Таким образом, в координатах (X, Y, Z)

$$p_{0z} - p_{1z} = p_{00} \sin(\theta_0) - p_{00} \sin(\theta_1) \quad (2.6)$$

Перепишем соотношение (2.6.) в координатах (s, x, y) . Для этого введём проекции импульса \vec{p}_0 на оси s, x, y

$$p_s, p_x, p_y \quad (2.7.)$$

Так как система координат (s, x, y) является ортогональной, то

$$p_s^2 + p_x^2 + p_y^2 = p_0^2 \quad (2.8.)$$

Состояние каждой из заряженных частиц в системе координат (s, x, y) в любой момент времени характеризуется следующим набором параметров:

- относительными координатами x, y, s ,
- относительными импульсами $\sin(\alpha) = \frac{p_x}{p_0}$, $\sin(\beta) = \frac{p_y}{p_0}$
- относительным энергетическим разбросом $\varepsilon = \frac{K - K_{00}}{K_{00}}$.

где α и β - горизонтальный и вертикальный компоненты угла наклона траектории к осевой орбите, $K_{00} = \frac{p_{00}^2}{2m}$ - энергия частицы, движущейся по осевой траектории.

Обозначим p_{0xz} - проекцию вектора \vec{p}_0 на плоскость XZ , так что

$$p_{0z} = p_{0xz} \sin(\theta_0 + \alpha_0) \quad (2.9)$$

По теореме Пифагора

$$p_{0xz}^2 = p_0^2 - p_y^2$$

Кроме того

$$p_y^2 = p_0^2 \sin(\beta_0)^2 \quad (2.10)$$

$$p_0^2 = p_{00}^2 (1 + \varepsilon)$$

Сохраняя принятые выше значения нижних индексов «0» и «1» у углов α и β и проделав несложные преобразования, получим выражение для p_{z0}

$$\begin{aligned} p_{z0} = & p_{00} \sqrt{(1 + \varepsilon)} \sqrt{1 - \sin(\beta_0)^2} \sqrt{1 - \sin(\alpha_0)^2} \sin(\theta_0) + \\ & + p_{00} \sqrt{(1 + \varepsilon)} \sqrt{1 - \sin(\beta_0)^2} \cos(\theta_0) \sin(\alpha_0) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Аналогичное соотношение получим и для p_{z1}

$$\begin{aligned} p_{z1} = & p_{00} \sqrt{(1 + \varepsilon)} \sqrt{1 - \sin(\beta_1)^2} \sqrt{1 - \sin(\alpha_1)^2} \sin(\theta_1) + \\ & + p_{00} \sqrt{(1 + \varepsilon)} \sqrt{1 - \sin(\beta_1)^2} \cos(\theta_1) \sin(\alpha_1) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Запишем теперь закон сохранения z-проекции обобщённого импульса в координатах (s, x, y):

$$\begin{aligned} & p_{00} \sqrt{1 + \varepsilon} \sqrt{1 - \sin(\beta_0)^2} \sqrt{1 - \sin(\alpha_0)^2} \sin(\theta_0) + \\ & + p_{00} \sqrt{1 + \varepsilon} \sqrt{1 - \sin(\beta_0)^2} \cos(\theta_0) \sin(\alpha_0) - \\ & - p_{00} \sqrt{1 + \varepsilon} \sqrt{1 - \sin(\beta_1)^2} \sqrt{1 - \sin(\alpha_1)^2} \sin(\theta_1) - \\ & - p_{00} \sqrt{1 + \varepsilon} \sqrt{1 - \sin(\beta_1)^2} \cos(\theta_1) \sin(\alpha_1) = \\ & = p_{00} \sin(\theta_0) - p_{00} \sin(\theta_1) \end{aligned} \quad (2.17)$$

из которого, после сокращения p_{00} , получим:

$$\begin{aligned} & \sqrt{1+\varepsilon}\sqrt{1-\sin(\beta_0)^2}\sqrt{1-\sin(\alpha_0)^2}\sin(\theta_0) + \sqrt{1+\varepsilon}\sqrt{1-\sin(\beta_0)^2}\cos(\theta_0)\sin(\alpha_0) - \\ & - \sqrt{1+\varepsilon}\sqrt{1-\sin(\beta_1)^2}\sqrt{1-\sin(\alpha_1)^2}\sin(\theta_1) - \sqrt{1+\varepsilon}\sqrt{1-\sin(\beta_1)^2}\cos(\theta_1)\sin(\alpha_1) = \\ & = \sin(\theta_0) - \sin(\theta_1) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Тождество (2.18) представляет собой точную запись закона сохранения проекции обобщённого импульса в криволинейных координатах (s, x, y) . В приближении 2-го порядка по степеням введенных параметров его можно переписать в виде:

$$\alpha_1 = \alpha_0 \frac{\cos(\theta_0)}{\cos(\theta_1)} + \frac{\sin(\theta_0)}{\cos(\theta_1)} \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\beta_0^2}{2} \right) - \operatorname{tg}(\theta_1) \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\beta_1^2}{2} \right) \quad (2.19)$$

В частности, для случая $\theta_1 = 0$ (осевая траектория перпендикулярна выходной границе двумерной области) тождество (2.19) примет вид:

$$\alpha_1 = \alpha_0 \cos(\theta_0) + \sin(\theta_0) \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\beta_0^2}{2} \right) \quad (2.20)$$

Поэтому, если в качестве выходной границы 1 рассматривать плоскость $X = X'$, то из тождества (2.20) очевидно последует равенство нулю в этой плоскости угловых абберационных коэффициентов $(\alpha, y\alpha)$ и $(\alpha, y\beta)$ в разложении углового отклонения α в плоскости X' (обозначим его α') от оптической оси траектории иона с начальными параметрами y_0 и β_0 , то есть:

$$\alpha' = (\alpha, y\alpha) y_0^2 + (\alpha, y\beta) y_0 \beta_0 + (\alpha, \beta\beta) \beta_0^2 + \dots \quad (2.21)$$

$$(\alpha, y) = 0, (\alpha, y\beta) = 0 \quad (2.21a)$$

При этом, наряду с последними равенствами, которые представляют собой тождества, справедливые плоскости X' , в ней очевидно имеет место тождество относительно значения последнего коэффициента в правой части (2.21):

$$(\alpha, \beta\beta) = -\frac{1}{2} \sin(\theta_0) \quad (2.21b)$$

Поскольку равенства (2.18), (2.19) и (2.20) а также тождества (2.21a) и (2.21b), получены из точного равенства (2.6), их можно рассматривать, как объективные критерии точности расчета абберационных составляющих траекторий ионов в приближении 2-го порядка во входном краевом магнитном поле.

Аналогичные тождества, очевидно, будут иметь место и для области выходного краевого поля, а также для поля двумерной магнитной призмы, включающего убывающие краевые поля с обеих сторон призмы.

Такие же тождества могут быть получены для осесимметричных магнитных полей. В этом случае граница полюсного наконечника магнита имеет форму окружности (рис.2.2). Такая форма полюсных наконечников, как уже было отмечено, часто применяется для коррекции аббераций 2-го порядка.

Проведя несложные вычисления получим выражение аналогичное тождеству 2.19, в котором, однако, импульсы заменены на соответствующие моменты импульса, вычисленные относительно оси симметрии магнитного поля

$$\mu_1 = \mu_0 \frac{\cos(\theta_0)R_0}{\cos(\theta_1)R_1} + \frac{M_{00}}{p_{00}R_0 \cos(\theta_1)} \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\beta_0^2}{2} \right) - \frac{M_{01}}{p_{00}R_1 \cos(\theta_1)} \left(\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\beta_1^2}{2} \right) \quad (2.22)$$

где M_{00} и M_{01} - величины моментов импульса частицы, движущейся по осевой траектории на цилиндрических поверхностях R_0 и R_1 соответственно, μ_0 и μ_1 - нормированные моменты импульса

$$\mu_0 = \frac{M_0 - M_{00}}{p_{00}R_0 \cos(\theta_0)}$$

$$\mu_1 = \frac{M_1 - M_{01}}{p_{00}R_1 \cos(\theta_1)}$$

M_0 и M_1 - величины моментов импульса произвольной частицы на цилиндрических поверхностях R_0 и R_1 соответственно, p_{00} - импульс частицы, движущейся по осевой траектории. Величины μ_0 и μ_1 определяются аналогично величинам α_0 и α_1 . Как и следовало ожидать тождество 2.19 получается из тождества 2.22, когда радиус кривизны входной границы магнита стремится к бесконечности. Если в качестве выходной границы рассматривать плоскость $R = R'$, то из тождества (2.22) следует равенство нулю на этой поверхности коэффициентов $(\mu, y\alpha)$ и $(\mu, y\beta)$ в разложении μ по параметрам y_0 и β_0 , то есть

$$\mu' = (\mu, y\alpha) y_0^2 + (\mu, y\beta) y_0 \beta_0 + (\mu, \beta\beta) \beta_0^2 + \dots$$

$$(\mu, y\alpha) = 0, \quad (\mu, y\beta) = 0$$

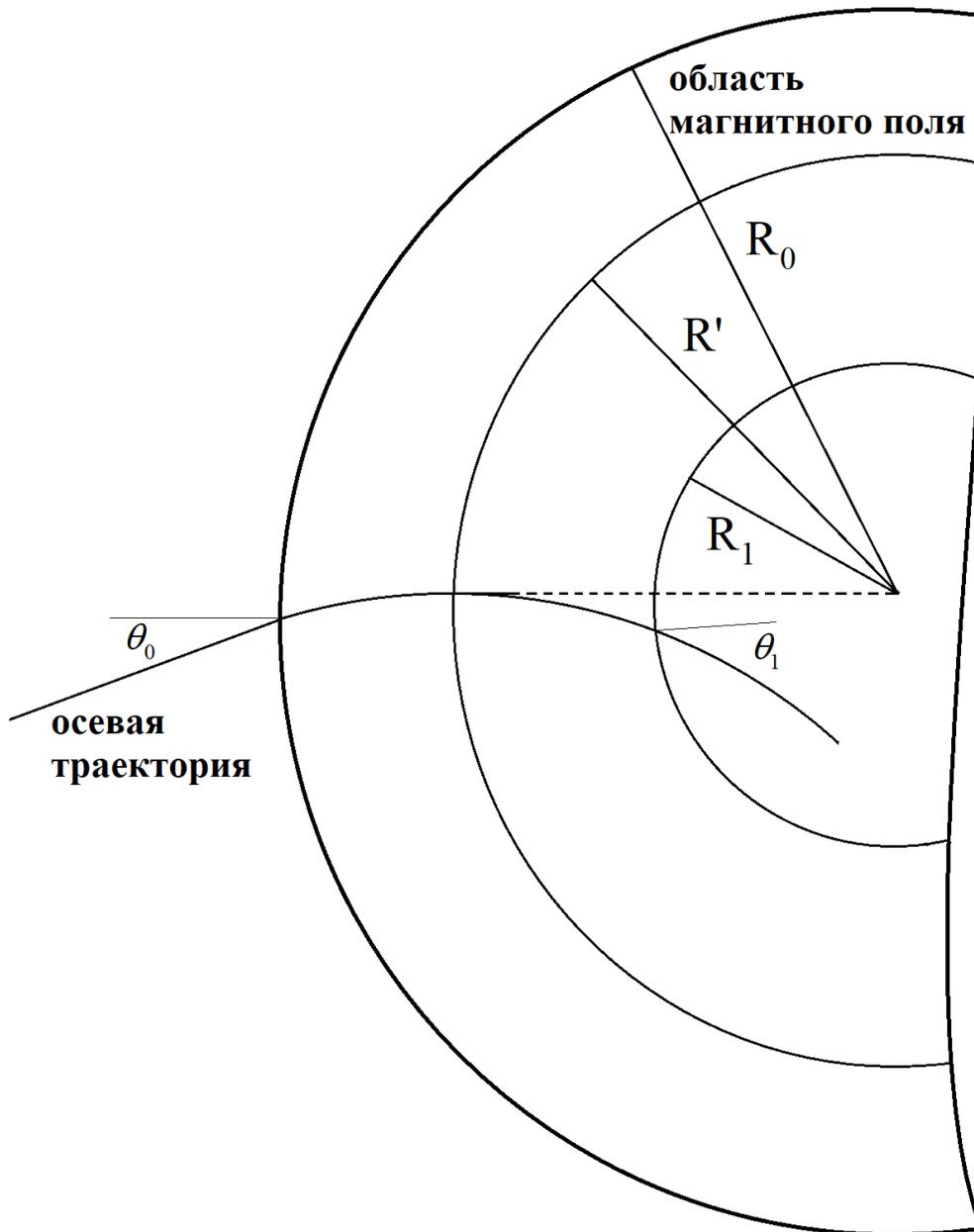


Рис. 2.2. Область, охватывающая осесимметричное краевое магнитное поле со стороны входа ионов в поле магнитного сектора и часть неискаженного однородного поля. Входная граница R_0 расположена в бесполевого области, а выходная граница R_1 и цилиндрическая поверхность R' расположены в неискаженном однородном поле.

2.2. Ионно-оптические системы с коррекцией всех компонентов аксиальной абберации 2-го порядка.

В обзорной главе уже была отмечена важность корректного расчёта аксиальной абберации, так как она существенно влияет на уровень предельных значений аналитических характеристик статических масс-анализаторов. При этом были отмечены различные способы коррекции компонентов аксиальной абберации, описанные в литературе, которые, однако, сопряжены с существенным усложнением конструкции секторных масс-анализаторов.

На основании полученных в предыдущем разделе тождеств видно, что, используя достаточно простую геометрию двумерной магнитной призмы в ионно-оптической системе масс-анализатора, можно добиться одновременной коррекции всех трёх компонентов аксиальной абберации 2-го порядка. Действительно, введём следующие обозначения

$$D_0 = \frac{1 \sin(\theta_0)}{2 \cos(\theta_1)}, \quad D_1 = -\frac{1}{2} \operatorname{tg}(\theta_1)$$

Тогда тождество (2.19) можно записать в следующем виде

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= D_0 \cdot \varepsilon + D_1 \cdot \varepsilon - D_0 \cdot \beta_0^2 - D_1 \cdot \beta_1^2 \\ (\alpha, \varepsilon)_M &= D_0 + D_1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

где $(\alpha, \varepsilon)_M$ - угловая дисперсия по энергии, а индекс M относится к магнитному каскаду. Нетрудно видеть, что сумма угловых аксиальных аббераций второго порядка двумерного магнитного поля выражается следующим образом

$$(\alpha, yu)_M y_0^2 + (\alpha, y\beta)_M y_0 \beta_0 + (\alpha, \beta\beta)_M \beta_0^2 = -D_0 \cdot \beta_0^2 - D_1 \cdot \beta_1^2 \quad (2.24)$$

где β_1 вычисляется с точностью до членов первого порядка y_0 и β_0 , то есть

$$\beta_1 = (\beta, y)_M y_0 + (\beta, \beta)_M \beta_0 \quad (2.25)$$

Из соотношения (2.24) видно, что сумма угловых аксиальных aberrаций в двумерном магнитном поле не зависит от y_0 . В частности, в случае, когда магнитная призма реализует телескопический режим в вертикальной плоскости, то есть $(\beta, y)_M = 0$, выполняется условие

$$(\alpha, yu)_M = (\alpha, yuuu)_M = 0 \quad (2.26)$$

так как в силу симметрии системы $(\beta, yu)_M = 0$. Данное свойство двумерного магнитного поля позволяет осуществить безабберационную транспортировку ионного пучка, а телескопический режим минимизирует потери ионов на полюсниках магнита.

Также важно отметить, что для указанной коррекции аксиальной aberrации от магнитного поля требуется только независимость от координаты Z , тогда как распределение вдоль координаты X может быть произвольным. Это свойство полученных тождеств позволяет точно описать действие неоднородных краевых полей на траектории заряженных частиц.

Чтобы лучше понять физический смысл полученных соотношений, будем характеризовать состояние заряженной частицы следующим набором параметров:

- относительными координатами x, y, s ,

$$\text{- относительными импульсами } \alpha = \frac{p_x}{p_0}, \quad \beta = \frac{p_y}{p_0}, \quad \gamma = \frac{p_s - p_0}{p_0} \quad (2.27)$$

где p_0 - импульс заряженной частицы.

В новых координатах тождество (2.19) приобретает простой вид, не зависящий явно от β_0 и β_1 :

$$\sin(\theta_0)\gamma_0 + \cos(\theta_0)\alpha_0 - \sin(\theta_1)\gamma_1 - \cos(\theta_1)\alpha_1 = 0 \quad (2.28)$$

Таким образом, в двумерном магнитном поле призмы абберационное уширение пучка заряженных частиц в пространстве углов полностью определяется величинами γ_0 , γ_1 и линейно по ним.

В масс-спектрометрии особо представляют интерес системы, которые с одной стороны формируют изображение точечного источника, а с другой лишены хроматической абберации по крайней мере в первом порядке, то есть те, для которых выполняется условие двойной фокусировки

$$(x, \alpha) = (x, \gamma) = 0 \quad (2.29)$$

Для компенсации хроматической абберации обычно применяются электростатические элементы с криволинейной оптической осью, позволяющие добиться высокой разрешающей способности даже при относительно высоком разбросе по энергии в источнике.

Если поле электростатического элемента не зависит от вертикальной координаты y , то в первом приближении в координатах (2.27) будем иметь:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \gamma_0 \\ \alpha_1 &= (\alpha, \gamma)_E \cdot \gamma_0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

где (α, γ) - угловая дисперсия по импульсу. Кроме того, во втором порядке приближения по координатам (2.27) будут выполняться следующие соотношения

$$(\alpha, \gamma)_E = (\alpha, \beta)_E = (\alpha, \beta\beta)_E = 0 \quad (2.31)$$

где нижний индекс E обозначает принадлежность к электростатическому каскаду.

Рассмотрим ионно-оптическую систему, состоящую из последовательно расположенных электростатического элемента E_1 с угловой дисперсией по импульсу $(\alpha, \gamma)_{E_1}$, для которого выполняется условие

$$(\alpha, \alpha)_{E_1} = 0 \quad (2.32)$$

, двумерной магнитной призмы и электростатического элемента E_2 с угловой дисперсией по импульсу $(\alpha, \gamma)_{E_2}$, для которого выполняется условие

$$(x, x)_{E_2} = 0 \quad (2.33)$$

причём поля обоих электростатических элементов не зависят от вертикальной координаты y . Потребуем выполнения следующих условий

$$\begin{aligned} (\alpha, \varepsilon)_{E_1} &= -D_0 \\ (\alpha, \varepsilon)_{E_2} &= -D_1 \end{aligned} \quad (2.34)$$

Особенностью ионно-оптических систем указанного типа является, как нетрудно видеть, то, что при выполнении условия фокусировки по энергии автоматически обнуляются все 3 коэффициента аксиальной аберрации второго порядка, что является прямым следствием тождеств (2.19), (2.31) и (2.34).

Используя более общее тождество (2.22) можно аналогичным образом показать, что указанное свойство полной коррекции аксиальной aberrации 2-го порядка одновременно с фокусировкой по энергии будет выполняться и в более широком классе ионно-оптических систем: комбинации осесимметричного магнитного поля и цилиндрического конденсатора.

2.3. Пример применения разработанного критерия.

Эффективность применения полученных выше тождеств, как критериев точности расчета aberrационных характеристик, продемонстрируем на примере ИОС с коррекцией аксиальной aberrации 2-го порядка. Это двухканальный симметричный масс-анализатор, включающий в себя малогабаритную магнитную призму и цилиндрические конденсаторы⁸⁸ (рис.2.3)

Данная ИОС интересна тем, что, как было показано ранее, в условиях угловой фокусировки по энергии, все составляющие угловой и координатной аксиальной aberrации $(x, y\alpha)$, $(x, y\beta)$, $(x, \beta\beta)$ в плоскостях приемных щелей D_1 и D_2 обоих каналов, являющимися фокальными плоскостями для данных каналов, равны нулю, то есть:

$$(x, y\alpha) = (x, y\beta) = (x, \beta\beta) = 0 \quad (2.35)$$

где обозначения aberrационных коэффициентов соответствуют разложению x -координаты отклонения от оптической оси иона с начальными параметрами y_0 и β_0 в приближении 2-го порядка в плоскости приемной щели:

$$x_{Di} = (x, y\alpha) y_0^2 + (x, y\beta) y_0 \beta_0 + (x, \beta\beta) \beta_0^2 + \dots \quad (2.36)$$

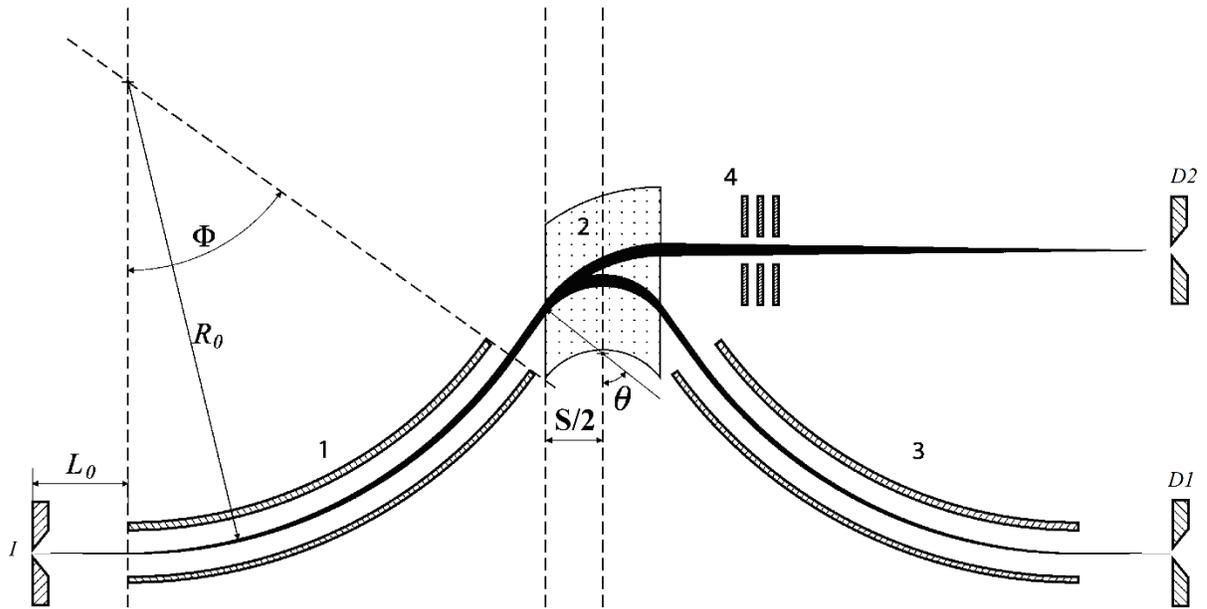


Рис. 2.3. Ионно-оптическая система призмного масс-спектрометра [88], I – щель источника ионов, 1,3 – входной и выходной электростатические конденсаторы. Φ , R_0 – угол и радиус поворота ионов в конденсаторах, 2 – магнитная призма, θ – угол наклона оптической оси к границам призмы, S – эффективная ширина магнитной призмы, D_1 , D_2 – щели приемников 1-го и 2-го каналов, 4 – электростатическая линза второго канала.

Выбранная для исследования ионно-оптическая система представляет собой идеальный пример применения полученных выше критериев для проверки точности линейного приближения метода полевых интегралов, поскольку отклонение от нуля расчетных значений абберационных слагаемых в (2.36) будет показывать величину погрешности вычислений.

Для нахождения указанных погрешностей была применена программа *ISIOS*, использующая для расчета аббераций линейное приближение метода полевых интегралов. При этом были приняты следующие значения, характерные для реальных приборов: зазор между магнитными полюсами

призмы $d = 10\text{мм}$, полувысота y_0 щели источника и половина вертикальной апертуры β_0 ионного пучка, соответственно, 5 мм и 0.005 рад ; углы θ_0 и θ_1 отклонения оптической оси от нормалей к обеим границам призмы фиксированы значением 54° . При этом ширина S полюсов магнитной призмы варьировалась от 100 мм до 300 мм . На рис. 2.4 показаны ошибки расчета компонент аксиальной аберрации по каналу 1 данного масс-анализатора программой *ISIOS*. Из приведенных на рис.2.4 кривых видно, что при уменьшении ширины S полюсов магнитной призмы, что, в свою очередь, обуславливает уменьшение радиуса поворота r в поле призмы, и, соответственно, пропорциональное увеличение значения отношения d/r , ошибка расчёта составляющих аксиальной аберрации значительно возрастает. Так, уже при $S = 200\text{ мм}$ и менее можно заключить, что линейное по d/r приближение метода полевых интегралов по данному каналу становится некорректным, поскольку ошибка расчёта аксиальной аберрации может достигать десятков мкм , что значительно превышает размер выходной щели источника ионов, необходимой для достижения приемлемого разрешения масс-спектральных пиков.

На рис. 2.5 показаны результаты расчета компонент аксиальной аберрации 2-го порядка для второго канала данной ИОС той же программой *ISIOS*. Однако в этом случае расчет составляющих аксиальной аберрации, проведенный в тех же условиях, что и в предыдущем случае, дает более удовлетворительные результаты по точности

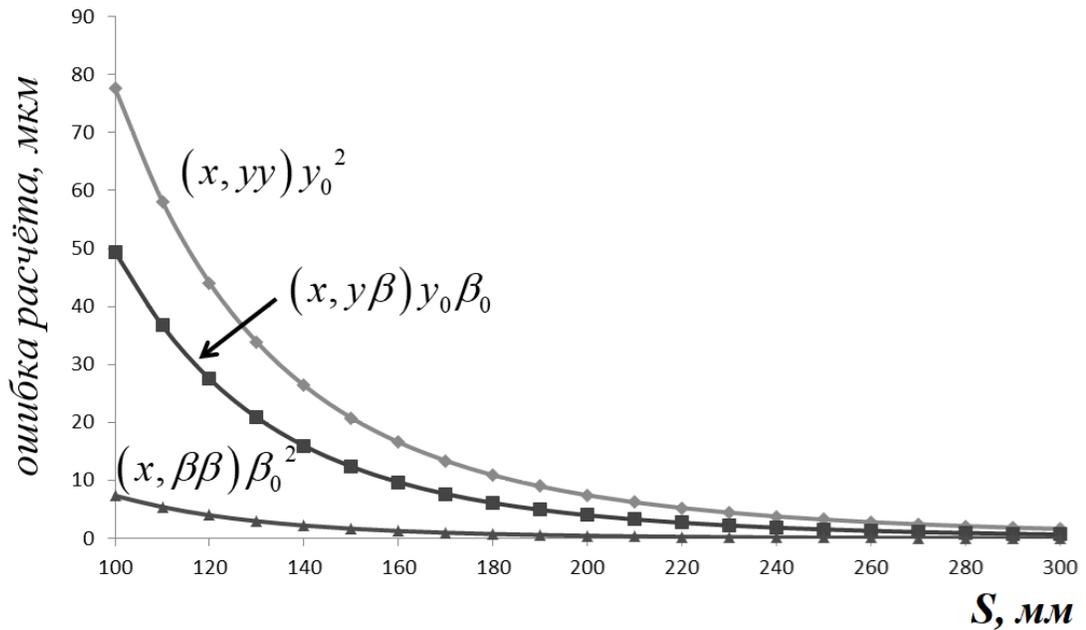


Рис 2.4. Оценка ошибки расчета составляющих аксиальной aberrации по 1-му каналу симметричного призмного масс-анализатора [88] программой ISIOS.

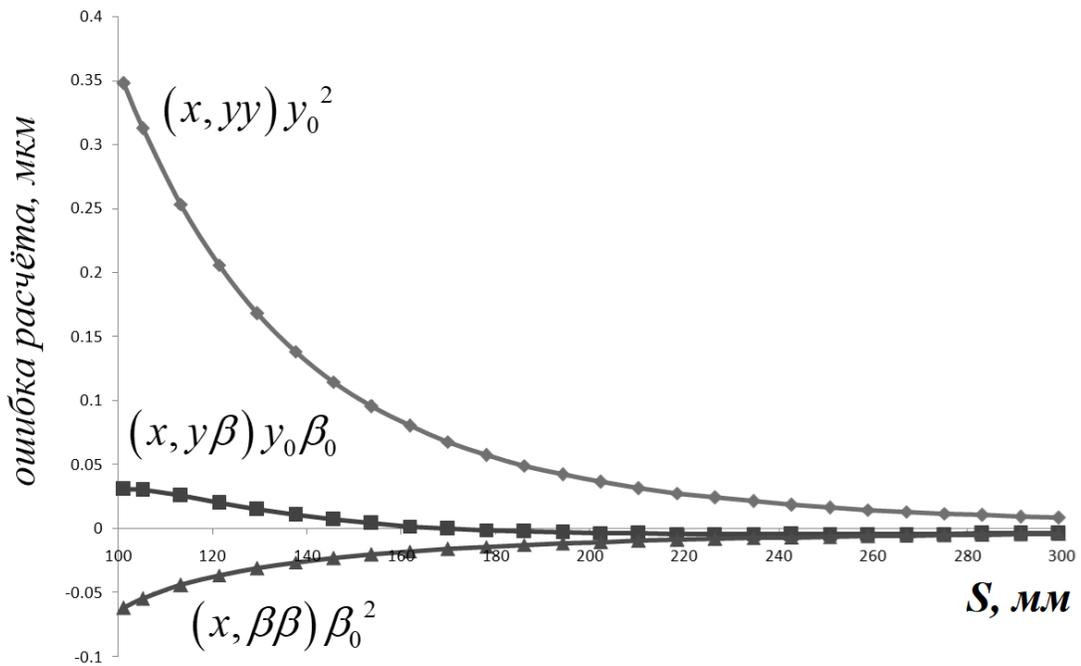


Рис. 2.5. Оценка ошибки расчета составляющих аксиальной aberrации по 2-му каналу симметричного призмного масс-анализатора [88] программой ISIOS.

Таким образом, в различных ИОС, даже при одинаковом значении отношения d/r , ошибка в определении составляющих аксиальной аберрации 2-го порядка может отличаться на несколько порядков точности. То есть, малость величины отношения d/r не может гарантировать корректность применения линейного приближения метода полевых интегралов при расчете аберраций ИОС, и необходимо контролировать качество расчета, используя объективный критерий точности, например, в форме тождества (2.19).

Из приведённых результатов следует, что общепринятое линейное приближение метода полевых интегралов, ограничивающее асимптотический ряд по степеням отношения d/r линейными членами, описывает аксиальные аберрации в краевых магнитных полях в данной ИОС со значительными погрешностями при снижении габаритов магнитной призмы. Таким образом, ошибка при расчете малогабаритных ионно-оптических систем, основанном на использовании общепринятого линейного приближения метода полевых интегралов, может быть сопоставима по величине с масштабом значения аксиальной аберрации.

Полученные тождества могут быть применены и для вывода аналитических выражений для элементов матрицы переноса на эффективной границе краевого поля. Далее описан вывод формул, связывающих угловые и линейные элементы 2-го порядка указанной матрицы, которые зависят от вертикальных параметров (y_0, β_0) .

Рассмотрим двумерную область слева от плоскости X' (рис. 2.1). Будем теперь рассматривать отдельно область краевого поля и область однородного поля. В соответствии с традиционным матричным подходом каждой области можно сопоставить свою матрицу переноса. Например, M^* - матрица первого

порядка краевого поля, M – матрица основного однородного поля. Здесь и далее символом $*$ обозначены матричные коэффициенты краевого поля.

$$M^* = \begin{pmatrix} (x, x)^* & (\alpha, x)^* & 0 & 0 \\ (x, \alpha)^* & (\alpha, \alpha)^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (y, y)^* & (\beta, y)^* \\ 0 & 0 & (y, \beta)^* & (\beta, \beta)^* \end{pmatrix}$$

$$M = \begin{pmatrix} (x, x) & (\alpha, x) & 0 & 0 \\ (x, \alpha) & (\alpha, \alpha) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (y, y) & (\beta, y) \\ 0 & 0 & (y, \beta) & (\beta, \beta) \end{pmatrix}$$

Матрица всей рассматриваемой области даётся произведением матриц M^* и M .

Далее будут рассмотрены также аксиальные матричные элементы 2-го порядка для краевой области

$$\begin{array}{ll} (x, y y)^* & (\alpha, y y)^* \\ (x, y \beta)^* & (\alpha, y \beta)^* \\ (x, \beta \beta)^* & (\alpha, \beta \beta)^* \end{array}$$

и для основной области однородного поля

$$\begin{array}{ll} (x, y y) & (\alpha, y y) \\ (x, y \beta) & (\alpha, y \beta) \\ (x, \beta \beta) & (\alpha, \beta \beta) \end{array}$$

Рассмотрим моноэнергетический пучок заряженных частиц с разбросом по аксиальным параметрам y_0 и β_0 . В этом случае тождество 2.20. можно упростить

$$\alpha' = -\sin(\theta_0) \frac{\beta_0^2}{2}$$

Матричные элементы для области однородного поля могут быть легко найдены аналитически

$$M = \begin{pmatrix} \cos(\theta_0) & -\frac{\sin(\theta_0)}{r} & 0 & 0 \\ r \sin(\theta_0) & \cos(\theta_0) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & r\pi\theta_0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

$$(\alpha, y\gamma) = 0$$

$$(\alpha, y\beta) = 0$$

$$(\alpha, \beta\beta) = -\frac{\sin(\theta_0)}{2}$$

(2.38)

где r – радиус осевой траектории в области однородного магнитного поля.

Запишем теперь разложение для угла α' через матричные элементы области краевого поля и области однородного поля

$$\begin{aligned} \alpha' = & (\alpha, y\gamma)^* \cdot (\alpha, \alpha) \cdot y_0^2 + (x, y\gamma)^* \cdot (\alpha, x) \cdot y_0^2 + \\ & + (\alpha, y\beta)^* \cdot (\alpha, \alpha) \cdot y_0\beta_0 + (x, y\beta)^* \cdot (\alpha, x) \cdot y_0\beta_0 + \\ & + (\alpha, \beta\beta)^* \cdot (\alpha, \alpha) \cdot \beta_0^2 + (x, \beta\beta)^* \cdot (\alpha, x) \cdot \beta_0^2 + \\ & + (\alpha, y\gamma) \cdot y_1^2 + (\alpha, y\beta) \cdot y_1\beta_1 + (\alpha, \beta\beta) \cdot \beta_1^2 \end{aligned}$$

причём как легко понять

$$\begin{aligned} y_1 &= [(y, y)^* + (\beta, y)^* \cdot r\pi\theta_0] y_0 + [(y, \beta)^* + (\beta, \beta)^* \cdot r\pi\theta_0] \beta_0 \\ \beta_1 &= (\beta, y)^* \cdot y_0 + (\beta, \beta)^* \cdot \beta_0 \end{aligned}$$

Теперь сгруппируем члены при одинаковых степенях

$$\begin{aligned} \alpha' = & y_0^2 \left[(\alpha, yу)^* \cdot (\alpha, \alpha) + (x, yу)^* \cdot (\alpha, x) + (\alpha, \beta\beta) \cdot [(\beta, y)^*]^2 \right] + \\ & + y_0 \beta_0 \left[(\alpha, y\beta)^* \cdot (\alpha, \alpha) + (x, y\beta)^* \cdot (\alpha, x) + 2(\alpha, \beta\beta) \cdot (\beta, y)^* \cdot (\beta, \beta)^* \right] + \\ & \beta_0^2 \left[(\alpha, \beta\beta)^* \cdot (\alpha, \alpha) + (x, \beta\beta)^* \cdot (\alpha, x) + (\alpha, \beta\beta) \cdot [(\beta, \beta)^*]^2 \right] = -\sin(\theta_0) \frac{\beta_0^2}{2} \end{aligned}$$

откуда получаем

$$\begin{aligned} (\alpha, yу)^* \cdot (\alpha, \alpha) + (x, yу)^* \cdot (\alpha, x) + (\alpha, \beta\beta) \cdot [(\beta, y)^*]^2 &= 0 \\ (\alpha, y\beta)^* \cdot (\alpha, \alpha) + (x, y\beta)^* \cdot (\alpha, x) + 2(\alpha, \beta\beta) \cdot (\beta, y)^* \cdot (\beta, \beta)^* &= 0 \\ (\alpha, \beta\beta)^* \cdot (\alpha, \alpha) + (x, \beta\beta)^* \cdot (\alpha, x) + (\alpha, \beta\beta) \cdot [(\beta, \beta)^*]^2 + \sin(\theta_0) \frac{\beta_0^2}{2} &= 0 \end{aligned}$$

Учитывая, выражения (2.37) и (2.38) получаем фундаментальные соотношения, связывающие координатные и угловые аксиальные абберационные коэффициенты области входного краевого поля.

$$\begin{aligned} (\alpha, yу)^* \cdot ctg(\theta_0) - \frac{(x, yу)^*}{r} &= \frac{[(\beta, y)^*]^2}{2} \\ (\alpha, y\beta)^* \cdot ctg(\theta_0) - \frac{(x, y\beta)^*}{r} &= (\beta, y)^* \cdot (\beta, \beta)^* \\ (\alpha, \beta\beta)^* \cdot ctg(\theta_0) - \frac{(x, \beta\beta)^*}{r} &= \frac{[(\beta, \beta)^*]^2 - 1}{2} \end{aligned}$$

2.4. Выводы главы 2.

Предложенные в данной главе физически обоснованные критерии позволяют объективно оценивать погрешность вычисления абберационных составляющих в краевых магнитных полях статических масс-анализаторов, что особенно важно при расчете малогабаритных масс-анализаторов. Полученные

данные показывают, что погрешность вычислений аберраций в указанных условиях может превышать размер выходной щели масс-анализатора, соответствующей требуемой разрешающей способности, и вызывать необходимость неоправданного ее уменьшения, либо приводить к некорректной оценке предельно достижимой величины разрешающей способности масс-спектрометра.

Приведенные в настоящей работе тождества могут быть приняты в качестве удобных объективных критериев оценки погрешности вычисления аберраций в краевых магнитных полях статических масс-анализаторов. Их эффективность и удобство использования на практике показано на примере реальной ионно-оптической системы. Данный пример показал, насколько важно оценивать указанную погрешность, особенно в случае применения в ИОС малогабаритных магнитных элементов, поскольку результаты расчета могут быть некорректными.

Показано, что даже при одинаковом значении d/R в разных ИОС ошибка в определении аберрационных коэффициентов второго порядка может отличаться на несколько порядков. Это означает, что без применения объективных критериев использование общепринятого в литературе линейного приближения метода полевых интегралов может привести к существенно некорректным результатам в случае расчёта малогабаритных статических масс-анализаторов.

Глава 3. Малогабаритные масс-спектрометры на основе двумерных и цилиндрических магнитных полей.

Во второй главе была показана теоретическая возможность коррекции всех компонентов аксиальной аберрации 2-го порядка одновременно с фокусировкой по энергии в ионно-оптических системах, включающих осесимметричное магнитное поле и его предельный случай – двумерную магнитную призму. Было показано, что данная возможность не зависит от конкретного распределения краевого магнитного поля, что создаёт реальные предпосылки для снижения габаритов магнита и для достижения характеристик статических малогабаритных масс-спектрометров, не уступающих соответствующим параметрам крупногабаритных аналогов.

3.1. Комбинация поля осесимметричного магнита с полем секторного цилиндрического конденсатора.

С целью компенсации хроматической дисперсии магнитного поля часто используется секторный цилиндрический конденсатор, поскольку его конструкция достаточно проста и технологична. Обладая дисперсионной способностью по энергии, конденсатор создает возможности для компенсации хроматической дисперсии магнитного поля.

Рассмотрим ИОС, состоящую из магнита с осесимметричными входным и выходным торцами и цилиндрического конденсатора, как показано на рис.3.1.

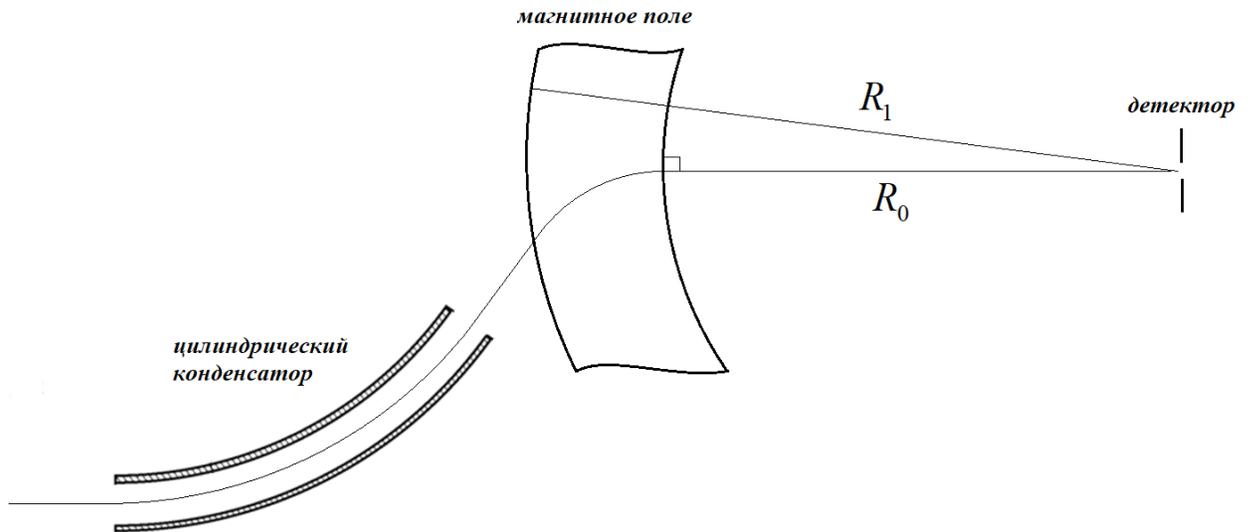


Рис. 3.1. Двухкаскадная ионно-оптическая система с коррекцией аксиальной aberrации на основе осесимметричного магнитного поля.

Из тождества (2.22.) следует, что при выполнении условия фокусировки по энергии в данной системе полностью отсутствует координатная аксиальная aberrация 2-го порядка в плоскости детектора

$$(x, y) = (x, y\beta) = (x, \beta\beta) = 0$$

При стремлении радиусов R_0 и R_1 к бесконечности ось симметрии магнитного поля удаляется на бесконечность, и магнитный элемент представляет собой известную двумерную призму, которая широко применяется в призмных масс-спектрометрах.

В отличие от секторного магнита, поле магнитной призмы не оказывает фокусирующего действия на проходящие через него ионные пучки, а управление фокусировкой ионного пучка, линейной дисперсией и разрешением

масс-спектрометра осуществляется другими его элементами, выбор габаритов которых не зависит от размеров призмы. Магнитное поле двумерной призмы разделяет пропускаемый через нее ионный пучок по массам и энергиям и отклоняет его без фокусировки в направлении, параллельном плоскостям полюсов магнита. В связи с этим, для фокусировки ионов по их угловому разбросу применяются ионно-оптические элементы, обладающие фокусирующим действием. При этом угловая дисперсия ионного пучка по массам, образованная в магнитной призме, преобразуется в линейную дисперсию в перпендикулярном к оси направлении.

ИОС с комбинацией двумерной магнитной призмы и цилиндрического конденсатора с различной последовательностью элементов показаны на рис. 3.2. В этом случае при выполнении условия угловой

$$(\alpha, \varepsilon) = 0$$

либо координатной фокусировки по энергии

$$(x, \varepsilon) = 0$$

как было показано во 2-й главе диссертации, аксиальная абберрация 2-го порядка полностью устраняется.

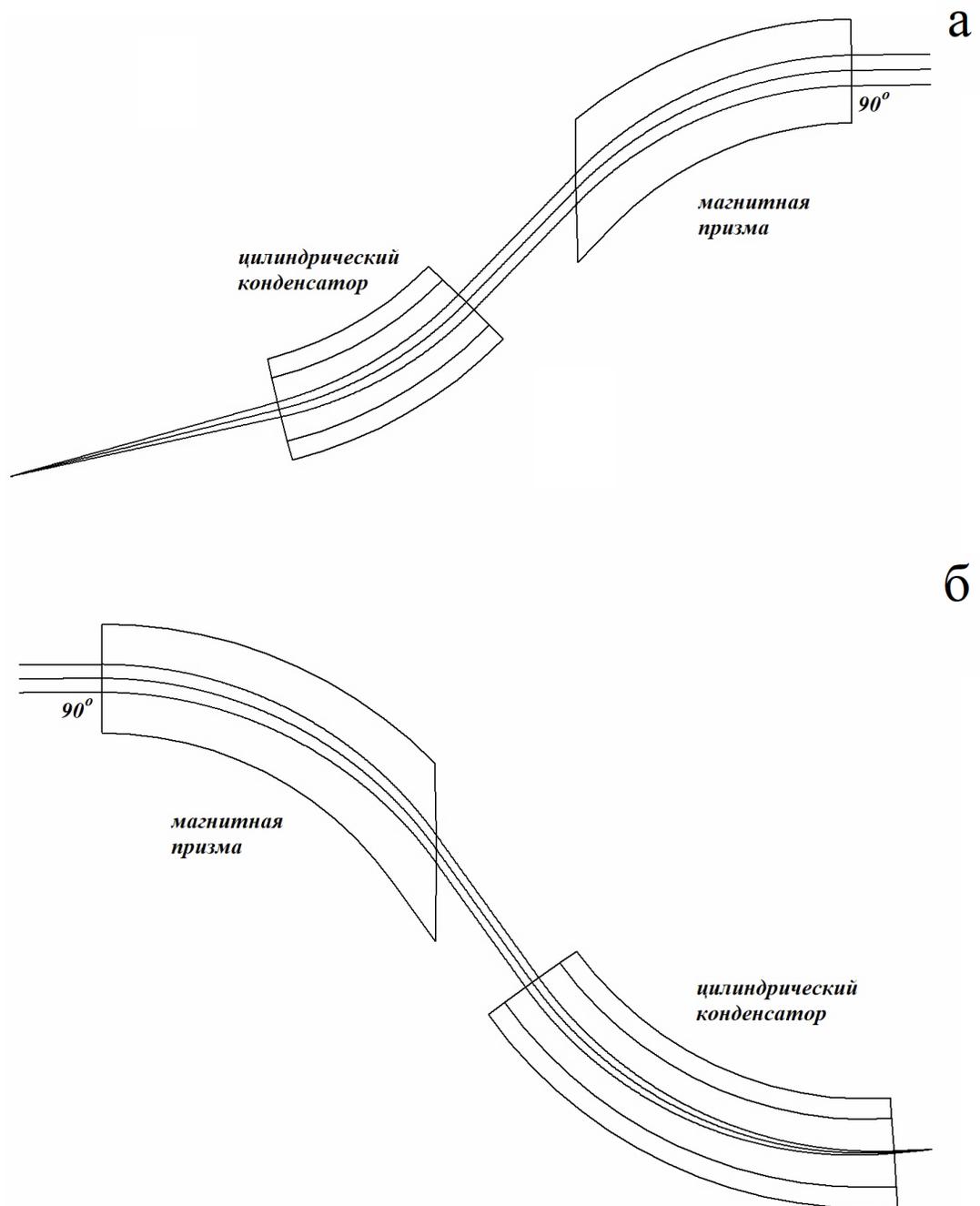


Рис. 3.2. Двухкаскадные варианты ионно-оптических систем с коррекцией аксиальной аберрации в ионно-оптических системах с двумерной призмой и цилиндрическим конденсатором, а) с угловой фокусировкой по энергии, б) с координатной фокусировкой по энергии.

Таким образом, применение данных ионно-оптических систем с одной стороны решает задачу *коррекции одной из наиболее существенных и трудно устранимых aberrаций статических масс-анализаторов*, а с другой стороны они могут быть использованы в качестве удобного *критерия корректности учёта влияния краевых полей магнитного элемента*. Для системы на рис.3.2а введём угловую величину

$$\alpha_1 = (\alpha, y\alpha) y_0^2 + (\alpha, y\beta) y_0 \beta_0 + (\alpha, \beta\beta) \beta_0^2 = 0$$

Тогда *критерий* корректности учёта влияния входного краевого поля магнитного элемента можно записать в следующем виде

$$\alpha_{1pac} \ll \frac{d_0}{(x, m)}$$

где α_{1pac} - расчётное значение величины α_1 , d_0 - ширина щели источника, (x, m) - дисперсия по массе масс-анализатора, включающего рассматриваемую систему или

$$\alpha_{1pac} \ll \frac{1}{R}$$

где R – разрешающая способность масс-анализатора, включающего рассматриваемую систему.

Аналогично для системы с рис.3.2б. введём величину

$$x_1 = (x, y\alpha) y_0^2 + (x, y\beta) y_0 \beta_0 + (x, \beta\beta) \beta_0^2 = 0$$

Тогда *критерий* корректности учёта влияния выходного краевого поля магнитного элемента можно записать в следующем виде

$$\frac{x_{1рас}}{d_0} \ll 1$$

где $x_{1рас}$ - расчётное значение величины x_1 или

$$\frac{x_{1рас}}{(x, m)} \ll \frac{1}{R}$$

Каждая из представленных на рис. 3.2 систем представляет собой ионно-оптический блок, характеризующийся отсутствием аксиальной аберрации в независимости от габаритов магнита. Из этих блоков могут быть построены различные малогабаритные ионно-оптические системы с заданными свойствами. Общий вид системы, состоящей из двух блоков и осуществляющей фокусировку по углу, показан на рис.3.3 В данном классе ионно-оптических систем обеспечивается фокусировка по углу и полное отсутствие координатных аксиальных аберраций 2-го порядка, а наличие свободных параметров даёт возможности для оптимизации системы для конкретных задач.

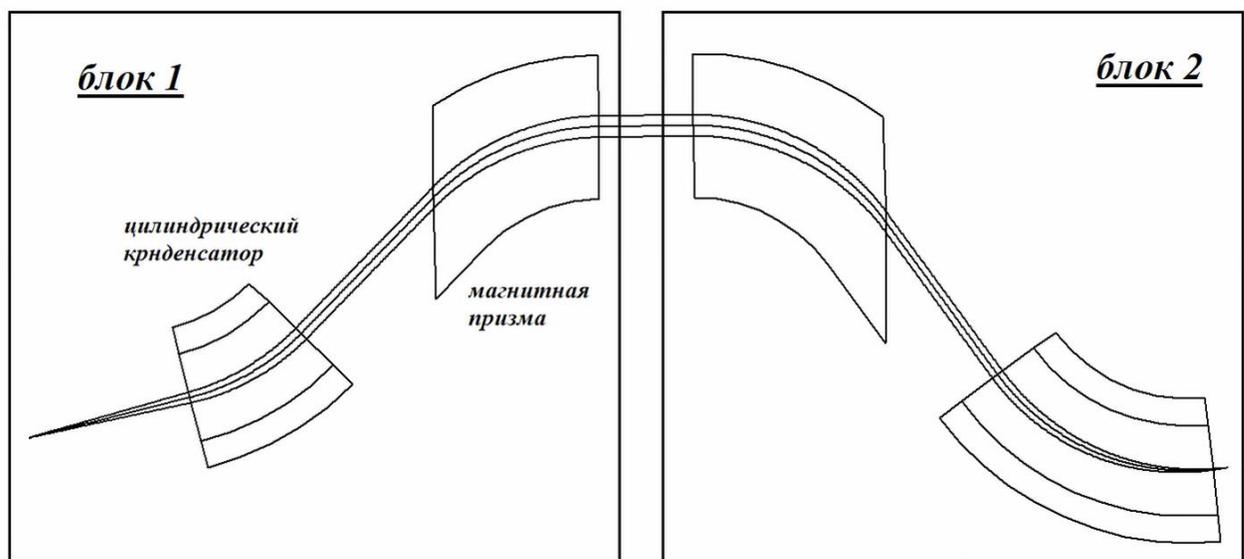


Рис.3.3. Класс ИОС с коррекцией аксиальной аберрации и фокусировкой по углу.

3.2. Пример масс-анализатора на основе призмённого магнита и двух цилиндрических конденсаторов.

Простейшим примером масс-анализатора указанного класса, является симметричная ИОС, включающая двумерное магнитное поле и 2 цилиндрических конденсатора. Установка в ионно-оптическую систему перед призмой электростатического конденсатора позволяет одновременно с основным каналом ввести дополнительный для синхронного и прецизионного детектирования двух мономассовых линий, что дает возможность вдвое увеличить производительность анализа. Вариант масс-анализатора с двумя каналами представлен на рис.3.4. Перпендикулярность оси второго канала к выходной границе призмы обеспечивает ахроматичность фокусировки ионов в данном канале без использования дополнительного конденсатора, при условии, что она достигается в основном канале. Для фокусировки ионов в щель приемника во втором канале установлена электростатическая линза. Для каждого из каналов выполняется условие двойной фокусировки по углу и энергии. Также для обоих каналов полностью отсутствуют аксиальные aberrации второго порядка.

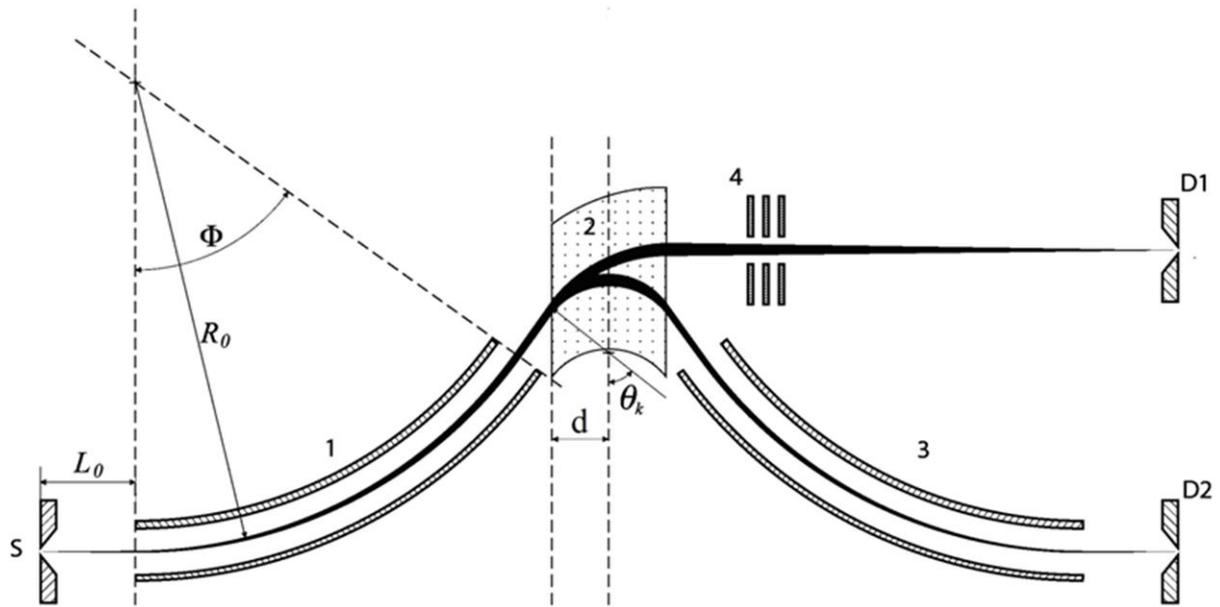


Рис.3.4. Симметричный двухканальный призмный масс-анализатор с компактной магнитной призмой с расположением источника и детектора «в линию» [88].

Угол поворота выбранной ионно-оптической оси второго канала, вследствие симметрии геометрии основного канала масс-анализатора, вдвое меньше, а радиус в поле призмы вдвое больше, чем соответствующие параметры оси основного канала. Это означает, что в двухканальном варианте будут синхронно детектироваться две линии масс-спектра, массовые числа которых различаются ровно в 4 раза. Преобразование угловой дисперсии ионного пучка по массам, образовавшейся при прохождении им магнитного поля призмы по данному каналу, в линейную дисперсию осуществляется линзой-проектором второго канала в ее фокальной плоскости. Поэтому величина коэффициента линейной дисперсии по массам во втором канале, будучи равной произведению фокусного расстояния линзы-проектора и коэффициента угловой дисперсии призмы, также как и в основном канале, не зависит от габаритов магнитной призмы.

Основные ионно-оптические характеристики магнитной призмы — ее угловое увеличение Γ , угловая дисперсия по массе D_m^θ и угловая дисперсия по энергии D_V^θ в симметричном варианте ИОС будут равны следующим значениям:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 1 \\ D_{V1}^\theta &= D_{m1}^\theta = m \frac{d\theta}{dm} = \operatorname{tg} \theta_k \end{aligned} \quad (\text{по первому каналу}), \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &= \cos \theta_k \\ D_{V2}^\theta &= D_{m2}^\theta = m \frac{d\theta}{dm} = \frac{1}{2} \sin \theta_k \end{aligned} \quad (\text{по второму каналу}). \quad (3.2)$$

Обозначения геометрических параметров в (3.1) и (3.2) соответствуют рис.3.4. Как видно из (3.1) и (3.2), удельная угловая дисперсия магнитной призмы по энергиям и массам во втором канале вдвое меньше, чем в первом:

$$\frac{D_{m2}^\theta}{\Gamma_2} = \frac{1}{2} \frac{D_{m1}^\theta}{\Gamma_1} = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \theta_k \quad (3.3)$$

Поэтому, учитывая, что угловой коэффициент конденсатора равен $\sin(\sqrt{2}\Phi)/\sqrt{2}$, условие ахроматичности масс-анализатора в обоих каналах, вытекающее из (3.1)–(3.3), приобретает вид

$$\operatorname{tg} \theta_k = \sqrt{2} \sin(\sqrt{2}\Phi) \quad (3.4)$$

Условие ахроматичности масс-анализатора в форме (3.4), связывая между собой лишь углы θ_k и Φ , не содержит линейных размерных величин. Поэтому, при выполнении соотношения (3.4), хроматическая дисперсия призмы будет скомпенсирована в обоих каналах при любых габаритах призмы и обоих конденсаторов.

Коэффициент K_{m1} линейной дисперсии ИОС по массам в фокальной плоскости второго конденсатора в направлении, перпендикулярном к его оптической оси, как уже указывалось, равен произведению фокусного расстояния f_γ этого конденсатора и коэффициента D_{m1}^θ угловой дисперсии призмы по основному каналу:

$$K_{m1} = f_\gamma D_{m1}^\theta \quad (3.5)$$

Поскольку оптическая сила цилиндрического конденсатора, как известно из теории, равна

$$\frac{1}{f_\gamma} = \frac{\sqrt{2} \sin(\sqrt{2}\Phi)}{R_0} \quad (3.6)$$

то, подставляя в (3.5) произведение $f_\gamma D_{m1}^\theta$, вычисленное с учетом (3.1), (3.4) и (3.6), получим:

$$K_{m1} \equiv R_0 \quad (3.7)$$

Во втором канале линейная дисперсии по массам в фокальной плоскости линзы-проектора будет пропорциональна коэффициенту K_{m2} , равному произведению фокусного расстояния проектора f_p и коэффициента D_{m2}^θ угловой дисперсии призмы при движении ионов по оси второго канала:

$$K_{m2} = f_p D_{m2}^\theta. \quad (3.8)$$

Поскольку коэффициент M_2 оптического увеличения ширины выходной щели источника ионов в указанной фокальной плоскости также пропорционален f_p , то величина отношения K_{m2}/M_2 , называемая приведенной дисперсией по

массам, не зависит от конструкции и оптической силы проектора во втором канале масс-анализатора. Нетрудно увидеть, что эта величина, в условиях ахроматичной фокусировки (3.4), вдвое меньше, чем аналогичная величина, рассчитанная для основного канала.

Условие ахроматичности фокусировки мономассовых ионных компонент в обоих каналах (3.4) требует выполнения жесткой связи между значениями углов θ_k и Φ . Представленный на рис. 3.4 вариант ИОС соответствует частному случаю такой связи, когда указанные углы совпадают. Данный частный случай характеризуется расположением источника и детектора «в линию», когда оси выходной щели источника и приемной щели детектора лежат на одной прямой, а ось второго канала ей параллельна, что представляет определенные конструктивные удобства. Численное решение уравнения (3.4) при равных величинах θ_k и Φ дает значение $\Phi = \theta_k \approx 54^\circ$.

Как известно из теории краевых магнитных полей, при наклонном входе ионного пучка в призму (под углом θ_k в нашем случае), искривление силовых линий магнитного поля в приграничной области обуславливает фокусирующее действие в вертикальном направлении на ионы, движущиеся вне медианной плоскости призмы. Данный эффект аналогичен действию оптической линзы с фокусным расстоянием f_r , пропорциональным радиусу r_m поворота оптической оси в магнитной призме и связанным с углом наклона θ_k соотношением:

$$f_r = \frac{r_m}{\operatorname{tg} \theta_k} \quad (3.9)$$

Теоретический анализ показывает, что обеспечение данной фокусировки потребует жесткой связи между габаритами обоих конденсаторов и призмы, а значит, обусловит зависимость разрешающей способности масс-спектрометра

от габаритов магнитной призмы и существенно ограничит возможности минимизации габаритов последней. Однако небольшой модификацией магнитной призмы можно добиться снижения габаритов ИОС при обеспечении вертикальной фокусировки ионов. Для этого магнитный элемент данной ИОС составим из двух малогабаритных призм с однородным полем, разделённых бесполевым промежутком (рис. 3.5). Очевидно, условия двойной фокусировки и коррекции аксиальной абберации при такой модификации магнитного элемента сохранятся. Варьируя расстояние между магнитными призмами, можно добиться выполнения дополнительно и условия вертикальной фокусировки пучка ионов. Важно отметить, что применение данного способа не приведет к увеличению суммарного веса элементов ИОС, а увеличение ее общего габарита будет незначительно.

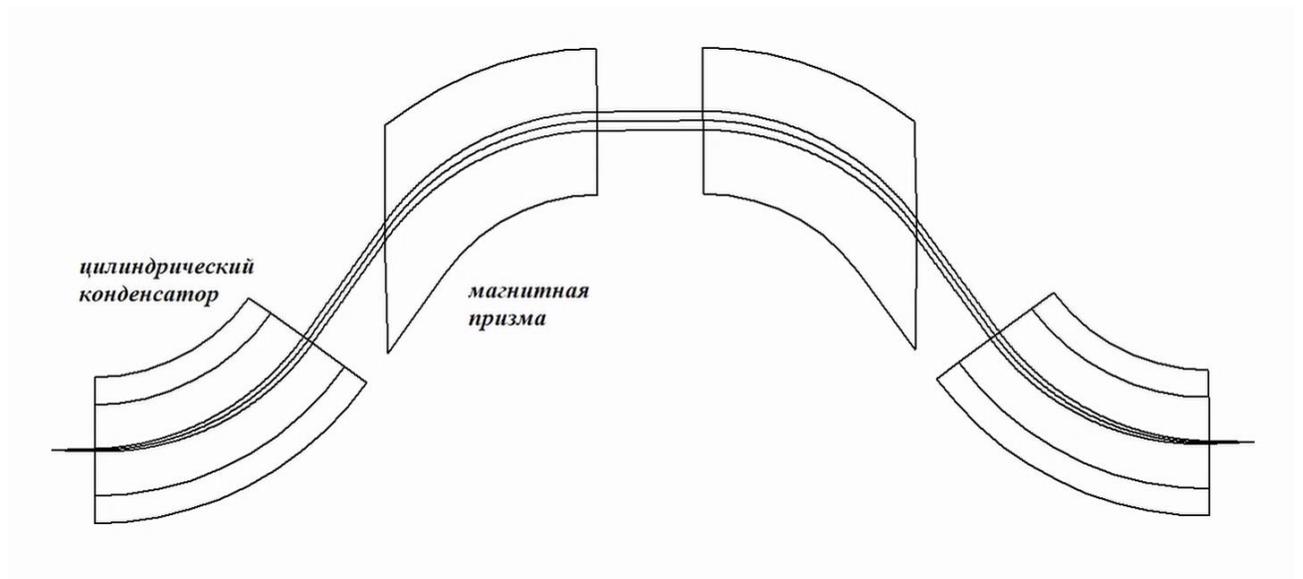


Рис.3.5. Симметричная ИОС с фокусировкой по двум углам и энергии и коррекцией аксиальной абберации.

3.3. Коррекция сферической аберрации 2-го порядка ($x, \alpha\alpha$) в условиях двойной фокусировки по углу и энергии.

В условиях двойной фокусировки по углу и энергии и коррекции аксиальной аберрации пропускание масс-анализатора описанного типа ограничивает сферическая аберрация 2-го порядка ($x, \alpha\alpha$), источником которой является аберрация ($\alpha, \alpha\alpha$) цилиндрического конденсатора. Более того, наличие большой сферической аберрации делает невозможным создание масс-анализатора с высоким разрешением и разумной чувствительностью.

В работе ⁸⁹ показан способ коррекции указанной аберрации применительно к однокаскадным энергоанализаторам с цилиндрическими электродами путем смещения его нулевой эквипотенциали. Однако прямая попытка его применения к системам с двойной фокусировкой с расположением оси источника и детектора “в линию” привела к тому, что достигаемая этим коррекция сферической аберрации второго порядка сопровождалась нарушением фокусировки ионов по энергии. Таким образом, задача обнуления данного абберационного коэффициента в условиях фокусировки по углу и энергии потребовала разработки специального алгоритма решения, направленного на поиск угла поворота оптической оси конденсаторов и напряжений на их обкладках, при которых достигается равенство нулю коэффициента ($\alpha, \alpha\alpha$) при сохранении фокусировки по энергии. Итерационный поиск данных параметров проводился с использованием программы SIMION. В качестве первого приближения угла конденсатора брался угол $\sim 54^0$, который обеспечивает фокусировку по энергии в ИОС с нулевой эквипотенциалью на оптической оси конденсаторов при симметричных потенциалах на электродах конденсаторов. Далее для конденсатора с указанным значением угла вычислялись значения потенциалов на электродах, при которых осуществлялась

корректировка сферической аберрации. Затем при найденных потенциалах подбирается угол конденсатора таким образом, чтобы величина коэффициента (α, ε) конденсатора была равна тангенсу угла входа в магнитную призму. Данная процедура повторялась до достижения необходимой точности нахождения параметров ИОС.

Описанный итерационный алгоритм позволяет найти параметры ионно-оптической системы, при которых обеспечивается фокусировка второго порядка по углу и первого порядка по энергии. Недостатком такого метода коррекции сферической аберрации является то, что одним из параметров оптимизации является геометрический параметр – угол цилиндрического конденсатора. Таким образом, если для решения поставленной задачи требуется достаточно высокая разрешающая способность, а, следовательно, и высокое качество фокусировки, то решение таких задач требует высокой точности задания геометрических параметров конденсатора. Поэтому на практике точную настройку системы удобнее осуществлять электростатическими потенциалами на электродах конденсаторов. Особенно это важно, когда необходимо произвести одновременно коррекцию сразу нескольких аберрационных коэффициентов.

На рис.3.6 показан один из вариантов решения этой задачи - электрическая система коррекции сферической аберрации в условиях двойной фокусировки по углу и энергии. Данная система включает цилиндрический конденсатор с некоторым ненулевым потенциалом на осевой траектории и две двумерные электростатические линзы. Положение линз было выбрано специальным образом, чтобы обеспечить последовательную коррекцию всех трёх коэффициентов.

Электростатическая система настройки для коррекции сферической aberrации в условиях двойной фокусировки по углу и энергии.

Электростатическая система включает 2 линзы, расположенные до и после каждого из конденсаторов. Линзы оказывают слабое фокусирующее действие и не оказывают сильного воздействия на траектории частиц. Такой выбор положения линз характеризуется следующими особенностями:

- линза 1 располагается до диспергирующего по энергии элемента и соответственно оказывает влияние только на фокусировку по углу
- линза 2 располагается после диспергирующего по энергии элемента и соответственно может оказывать влияние на фокусировку по энергии
- обе линзы являются элементами с прямолинейной оптической осью и сами по себе не являются источниками сферической aberrации 2-го порядка.

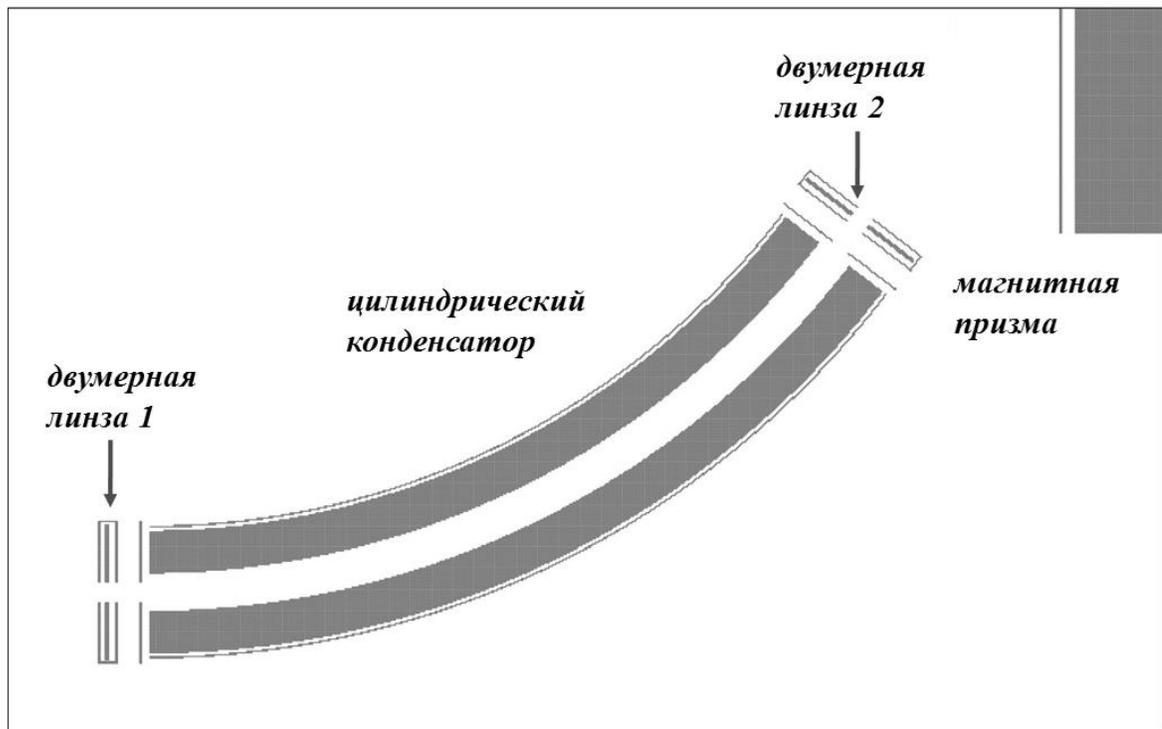


Рис.3.6. Электрическая система коррекции сферической aberrации $(x, \alpha) \cdot \alpha^2$ в условиях двойной фокусировки (по углу и энергии).

Таким образом, для призмного масс-анализатора, может быть предложен следующий алгоритм коррекции сферической aberrации в условиях сохранения двойной фокусировки по углу и энергии:

- 1) по итерационному алгоритму, описанному выше, находится грубое приближение угла конденсатора
- 2) в качестве угла конденсатора берётся угол немного меньший найденного значения с таким расчётом, чтобы электростатический каскад обладал немного избыточной дисперсией по энергии. Связано это с тем, что электростатическая линза может оказывать только фокусирующее действие и, будучи расположенной после диспергирующего по энергии элемента, может только уменьшить его угловую дисперсию по энергии
- 3) потенциалы на обкладках конденсатора подбираются таким образом, чтобы в фокальной плоскости масс-анализатора отсутствовала сферическая aberrация 2-го порядка

$$(x, \alpha\alpha) = 0$$

- 4) потенциал на линзе 2 подбирается таким, чтобы выполнялось условие фокусировки по энергии в фокальной плоскости. Так как электростатическая линза обладает прямолинейной оптической осью, для неё отсутствует сферическая aberrация второго порядка и соответственно её наличие не нарушает условия пункта 3

$$(x, \alpha\alpha) = 0$$

$$(x, \varepsilon) = 0$$

- 5) потенциал на линзе 1 подбирается таким, чтобы выполнялось условие фокусировки по углу в фокальной плоскости. Так как линза 1 располагается до электростатического конденсатора её наличие не нарушает условия пунктов 3 и 4

$$(x, \alpha\alpha) = 0$$

$$(x, \varepsilon) = 0$$

$$(x, \alpha) = 0$$

Далее приведены результаты применения предложенного алгоритма при расчёте в программе SIMION. На рис.3.7 показаны результаты коррекции сферической aberrации $(x, \alpha\alpha) \cdot \alpha^2$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в программе SIMION 8. Видно, что график зависимости aberrационного уширения от горизонтального угла симметричен относительно начала координат, что говорит об отсутствии сферической aberrации 2-го порядка. В широком диапазоне горизонтальных углов, aberrационное уширение, определяемое сферической aberrацией 3-го порядка цилиндрического конденсатора, не превышает 3 мкм.

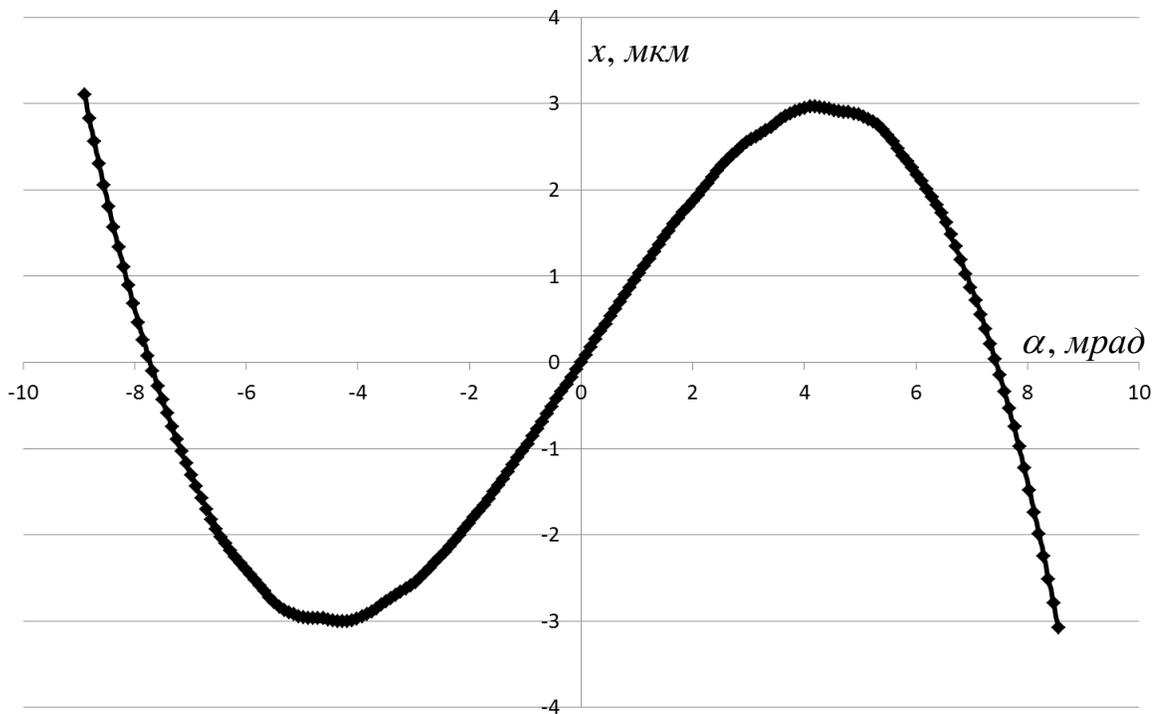


Рис.3.7 Коррекция сферической aberrации $(x, \alpha\alpha) \cdot \alpha^2$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в программе SIMION 8.

На рис.3.8 показаны результаты коррекции хроматической дисперсии $\Delta\varepsilon$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в условиях коррекции сферической aberrации в программе SIMION 8. Абберационное уширение, связанное с хроматической aberrацией 2-го порядка в этом случае ничтожно мало, и не превышает долей *мкм*.

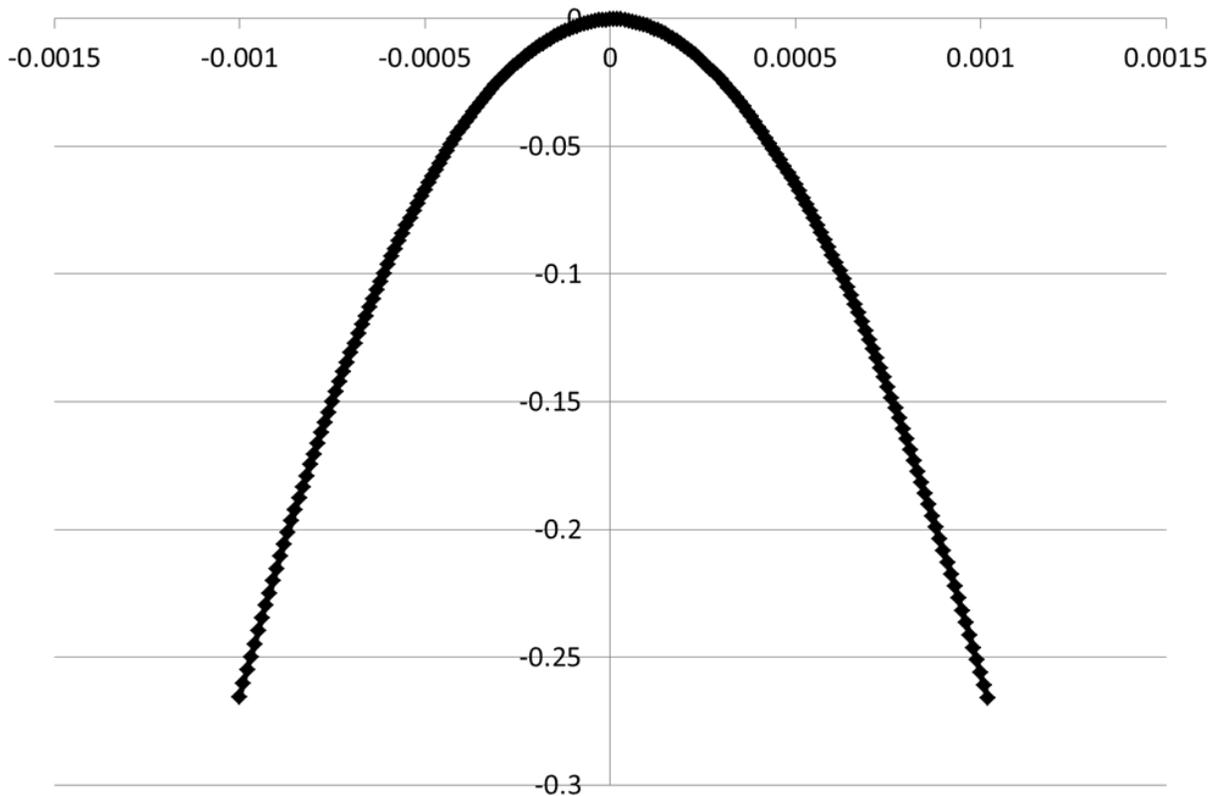


Рис.3.8. Коррекция хроматической дисперсии $(x, \varepsilon) \cdot \varepsilon$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в программе SIMION 8.

На рис.3.9 показаны результаты расчёта аксиальной aberrации $(x, y) \cdot y^2$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в условиях коррекции сферической aberrации и хроматической дисперсии в SIMION 8. Как уже было отмечено ранее, аксиальные aberrации 2-го порядка в рассматриваемой системе отсутствуют. Как видно из рисунка основной вклад в

абберационное уширение вносит коэффициент 4-го порядка, причём он сильно зависит от габаритов магнитной призмы. Проведённый расчёт позволил определить границы возможного уменьшения линейных размеров магнита, в частности при ширине магнитной призмы 100 мм, абберационное уширение, связанное с членами 4-го порядка, не превышает 1 мкм.

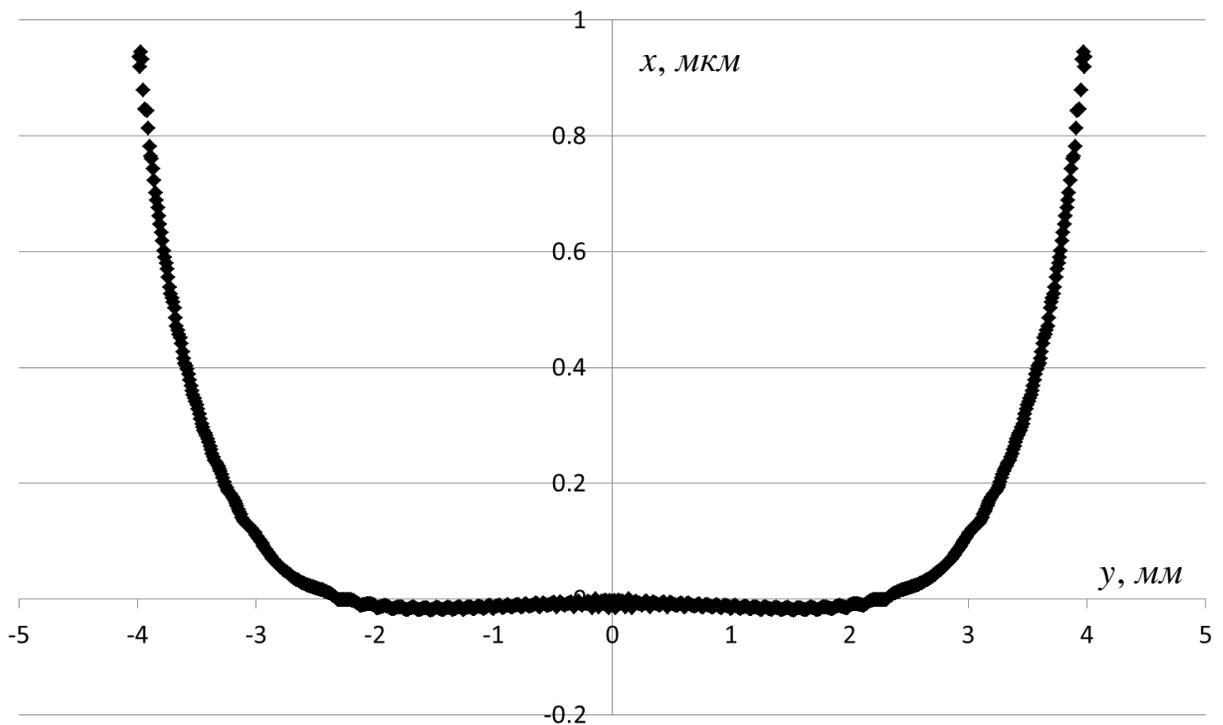


Рис.3.9. Аксиальная абберация $(x, y) \cdot y^2$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в условиях коррекции сферической абберации и хроматической дисперсии в SIMION 8.

На рис.3.10 показаны результаты расчёта аксиальной абберации $(x, \beta\beta) \cdot \beta^2$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в условиях коррекции сферической абберации и хроматической дисперсии в SIMION 8. Из рисунка видно, что абберационные члены 4-го

порядка в широком диапазоне вертикальных углов, вносят вклад в уширение масс-спектрального пика не более 0.2 мкм.

Таким образом, в рассматриваемой системе, аксептанс в вертикальной плоскости ограничивается в основном не абберационным уширением пика, а межполюсным зазором магнита.

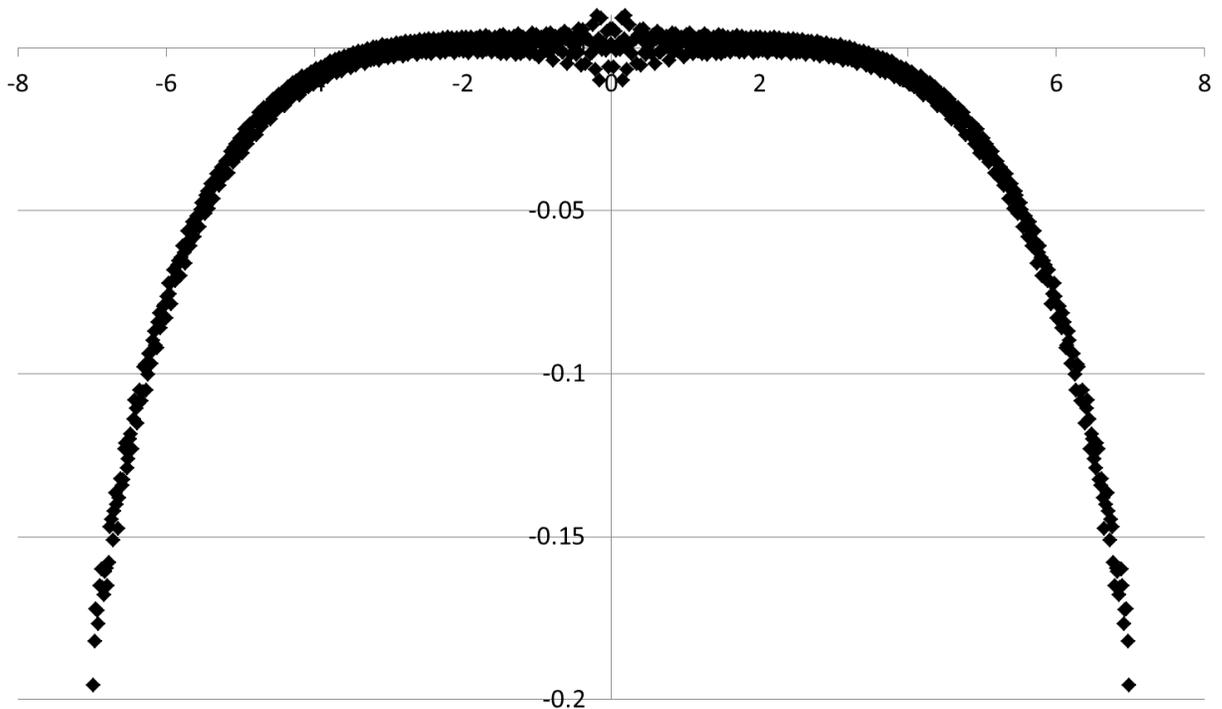


Рис.3.10 Аксиальная абберация $(x, \beta\beta) \cdot \beta^2$ в симметричном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой в условиях коррекции сферической абберации и хроматической дисперсии в SIMION 8.

Далее была построена форма масс-спектрального пика для следующего эммитанса источника ионов (рис. 3.11):

- угол расхождения в горизонтальной плоскости $\pm 0.2^\circ$
- угол расхождения в вертикальной плоскости $\pm 0.3^\circ$
- высота выходной щели источника 6 мм
- ширина выходной щели источника 2 мкм

В результате проведённого расчёта была получена разрешающая способность $\sim 103\ 000$ на уровне 0.1% высоты пика, $\sim 152\ 000$ на уровне 10% высоты пика и $\sim 189\ 000$ на уровне 50% высоты пика. Таким образом, рассматриваемая ИОС при высоком акцептансе в горизонтальной и вертикальной плоскости имеет разрешающую способность не хуже, чем у крупногабаритных аналогов.

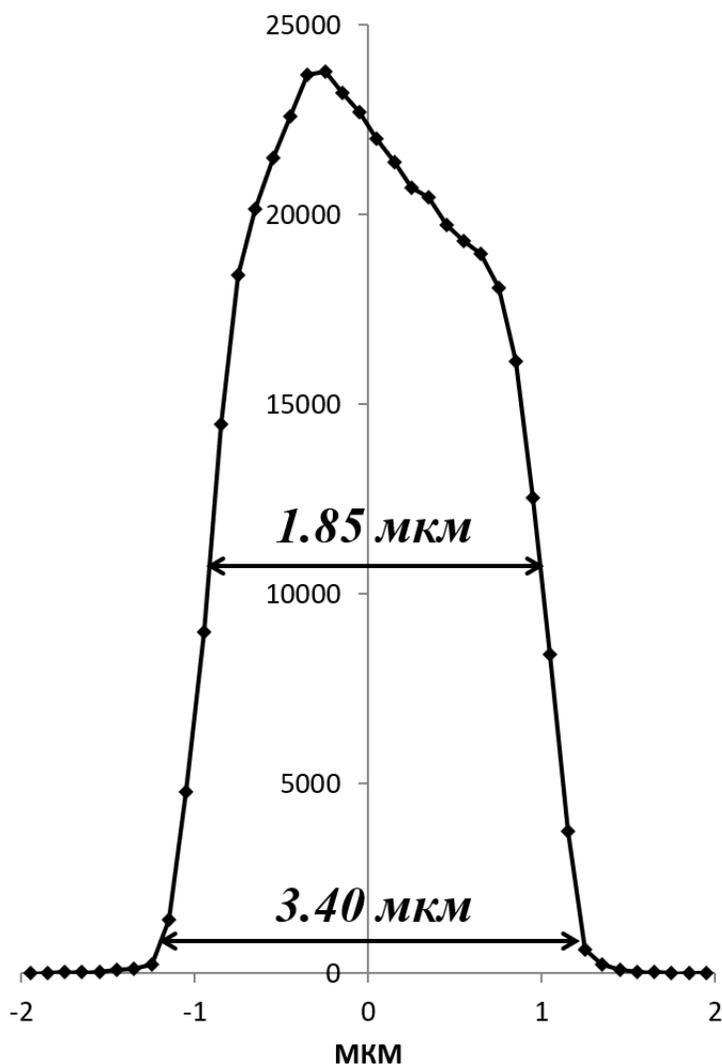


Рис. 3.11. Результаты расчёта формы масс-спектрального пика в симметричном малогабаритном 3-х каскадном СМА с двумерной магнитной призмой.

В таблице 1 приведено сравнение призмного масс-анализатора и секторного масс-анализатора МХ-1310, на котором экспериментально была получена разрешающая способность $\sim 100\,000$. Из таблицы видно, что при сравнимой линейной дисперсии, призмный масс-анализатор имеет существенно меньшие габариты и вес, в частности протяжённость ионной траектории в призмном масс-анализаторе меньше более чем в 2 раза, а радиус ионной траектории в магните более чем в 5 раз.

Таблица 1. Сравнение призмного и секторного масс-анализатора МХ-1310.

Параметры:	МХ-1310	Призмный
Протяжённость ионной траектории	2119.5 мм	960 мм
Радиус отклонения в конденсаторе	376,5 мм	350 мм
Угол отклонения в конденсаторе	$68^{\circ} 17'$	53.5°
Радиус ионной траектории в магните	304 мм	60 мм
Линейная дисперсия	304 мм	350 мм
Удельная дисперсия	143 мм/м	359 мм/м
Тип фокусировки	Двойная	Двойная

3.4. Выводы главы 3.

Рассмотрен класс малогабаритных ионно-оптических систем на основе двумерных магнитных полей и цилиндрических конденсаторов в условиях угловой и координатной фокусировки ионов по энергетическому разбросу.

Рассмотренные системы характеризуются отсутствием аксиальных аберраций 2-го порядка, что в значительной степени решает задачу повышения пропускания в вертикальной плоскости и разрешающей способности данных систем.

Сочетание двух цилиндрических конденсаторов и компактной двумерной магнитной призмы открывает перспективные возможности создания высокопрецизионных мобильных малогабаритных статических масс-спектрометров со значениями разрешающей способности и чувствительности не хуже, чем у крупногабаритных аналогов. Благодаря независимости важнейших аналитических характеристик указанных масс-анализаторов от габаритов магнитной призмы, достоинства традиционных статических секторным масс-анализаторов сохраняются при существенно меньших габарите и весе диспергирующего магнита.

Рассмотрен вопрос коррекции сферической аберрации 2-го порядка в ионно-оптических системах с двойной фокусировкой по углу и энергии.

Результаты численного моделирования масс-спектрального пика для примера ионно-оптической системы с полной коррекцией аксиальной аберрации 2-го порядка показали, что для данной системы предельная расчётная разрешающая способность при ширине выходной щели источника 2 мкм и вертикальном акцептансе около 60 мм*град составляет величину порядка 150 000 на 10% уровне высоты пика, что не уступает соответствующему параметру крупногабаритных масс-спектрометров.

Глава 4. Оптимизация вертикального аксептанса статического масс-анализатора

Как уже было отмечено, аксиальная абберрация ионно-оптической системы статического масс-анализатора является одним из главных факторов, ограничивающих пропускание и чувствительность статических масс-анализаторов вследствие необходимости для достижения требуемой масс-спектральной разрешающей способности значительно уменьшать вертикальную составляющую эмиттанса ионного пучка.

В предыдущих главах были описаны способы полной коррекции аксиальной абберрации 2-го порядка, связанные с использованием пространственной симметрии магнитного поля и позволяющие создавать компактные ионно-оптические системы с высоким пропусканием в вертикальной плоскости. В данной будет рассмотрен класс ионно-оптических систем, для которых в силу тех или иных причин невозможна полная коррекция аксиальной абберрации 2-го порядка.

Вклад аксиальной абберрации в уширение разрешаемых линий масс-спектра математически представляется в виде суммы мультипликативных слагаемых, в приближении второго порядка зависящих только от *вертикальных* составляющих ионного эмиттанса, и поэтому ее величина в значительной мере зависит от того, как организована транспортировка ионов в масс-анализаторе. В этом ее принципиальное отличие от радиальных абберраций, которые обусловлены горизонтальной составляющей эмиттанса. Тем не менее, на практике для уменьшения аксиальной абберраций обычно используют тот же способ, как и для уменьшения радиальных абберраций - вводят вертикальную апертуру и уменьшают вертикальные размеры щелей источника и детектора.

Такой способ сопряжен с неоправданной потерей значительной части информативных ионов анализируемого вещества, не вносящей вклада в абберационное уширение ионного пучка. Ионно-оптический анализ показывает, что более эффективным способом снижения аксиальной абберации является согласование фазового контура, соответствующего приемлемому уровню аксиальной абберации, фазовому контуру вертикального аксептанса масс-анализатора. Несмотря на наглядность и физическую прозрачность самой идеи согласования эмиттансов пучков заряженных частиц с аксептансами различных корпускулярно-оптических устройств, конструктивные и удобные в реализации алгоритмы расчёта и оптимизации систем транспортировки до настоящего времени фактически не предложены.

4.1. Методика оптимизации вертикального аксептанса.

В силу наличия у масс-анализатора плоскости симметрии, аддитивный вклад аксиальной абберации при учете ее составляющих не выше второй степени (приближение второго порядка) описывается следующим трехчленом:

$$X(b, y) = (x, bb)b^2 + (x, yb)yb + (x, yy)y^2 \quad (4.1)$$

где (x, bb) , (x, yb) и (x, yy) — абберационные коэффициенты, выраженные в миллиметрах, отнесенных к размерностям соответствующих степеней переменных b и y — переменных, представляющих вертикальный эмиттанс ионного пучка в плоскости выходной щели источника в момент вылета ионов из источника. Поэтому величину аксиальной абберации S_a можно определить как разность между максимальным и минимальным значениями функции $X(b, y)$ на множестве значений переменных b и y , соответствующих ионам, способным пройти на коллектор детектора.

Для удобства вместо угла b , введем в (4.1) переменную β , которую будем измерять в тех же единицах (mm), что и координату y :

$$\beta \text{ [mm]} = b \text{ [rad]} \cdot 10^{-3} \text{ [mm/rad]} \quad (4.2)$$

При этом, ввиду сравнимости по величине аксиальной аберрации S_a и ширины выходной щели источника, которую, ввиду ее малости, измеряют обычно в микронах (μm), первую будем измерять в микронах, введя в (4.1) соответствующий пересчет. Таким образом, в переменных β и y правая часть (4.1) преобразуется в следующий квадратный трехчлен:

$$Q(\beta, y) = X_{\beta\beta}\beta^2 + 2X_{\beta y}\beta y + X_{yy}y^2 \quad (4.3)$$

с коэффициентами $X_{\beta\beta}$, $X_{\beta y}$ и X_{yy} , имеющими размерность [$\mu\text{m}/\text{m}^2$] и связанными с коэффициентами правой части (4.1) равенствами:

$$\begin{aligned} X_{\beta\beta} &= (x, bb) \cdot 10^{-3} \\ X_{\beta y} &= (x, by) / 2 \\ X_{yy} &= (x, yy) \cdot 10^3 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Для определенности примем, что коэффициент $X_{\beta\beta}$ положителен. В противном случае, всегда можно изменить знаки всех коэффициентов квадратичного трехчлена в (4.3) на противоположные. Обозначим через D дискриминант данного трехчлена:

$$D = X_{\beta\beta}X_{yy} - X_{\beta y}^2 \quad (4.5)$$

Очевидно, при положительном значении D функция $Q(\beta, y)$ при любых значениях переменных β и y будет положительной и выпуклой. Так как

данный случай с точки зрения минимальности аксиальной aberrации предпочтительнее случая отрицательных значений D , когда функция $Q(\beta, y)$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения, будем рассматривать в дальнейшем только случай $D > 0$ (тем более что на практике этот случай, как правило, и реализуется). С целью полноты теоретического исследования аксиальной aberrации, случай $D < 0$ может быть исследован аналогичным образом. При положительных значениях D линии уровня $Q(\beta, y) = S_a$ на координатной плоскости (β, y) будут представлять собой соосные эллипсы, главные оси которых при $X_{\beta y} \neq 0$ повернуты относительно координатных осей y и β на угол Θ (рис. 4.1). Тангенс угла Θ определяется коэффициентами квадратичной формы (4.3) равенством:

$$\operatorname{tg}(2\Theta) = 2X_{\beta y} / (X_{yy} - X_{\beta\beta}) \quad (4.6)$$

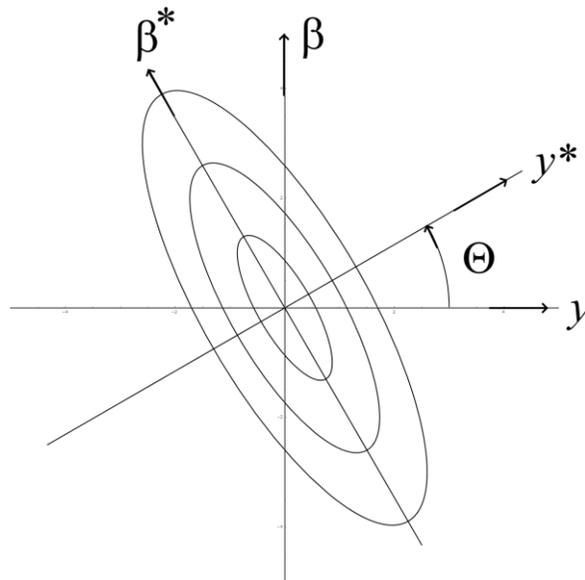


Рис. 4.1. Линии уровня аксиальной aberrации на фазовой плоскости (y, β) в случае $D > 0$; (y^*, β^*) - канонические переменные, связанные с параметрами (y, β) уравнениями (4.7).

Очевидно, в повернутой на угол Θ системе координат (y^*, β^*) , определяемой равенствами

$$\begin{aligned} y^* &= y \cos \Theta - \beta \sin \Theta \\ \beta^* &= \beta \cos \Theta + y \sin \Theta \end{aligned} \quad (4.7)$$

уравнения эллипсов запишутся в канонической форме:

$$\left(\frac{y^*}{y_0^*} \right)^2 + \left(\frac{\beta^*}{\beta_0^*} \right)^2 = 1 \quad (4.8)$$

где y_0^* и β_0^* - главные полуоси эллипсов, определяемые формулами

$$\begin{aligned} y_0^* &= \sqrt{S_a / X_{yy}^*} \\ \beta_0^* &= \sqrt{S_a / X_{\beta\beta}^*} \end{aligned} \quad (4.9)$$

в которых коэффициенты X_{yy}^* и $X_{\beta\beta}^*$ связаны с коэффициентами квадратичного трехчлена (4.3.) равенствами:

$$X_{yy}^* = \frac{1}{2} \left[(X_{yy} + X_{\beta\beta}) + (X_{yy} - X_{\beta\beta}) \cos 2\Theta - X_{\beta y} \sin 2\Theta \right], \quad (4.10)$$

$$X_{\beta\beta}^* = \frac{1}{2} \left[(X_{yy} + X_{\beta\beta}) - (X_{yy} - X_{\beta\beta}) \cos 2\Theta - X_{\beta y} \sin 2\Theta \right]. \quad (4.11)$$

Учитывая (4.6.), и вводя обозначения:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{1}{2} (X_{yy} + X_{\beta\beta}) \\ \Omega &= \frac{1}{2} (X_{yy} - X_{\beta\beta}) \end{aligned} \quad (4.12)$$

равенства (4.10.), (4.11.) можно переписать в компактном виде:

$$X_{yy}^* = \Gamma + \text{sign}(\Omega)\sqrt{\Gamma^2 - D}, \quad (4.13)$$

$$X_{\beta\beta}^* = \Gamma - \text{sign}(\Omega)\sqrt{\Gamma^2 - D}. \quad (4.14)$$

Оптимизация вертикального аксептанса

Известно, что любая щелевая диафрагма, установленная на пути следования ионов, в фазовых координатах (y, β) будет отображаться в виде наклонной полосы (рис. 4.2), угол наклона которой зависит от местоположения диафрагмы, а ее ширина пропорциональна вертикальному размеру щелевого отверстия.

В соответствии с этим, совокупность N щелевых диафрагм с центром на ионно-оптической оси масс-анализатора, расставленных вдоль указанной оси и суммарно коллимирующих ионный пучок в вертикальном направлении, будет отображать на фазовой плоскости (y, β) контур аксептанса в виде $2N$ -угольника. В связи с этим, задача достижения максимального пропускания масс-анализатора при сохранении уровня $S_a = S$ для величины аксиальной aberrации сводится к расстановке коллимирующих диафрагм с соответствующими размерами щелей в промежутках между полевыми элементами ИОС таким образом, чтоб им соответствовал многоугольник на фазовой плоскости (y, β) , наилучшим образом аппроксимирующий эллипс

$$X_{\beta\beta}\beta^2 + 2X_{\beta y}\beta y + X_{yy}y^2 = S. \quad (4.15)$$

Условие прохождения иона с начальными параметрами (y, β) через диафрагму с номером i с высотой щели $2h_i$ ($1 \leq i \leq N$) можно записать в виде неравенства:

$$|e_i \beta + f_i y| \leq h_i, \quad (4.16)$$

где коэффициенты e_i и f_i определяются местоположением i -й диафрагмы.

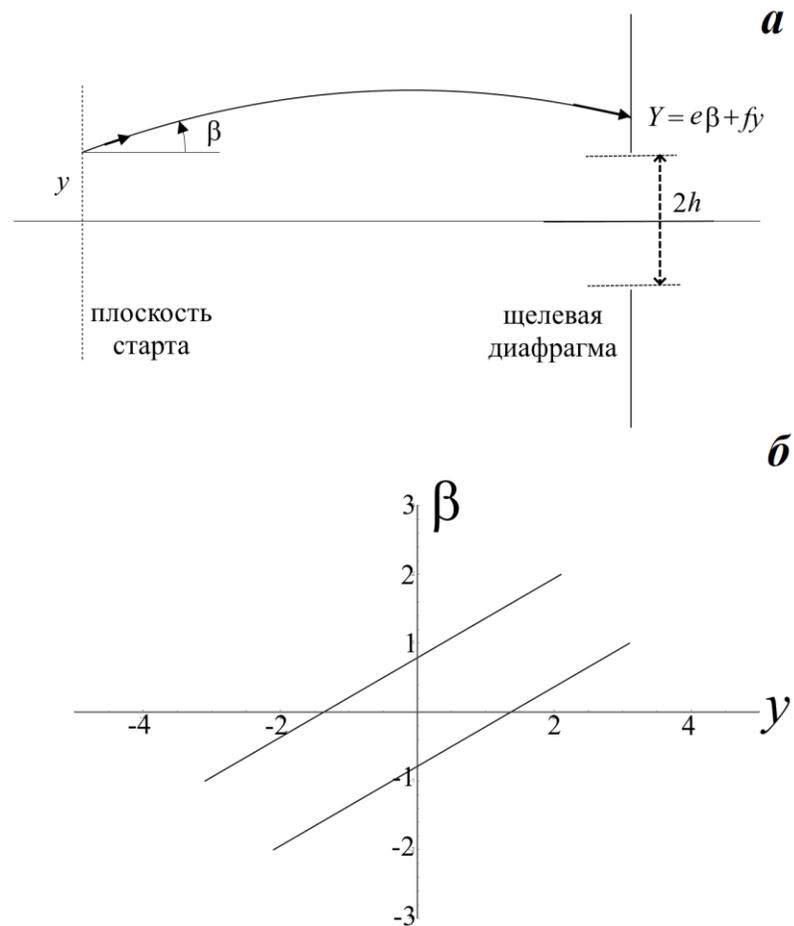


Рис. 4.2. Фазовый портрет щелевой диафрагмы. Начальные данные (y, β) ионов, способных пройти в щелевое отверстие диафрагмы (рис. 4.2а) расположены на фазовой плоскости (y, β) внутри изображенной полосы (рис. 4.2б).

Подберем величину h_i таким образом, чтобы полоса на фазовой плоскости (y, β) , соответствующая неравенству (4.16), касалась эллипса (4.15) (рис. 4.3). Обозначая точки касания эллипса через (y_i, β_i) , несложными вычислениями найдем:

$$\beta_i = \pm (e_i X_{yy} - f_i X_{\beta y}) / Q_i, \quad (4.17)$$

$$y_i = \pm (f_i X_{yy} - e_i X_{\beta y}) / Q_i, \quad (4.18)$$

$$h_i = \sqrt{SQ_i / D} \quad (4.19)$$

где

$$Q_i = Q(f_i, -e_i). \quad (4.20)$$

В согласии с (4.7), уравнения границ соответствующих полос в фазовых переменных (y, β) будут иметь вид:

$$\begin{aligned} y \cos \Theta - \beta \sin \Theta &= \pm y_0^* \\ \beta \cos \Theta + y \sin \Theta &= \pm \beta_0^* \end{aligned} \quad (4.21)$$

где y_0^* и β_0^* определяются формулами (4.9). Найдем, каким значениям параметров e_i , f_i и h_i соответствуют эти две взаимно ортогональные полосы. Обозначим совокупности указанных параметров как (e_1^*, f_1^*, h_1^*) и (e_2^*, f_2^*, h_2^*) . Из требования параллельности данных двух полос соответствующим осям эллипса из (4.21) вытекают следующие связи:

$$\begin{aligned} e_1^* / f_1^* &= -ctg \Theta \\ e_2^* / f_2^* &= tg \Theta \end{aligned} \quad (4.22)$$

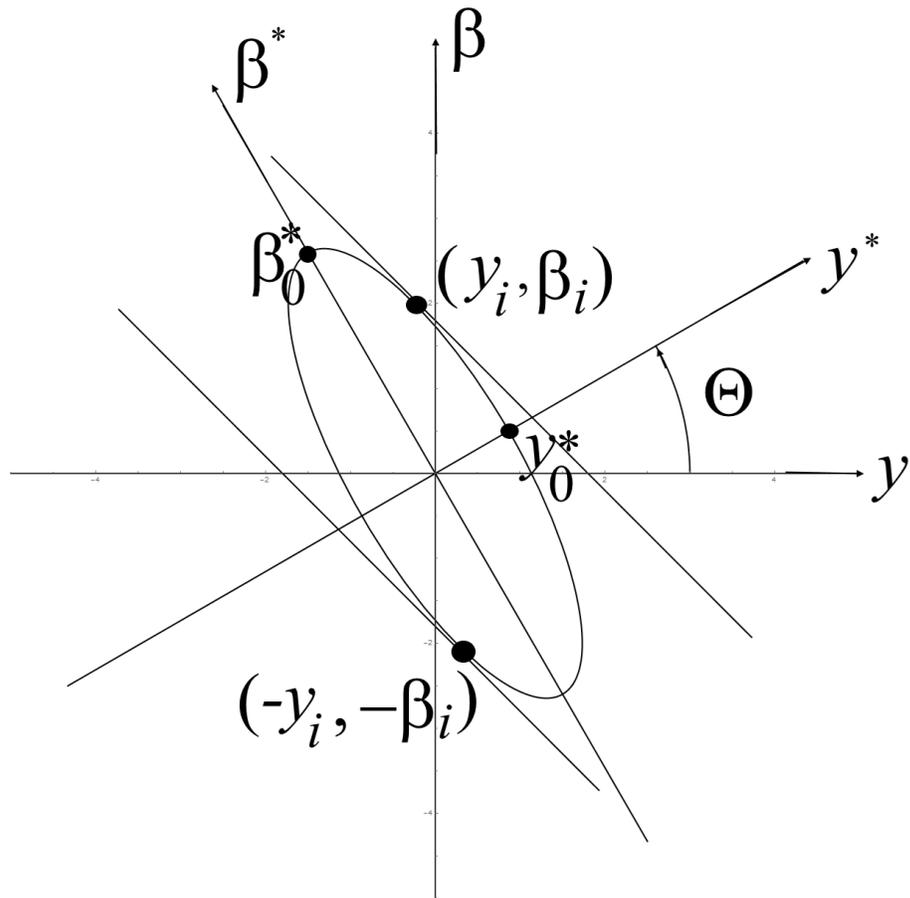


Рис. 4.3. К расчету положений и вертикальных размеров отверстия щелевых диафрагм, образующих оптимальный аксептанс для заданного уровня аксиальной aberrации.

Найдем параметры диафрагм, которые бы соответствовали фазовым полосам, касающимся aberrационного эллипса (4.15) параллельно его осям (рис. 4.4).

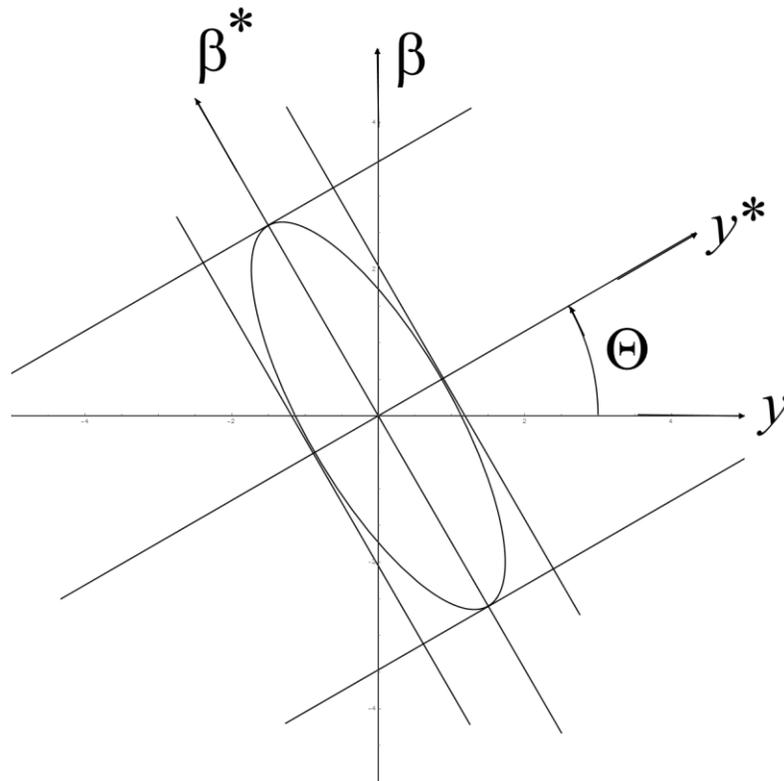


Рис. 4.4. К расчету положения и вертикального размера отверстий для двух основных щелевых диафрагм.

Кроме того, из (4.21) следует, что

$$\begin{aligned} h_1^* &= y_0^* \\ h_2^* &= \beta_0^* \end{aligned} \quad (4.23)$$

Поэтому на основании (4.9) будут справедливы равенства:

$$\begin{aligned} h_1^* &= \sqrt{S/X_{yy}^*} \\ h_2^* &= \sqrt{S/X_{\beta\beta}^*} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Приравнивая правые части (4.19) и (4.24) и учитывая, что произведение знаменателей подкоренных дробей в (4.24) равно D (см. равенства (4.13), (14)), приходим к тождествам:

$$\begin{aligned} Q(f_1^*, -e_1^*) &\equiv X_{\beta\beta}^* \\ Q(f_2^*, -e_2^*) &\equiv X_{yy}^* \end{aligned} \quad (4.25)$$

Наконец, учитывая в (4.25) связи (4.22) приходим к окончательному результату:

$$\begin{aligned} e_1^* &= \sqrt{X_{\beta\beta}^* / Q(\operatorname{tg}\Theta, 1)} \\ f_1^* &= -\operatorname{tg}\Theta \cdot e_1^* \quad , \\ h_1^* &= \sqrt{S / X_{yy}^*} \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} f_2^* &= \sqrt{X_{yy}^* / Q(1, -\operatorname{tg}\Theta)} \\ e_2^* &= -\operatorname{tg}\Theta \cdot f_2^* \quad , \\ h_2^* &= \sqrt{S / X_{\beta\beta}^*} \end{aligned} \quad (4.27)$$

где Q — квадратичная форма (4.3) от указанных в (4.23) значений:

$$Q(\operatorname{tg}\Theta, 1) = X_{\beta\beta} \operatorname{tg}^2\Theta + 2X_{\beta y} \operatorname{tg}\Theta + X_{yy}, \quad (4.28)$$

$$Q(1, -\operatorname{tg}\Theta) = X_{\beta\beta} \operatorname{tg}^2\Theta - 2X_{\beta y} \operatorname{tg}\Theta + X_{yy} \operatorname{tg}^2\Theta, \quad (4.29)$$

Полученные результаты позволяют сформировать вертикальный аксептанс масс-анализатора, соответствующий поставленным требованиям по разрешающей способности, при котором его пропускание при выбранных габаритах магнита будет максимальным.

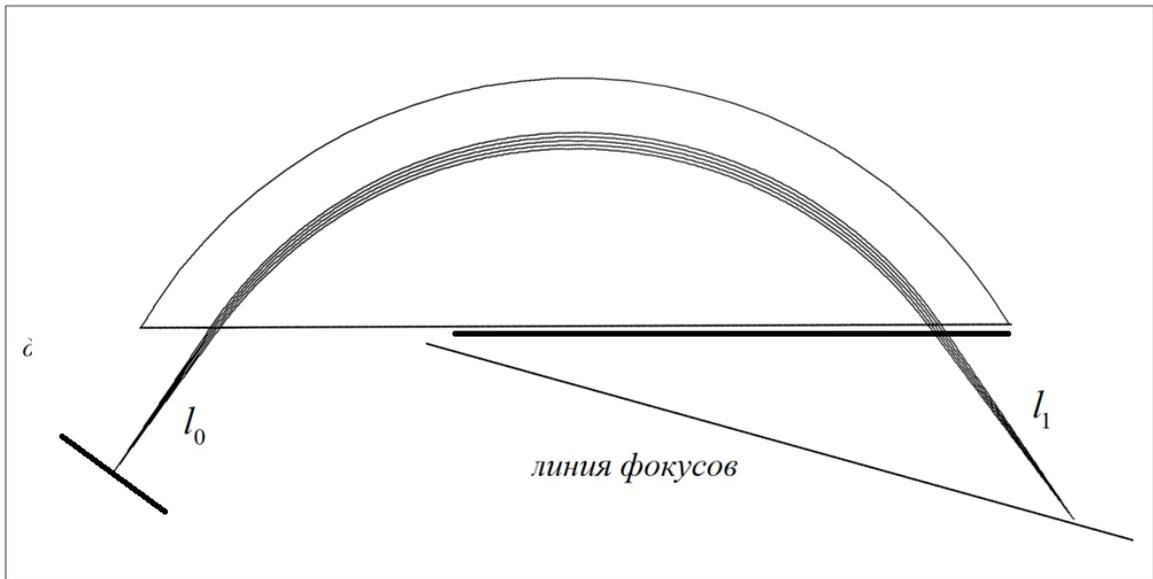
Описанные способ и алгоритм оптимального формирования аксептанса статического масс-анализатора посредством применения оптимально

подобранных коллимирующих диафрагм, позволяет увеличить вертикальную составляющую эмиттанса ионного тока исходного вещества, повысить интенсивность детектируемых линий масс-спектра, и, как следствие, значительно увеличить абсолютную чувствительность масс-спектрометра, не снизив при этом требуемый уровень разрешения линий масс-спектра.

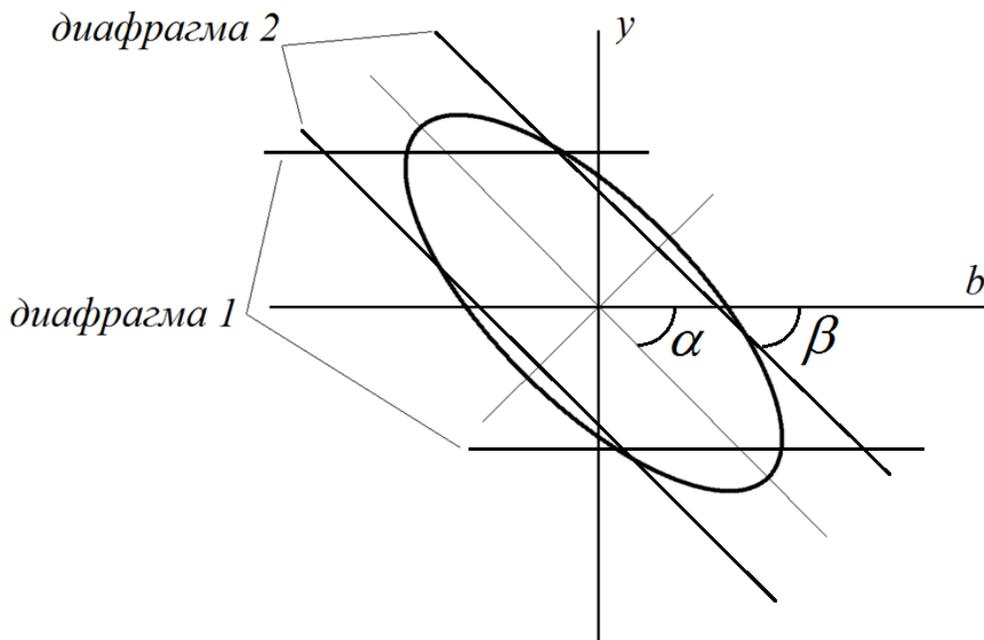
4.2. Оптимизация вертикального аксептанса однокаскадного спектрографа на основе двумерного магнитного поля.

Среди различных ионно-оптических систем особое место занимают спектрографы – системы, фокусирующие пучки ионов с различными энергиями или массами вдоль прямой линии. Статический масс-анализатор, работающий в спектрографическом режиме, вместо обычного режима развёртки по массам, когда масс-спектр пошагово сканируется электрическим или магнитным полем, охватывает значительный диапазон масс за одно измерение. В главе 2 уже были отмечены уникальные свойства двумерных магнитных полей при разработке ионно-оптических систем с фокусировкой по энергии. В то же время такие системы могут быть использованы и в качестве спектрографа.

Рассмотрим известную ионно-оптическую схему однокаскадного магнитного спектрографа^{90 91}, в которой выходная граница магнита является продолжением входной границы (рис. 4.5а).



а



б

Рис. 4.5. а) Ионно-оптическая система однокаскадного спектрографа на основе двумерного магнитного поля, б) Аберрационный эллипс для фиксированной величины аксиальной аберрации в фазовом пространстве

начальных параметров пучка ионов и алгоритм формирования оптимального аксептанса ИОС в масс-спектрографическом режиме.

Достоинством данного масс-анализатора является простота конструкции и возможность реализации режима фокусировки 2-го порядка по углу вдоль всей прямолинейной линии фокусов. Вместе с тем, серьёзным его недостатком является наличие крайне больших аксиальных aberrаций, связанных с расфокусирующим действием обеих границ магнита, что приводит к большим потерям в пропускании ионов через межполюсный зазор магнита, необходимости жесткой коллимации ионов на выходе из источника и, вследствие всего этого, к низкой чувствительности данного спектрографа.

Исследуем возможность увеличения пропускания данного спектрографа, используя описанные выше методики оптимизации его пропускания.

Обозначим:

l_0 - входное плечо

l_1 - выходное плечо

φ - угол поворота оптической оси

R - радиус траектории

Примем для определенности

$$R = 200 \text{ мм}; \quad l_0 = 50 \text{ мм}; \quad \text{межполюсной зазор магнита} - 10 \text{ мм}$$

Методом численного моделирования в программе COSY INFINITY с учетом действия краевых полей магнита, найдём угол поворота оптической оси и выходное плечо, для которых реализуется режим фокусировки 2-го порядка по углу: $\varphi = 109.5^\circ$; $l_1 = 138.28 \text{ мм}$

В реальном случае возможности по количеству и допустимому расположению щелевых диафрагм, используемых для формирования оптимального аксептанса ограничены — например, в этот список входят диафрагмы, связанные с экранами магнитных полюсов и со щелями электростатического криволинейного конденсатора. Решение задачи об оптимизации вертикального аксептанса в этом случае много сложнее, чем в идеальном случае, однако такая постановка оптимизационной задачи ближе к реальным условиям. Пусть имеется некоторый стартовый вариант размещения щелевых диафрагм, при котором позиции диафрагм уже определены, а их размеры ещё нет. Щелевые диафрагмы, помещаемые в допустимые места ионно-оптического тракта, будут формировать фазовые многоугольники с числом вершин, соответствующим допустимому количеству щелей (их число можно выбрать в начальный момент максимальным и потом уменьшать в процессе оптимизации). Направления параллельных линий фазовой плоскости, соответствующих отдельным диафрагмам, жёстко фиксируются положениями диафрагм. Однако расстояние между этими параллельными линиями определяется шириной щели диафрагмы и устанавливается разработчиком.

Рассмотрим вопрос, в какой степени предложенный в этой главе подход может быть применён к рассмотренной ионно-оптической системе однокаскадного спектрографа на основе двумерного магнитного поля. Рассмотрим простейший случай двух диафрагм, одну из которых удобно расположить сразу за источником ионов, а вторую в промежутке между выходной границей магнитного поля и детектором. Для рассматриваемой системы расчёты показали, что оптимальным является расположение выходной диафрагмы непосредственно на выходной границе магнита (рис.4.5. б). В этом случае хотя и не достигается точного равенства углов наклона абберационного

эллипса и сторон фазового четырёхугольника, но эти величины оказываются достаточно близкими: $\alpha = 10.695^\circ$ и $\beta = 12.105^\circ$ соответственно и таким образом достигается наилучшая аппроксимация абберационного эллипса фазовым четырёхугольником.

В программе COSY INFINITY автором была разработана пользовательская подпрограмма, предназначенная для построения абберационных эллипсов по заданному уровню аксиальных аббераций. На рис. 4.6. показан результат расчета абберационного эллипса для $R = 200$ мм и заданного уровня аксиальной аббераций 100 мкм, а также аппроксимирующего его фазового четырёхугольника. Входная диафрагма ограничивает высоту пучка ионов величиной 10 мм, а высота выходной диафрагмы была подобрана таким образом, чтобы площадь фазового четырёхугольника была равна площади идеального фазового эллипса.

Квадратом показана область эмиттанса, традиционно используемая в масс-спектрометрических приборах. Она получается при ограничении исходного пучка ионов по высоте и по вертикальному углу расходимости. Как видно из рисунка применение описанной методики оптимизации вертикального аксептанса позволяет эффективно использовать практически всю возможную площадь эмиттанса источника, в результате чего пропускание рассматриваемой системы увеличивается более чем на порядок.

Параметры абберационного эллипса:

- полуоси $a = 2.0922$ мм, $b = 33.4712$ мрад

- величина вертикального аксептанса ~ 220.0008 мм*мрад

- угол наклона эллипса 10.691°

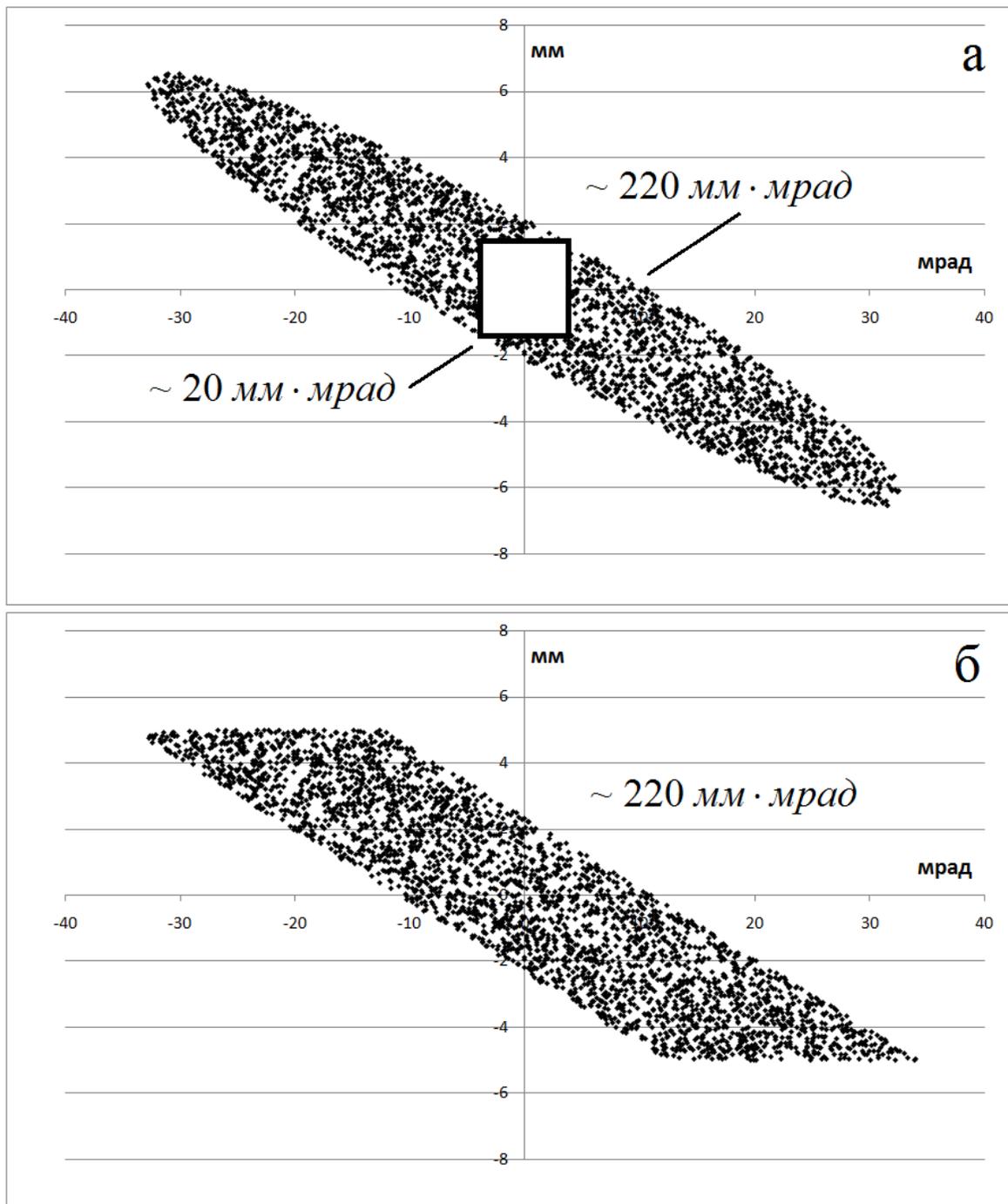


Рис. 4.6. а) Аберрационный эллипс, рассчитанный для однокаскадного спектрографа при заданном уровне аксиальной аберрации 100 мкм. б) аппроксимация аберрационного эллипса фазовым четырёхугольником равной площади.

На рис. 4.7а показан результат расчета формы пика, соответствующий абберационному эллипсу при ширине выходной щели источника 250 мкм и горизонтальном угле расходимости пучка $\pm 5^\circ$. На рис. 4.7б показан результат расчета формы пика, соответствующий аппроксимирующему фазовому четырёхугольнику. Из рисунка видно, что в реальном случае наблюдается некоторое уменьшение разрешающей способности, связанное с несовпадением использованного фазового четырёхугольника с идеальным эллипсом, однако оно не носит принципиального характера. Таким образом, можно сделать вывод, что для рассматриваемой системы, уже минимального набора из 2 диафрагм достаточно для того, чтобы в значительной мере решить задачу оптимизации вертикального аксептанса, а добавление большего количества диафрагм может иметь цель лишь коррекцию небольших хвостов у основания пика.

Разрешающая способность на 10% уровне высоты пика составила ~ 400 , на 50% уровне - 530. Таким образом, при достаточно простой конструкции данного спектрографа получена высокая разрешающая способность на 10% уровне высоты пика для горизонтального аксептанса $43.575 \text{ мм} \cdot \text{мрад}$ и вертикального аксептанса $220.001 \text{ мм} \cdot \text{мрад}$, причём ширина и форма пика сохраняются вдоль линии фокусов.

Отметим, что отсутствие в данной системе электростатического конденсатора, если анализируемый ионный пучок имеет малый энергетический разброс, дает определенное преимущество, так как в рассмотренном однокаскадном спектрографе имеет место фокусировка по углу 2-го порядка, и кроме того, расчет показывает малость коэффициента сферической абберация 3-го порядка. Это позволяет на порядок увеличить горизонтальную апертуру ионного пучка по сравнению с традиционной схемой Маттауха-Герцога.

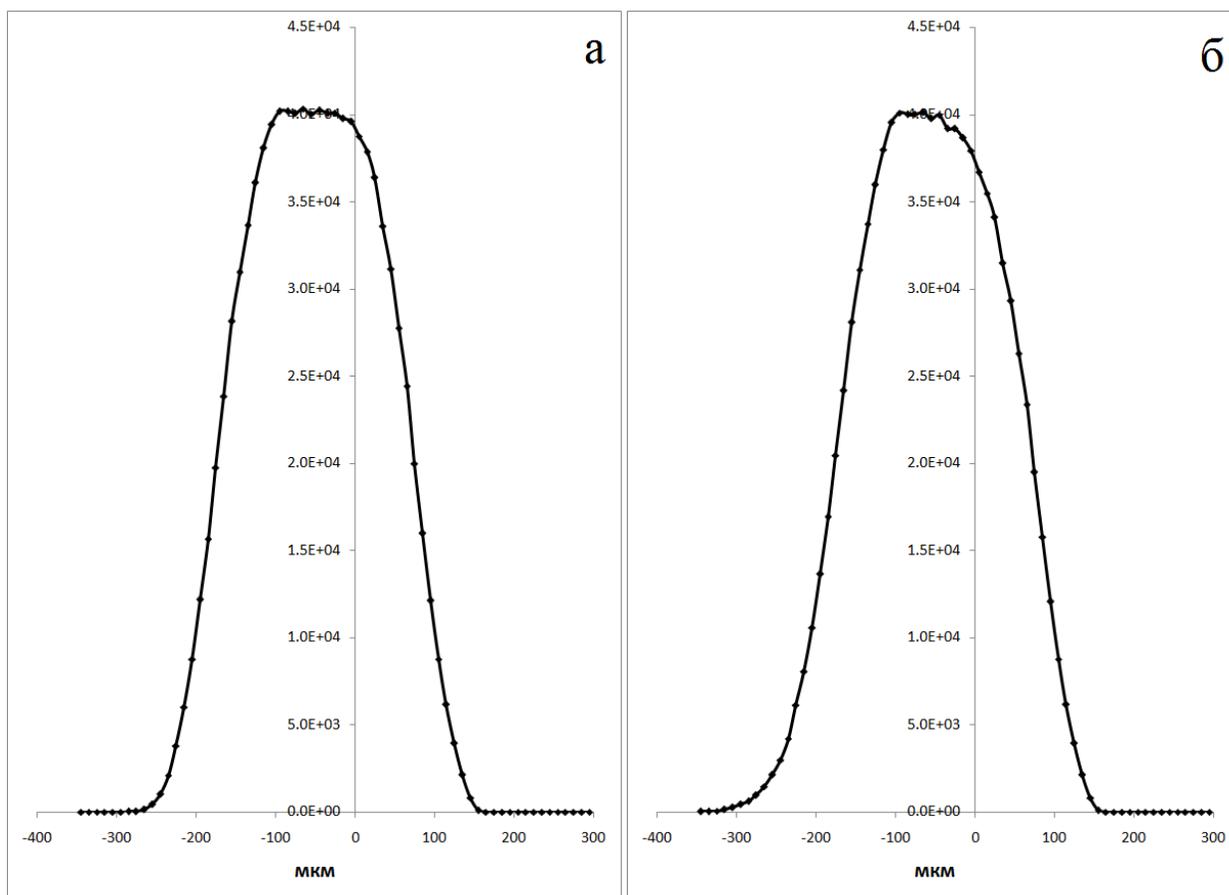


Рис. 4.7. Форма пика, полученная для однокаскадного спектрографа при ширине выходной щели источника 250 мкм и горизонтальном угле расходимости пучка $\pm 5^\circ$ в случае, когда эмиттанс источника ионов а) совпадает с абберационным эллипсом с уровнем аксиальной абберации 100 мкм, б) с аппроксимирующим его фазовым четырёхугольником равной площади.

4.3. Статический масс-спектрограф типа Маттауха-Герцога с цилиндрическим конденсатором и фокусировкой 2-го порядка по углу

Классической схемой для статического масс-спектрометра, работающего в спектрографическом режиме, является схема Маттауха-Герцога с двойной фокусировкой ионов различных масс на прямолинейной эффективной границе магнитного поля. Современные статические масс-спектрографы с регистрацией

разделившихся мономассовых компонент анализируемого пучка вне магнитного поля (их называют – масс-спектрографы *типа Маттауха-Герцога*) позволяют принципиально достичь при регистрации масс-спектра фокусировку ионов более высокого порядка. Однако задача оптимизации масс-спектрографа сильно осложняется тем фактом, что, в отличие от спектрометра, требуется добиться коррекции аберраций одновременно для всех регистрируемых мономассовых ионных компонент.

Анализ ИОС двухкаскадного масс-спектрографа типа Маттауха-Герцога, состоящего из электростатического и магнитного каскада, совместно обеспечивающих двойную фокусировку регистрируемых мономассовых ионных компонент, показывает, что, данный режим фокусировки с необходимостью связан с выполнением следующих соотношений:

$$\begin{aligned} (\alpha, \alpha)_E &= 0 \\ (x, x)_M &= 0 \end{aligned}$$

где нижний индекс E соответствует электрическому каскаду, а нижний индекс M — магнитному.

Для реализации режима спектрографа выходная граница магнита должна быть прямой с наклоном к оптической оси, удовлетворяющем условию Герцога

$$\varphi_{\text{вых}} = \frac{\varphi_0}{2} - \frac{\pi}{2}$$

где φ_0 - полный угол поворота оптической оси в магните, а $\varphi_{\text{вых}}$ - угол поворота выходной границы магнита относительно нормали к оптической оси в точке выхода оси из магнита. При этом под границами магнита понимаются его эффективные границы.

Обозначим:

l_E - фокусное расстояние конденсатора

φ_E - угол конденсатора

$\varphi_{вх}$ - угол поворота входной границы магнита

$\varphi_{вых}$ - угол поворота выходной границы магнита

l_M - выходное плечо магнита

Первое из приведенных выше условий означает, что магнитный каскад должен фокусировать в точку входной параллельный пучок ионов, в соответствие с чем, электрический каскад должен преобразовывать точечный источник ионов в параллельный пучок на входе магнита (второе из указанных условий). Аналогично обосновываются условия для абберрационных коэффициентов электростатического и магнитного каскадов, которые должны обеспечивать «спектрографическую» фокусировку второго порядка по углу вдоль всей линии фокусов:

$$(\alpha, \alpha\alpha)_E = 0$$

$$(x, xx)_M = 0$$

Одновременное обнуление коэффициентов

$$(x, x)_M = 0$$

$$(x, xx)_M = 0$$

как нетрудно показать, будет выполнено при следующих соотношениях:

$$\tan \varphi_{ex} = \frac{1 - 3 \cos \varphi_0}{\tan \varphi_0 (2 + 3 \cos \varphi_0)}$$

$$l_M = \frac{R}{3} \tan \varphi_0$$

Отметим, что данное соотношение получены в условиях введения эффективной границы Герцога в пренебрежении поправками 2-го порядка степени величин отношения межполюсного зазора магнита к средним радиусам поворота мономассовых компонент ионного пучка. Такое приближение достаточно точно описывает коэффициенты радиальных aberrаций реального секторного магнитного поля.

Таким образом, для заданного угла магнита φ_0 могут быть найдены параметры, для которых будут выполняться следующие условия:

- фокусировка по углу второго порядка вдоль всей линии фокусов
- фокусировка по энергии первого порядка вдоль всей линии фокусов

Пример численной оценки aberrационных свойств статического масс-спектрографа.

Численные расчёты проводились в программе COSY INFINITY, позволяющей с достаточно высокой точностью проводить расчет aberrационного вклада краевых магнитных полей. При этом были приняты следующие геометрические размеры: радиус конденсатора 350 мм, межполюсный зазор магнита 3 мм, угол поворота оптических осей мономассовых компонент ионного пучка в магните - 85 градусов. При данных значениях условия

$$(x, x)_M = (x, xx)_M = 0$$

выполнялись для угла поворота входной границы магнита $\varphi_{ex} = 19.412^\circ$, а расстояние от выходной границы магнита до прямолинейной линии фокусов для радиуса поворота в магнитном поле 90 мм составило $l_M = 27.200$ мм. Также был найден угол конденсатора, при котором выполняется условие фокусировки по энергии $\varphi_E = 48.531^\circ$.

Расчет аксиальных aberrаций для рассматриваемой системы показал, что они весьма значительны, во всем диапазоне радиусов поворота, особенно в области малых радиусов поворота оптической оси. На рис. 4.8 показаны величины aberrационных уширений, обусловленных составляющими аксиальной aberrации 2-го порядка, в зависимости от радиуса поворота оптической оси в магните.

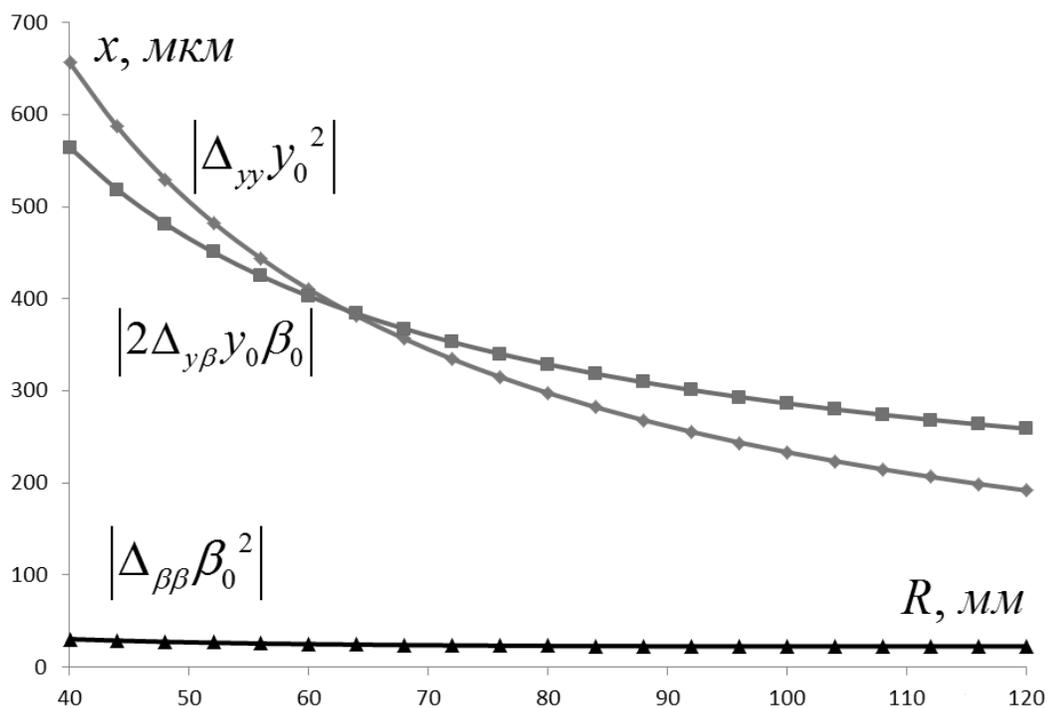
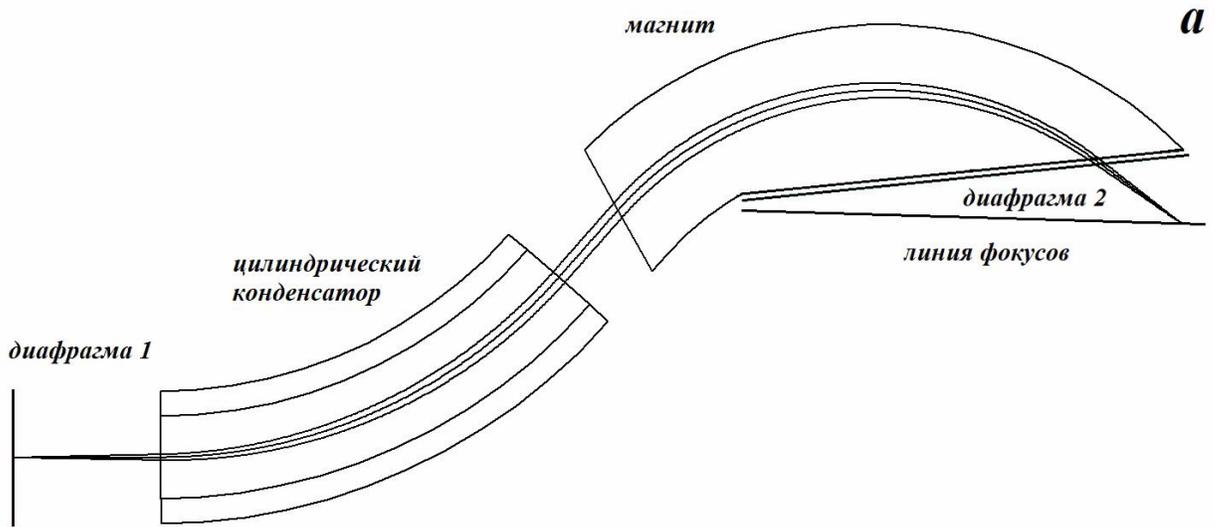


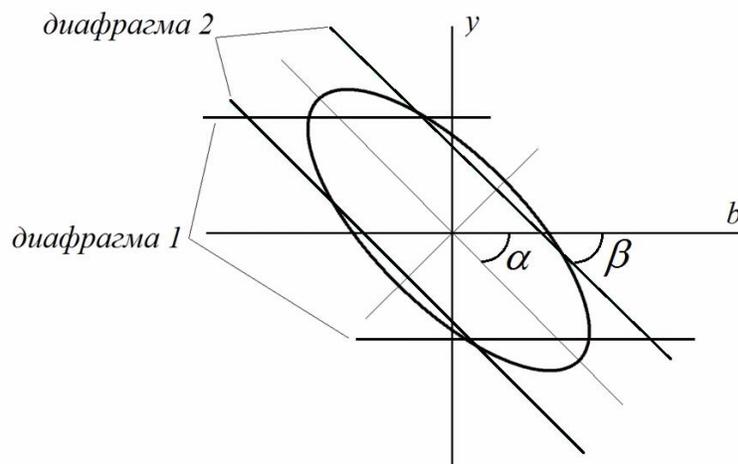
Рис. 4.8. Величины aberrационных уширений, связанных с аксиальными коэффициентами 2-го порядка, рассчитанные для рассматриваемой ИОС типа Маттауха-Герцога $y_0 = 5$ мм, $\beta_0 = 0.005$.

Применим разработанную в этой главе методику оптимизации вертикального аксептанса данного варианта. Как уже было отмечено, оптимальные коллимирующие вертикальные диафрагмы должны быть расположены только на беспольных участках оптической оси спектрографа, а именно, либо между источником ионов и конденсатором, либо между конденсатором и магнитом, либо между магнитом и фокальной плоскостью. Это очень существенное ограничение при реализации методики оптимизации вертикального аксептанса. Уникальной особенностью рассматриваемой схемы спектрографа является расположение оптимальных вертикально-коллимирующих диафрагм именно на таких участках. При этом расчет для каждой мономассовой оптической оси показал, что в рассмотренном диапазоне осей центры оптимальных диафрагм в данной ИОС расположены на прямой линии, лежащей между магнитом и фокальной плоскостью, что позволяет установить вдоль данной линии единую для всех мономассовых осей вертикально-коллимирующую диафрагму, оптимальную для всего диапазона регистрируемых масс, как показано на рис. 4.9а.

Как и в рассмотренном ранее случае однокаскадного спектрографа, наилучшая аппроксимация абберационного эллипса фазовым четырёхугольником, достигается, когда вторая диафрагма располагается непосредственно на выходе магнита. Рассмотрим четырёхугольник в фазовом пространстве (рис. 4.9б), образованный двумя горизонтальными линиями, которые соответствуют диафрагме, расположенной сразу за источником ионов и двумя наклонными линиями, которые соответствуют диафрагме, расположенной на выходе магнита.



б



4.9. а) Схема расположения коллимирующих диафрагм в ИОС типа Маттауха-Герцога с цилиндрическим конденсатором, б) Аберрационный эллипс для фиксированной величины аксиальной aberrации в фазовом пространстве начальных параметров пучка ионов и алгоритм формирования оптимального аксептанса ИОС в масс-спектрографическом режиме.

По результатам оптимизации было установлено, что наилучшая аппроксимация абберационного эллипса достигается при следующих параметрах ограничивающих пучок диафрагм: высота входной диафрагмы ограничивает высоту пучка ионов величиной 10 мм, а высота выходной диафрагмы была подобрана таким образом, чтобы площадь фазового четырёхугольника была примерно в 1.5 раза меньше площади идеального фазового эллипса. В этом случае при сохранении разрешающей способности удаётся получить близкое к максимальному пропускание системы.

На рис. 4.10 показан абберационный эллипс для радиуса траектории в магнитном поле 90 мм и уровня аббераций 9 мкм и аппроксимирующий его фазовый четырёхугольник. Углы наклона α и β составляют для радиуса поворота оптической оси в поле магнита 90 мм 30.959° и 34.791° соответственно.

На рисунке квадратом показана область эмиттанса, традиционно используемая в масс-спектрометрических приборах. Она получается при ограничении исходного пучка ионов по высоте и по вертикальному углу расходимости. Как видно из рисунка применение описанной методики оптимизации вертикального аксептанса позволяет использовать практически всю возможную площадь эмиттанса источника, в результате чего пропускание рассматриваемой системы может быть увеличено более чем на порядок для радиуса оптической оси 90 мм .

Как видно из рисунка эллипс сильно вытянут, что соответствует большим значениям аксиальных абберационных коэффициентов. Найдём параметры эллипса для радиуса 90 мм :

- полуоси эллипса $a = 1.27\text{ мм}$, $b = 16.37\text{ мрад}$

- величина вертикального аксептанса $\sim 65.70\text{ мм*мрад}$

- угол наклона эллипса 30.959°

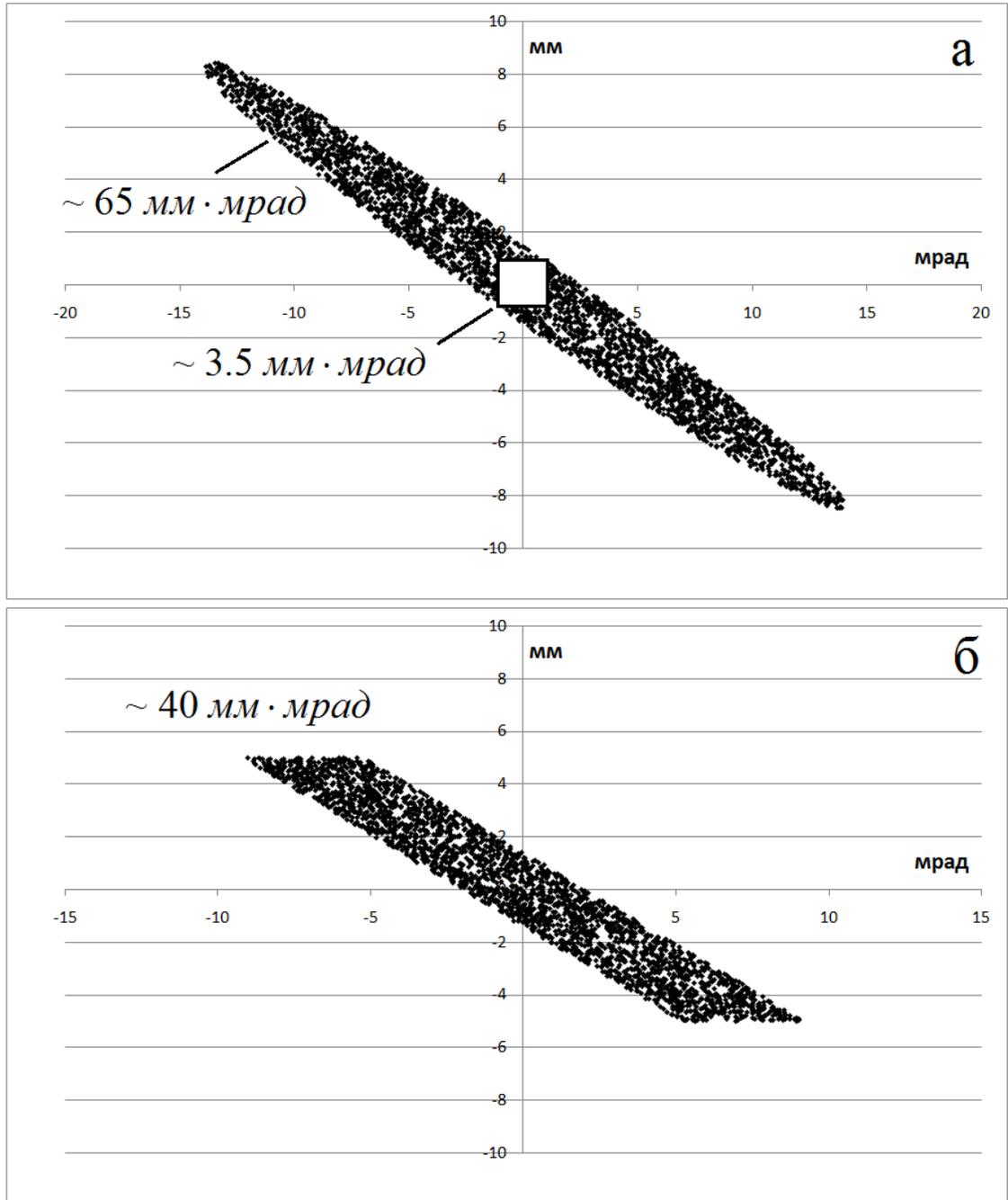


Рис.4.10. Результаты расчёта а) абберационного эллипса для уровня аббераций 90 мкм и радиуса оптической оси 90 мм и б) его аппроксимирующего четырёхугольника.

Построим форму ионного пика (рис. 4.11а) для случая, когда эмиттанс источника в точности соответствует найденному эллипсу при ширине выходной щели источника 80 мкм . Как видно из рисунка, пик в этом случае имеет форму пирамиды.

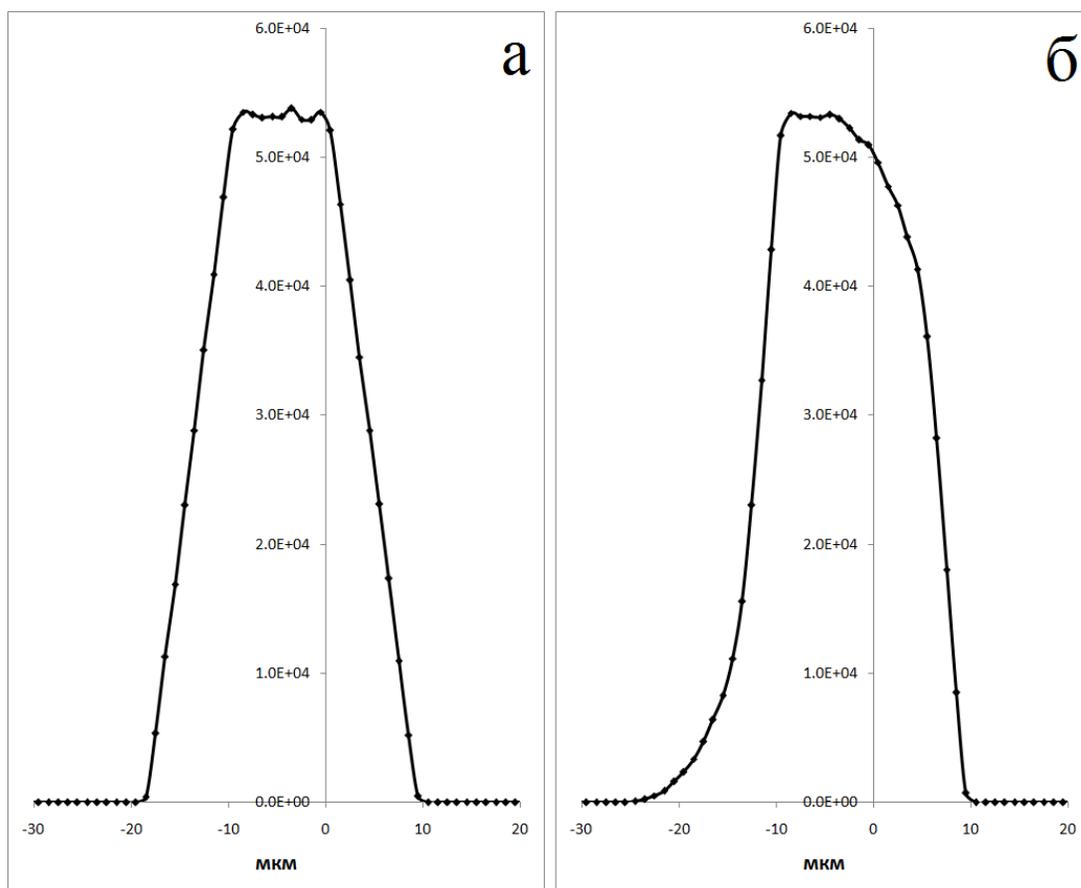


Рис. 4.11. Форма пика, рассчитанная для ИОС типа Маттауха-Герцога в случае, когда эмиттанс источника ионов совпадает а) с абберационным эллипсом, б) с аппроксимирующим его фазовым четырёхугольником.

Форма пика для аппроксимирующего четырёхугольника показана на рис. 4.11б. Из рисунка видно, что аппроксимация идеального эллипса фазовым четырёхугольником немного меньшей площади не приводит к сильному искажению формы пика. Разрешающая способность на 10% высоты пика составила $\sim 1\,500$, на 50% высоты пика $\sim 2\,000$.

Рассмотрим теперь, в какой степени данная методика может быть применена в режиме спектрографа, то есть ко всем массам одновременно. Особенностью систем типа Маттауха-Герцога является одинаковая в первом порядке разрешающая способность во всём диапазоне масс. Для того чтобы сохранить это свойство, будем уменьшать допустимый уровень aberrаций пропорционально радиусу оптической оси в магните. Это может быть реализовано при использовании клиновидной диафрагмы на выходе магнита, высота которой изменяется пропорционально радиусу оптической оси.

На рис. 4.12а показан aberrационный эллипс для радиуса траектории в магнитном поле 60 мм и уровня aberrаций 6 мкм . Квадратом показана область эмиттанса, традиционно используемая в масс-спектрометрических приборах. Для данного радиуса поворота оптической оси достигается увеличение пропускания примерно в 20 раз .

Параметры aberrационного эллипса для радиуса 60 мм :

- полуоси эллипса $a = 0.830 \text{ мм}$, $b = 16.02 \text{ мрад}$
- величина вертикального аксептанса $\sim 65.70 \text{ мм} \cdot \text{мрад}$
- угол наклона эллипса 28.552° .

Построим форму ионного пика (рис. 4.13а) для случая, когда эмиттанс источника в точности соответствует найденному эллипсу при ширине выходной щели источника 80 мкм . Как видно из рисунка, пик в этом случае имеет форму пирамиды.

Форма пика для аппроксимирующего четырёхугольника показана на рис. 4.13б. Из рисунка видно, что аппроксимация идеального эллипса фазовым четырёхугольником немного меньшей площади не приводит к сильному

искажению формы пика. Разрешающая способность на 10% высоты пика составила $\sim 1\,400$, на 50% высоты пика $\sim 2\,100$.

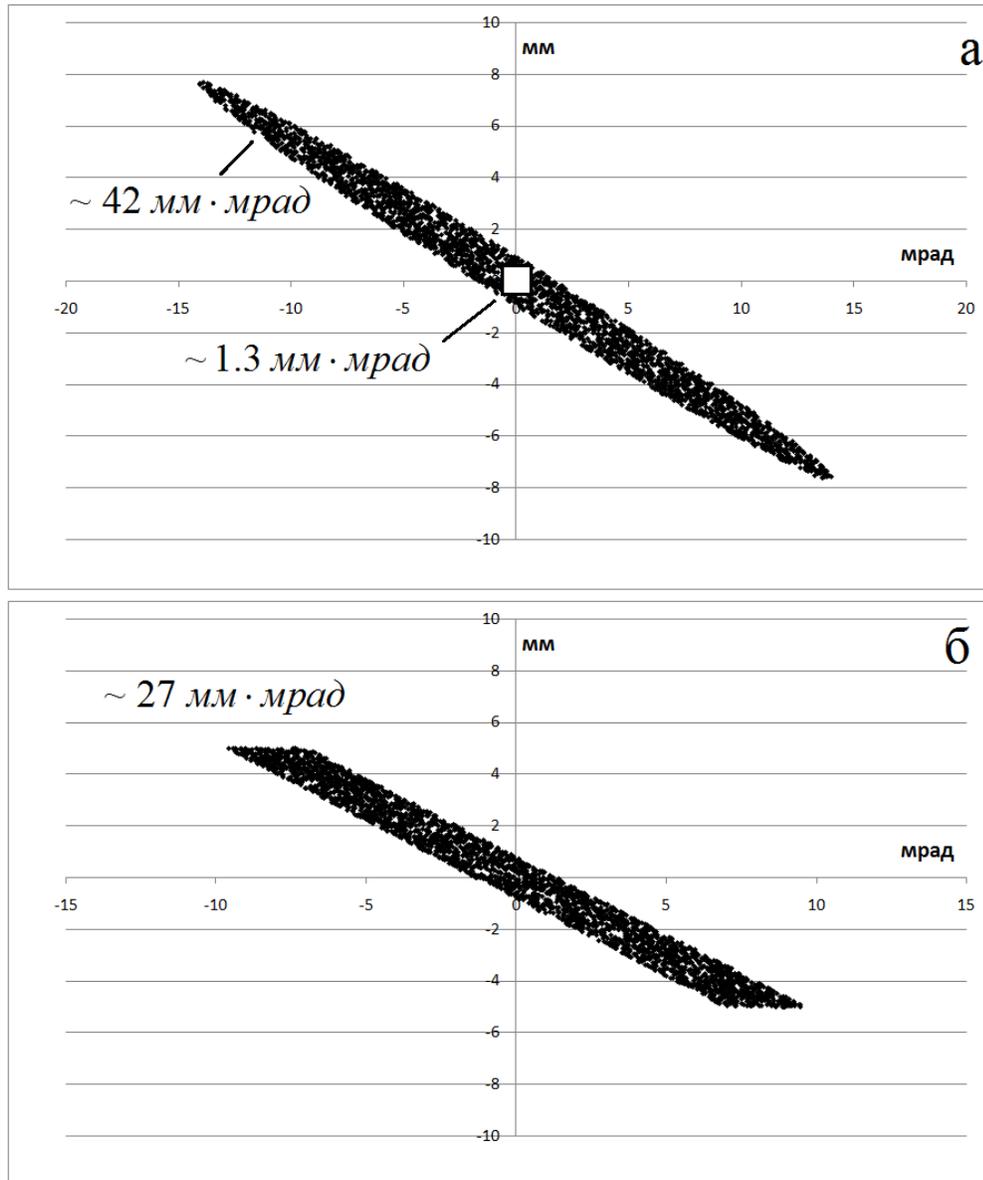


Рис.4.12. Результаты расчёта а) абберационного эллипса для уровня аббераций 60 мкм и радиуса оптической оси 60 мм и б) его аппроксимирующего четырёхугольника.

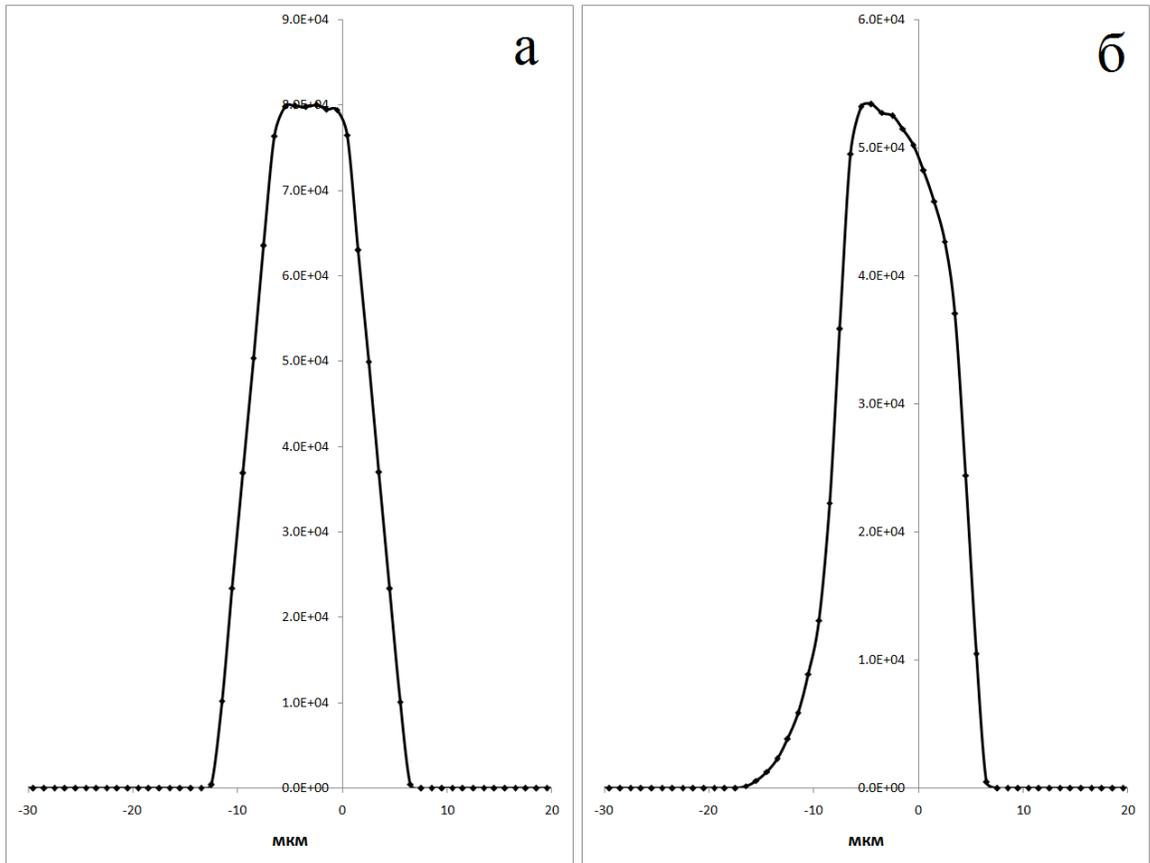


Рис. 4.13. Форма пика, рассчитанная для ИОС типа Маттауха-Герцога в случае, когда эммитанс источника ионов совпадает а) с абберрационным эллипсом, б) с аппроксимирующим его фазовым четырёхугольником.

Таким образом, применение методики оптимизации вертикального аксептанса к ИОС типа Маттауха-Герцога позволила существенно уменьшить вклад аксиальных aberrаций в результате их взаимной компенсации одновременно для широкого диапазона масс.

4.4. Статический масс-спектрограф типа Маттауха-Герцога со сферическим конденсатором и фокусировкой 2-го порядка по углу

Рассмотренный в предыдущем пункте пример показал важность учёта возможности расположения ограничивающих пучок диафрагм на беспольевых участках при разработке ионно-оптических систем.

Как известно, несмотря на некоторое усложнение конструкции, использование сферических конденсаторов в ИОС статических масс-анализаторов позволяет в 2 раза увеличить разрешающую способность либо пропускание системы при тех же габаритах. Кроме того, так как сферический конденсатор обладает большим запасом энергетической дисперсии, его использование даёт большую свободу в выборе параметров ИОС, таких как угол конденсатора, магнита и т.д. Применим разработанную в этой главе методику оптимизации вертикального аксептанса для ИОС типа Маттауха-Герцога со сферическим конденсатором (рис.4.14а), но теперь изначально зафиксируем желаемые положения ограничивающих пучок диафрагм.

Как и в рассмотренном ранее случае, первую ограничивающую пучок диафрагму расположим сразу за источником ионов, а положение второй зафиксируем на линии фокусов. Найдём такой угол магнита, при котором угол наклона абберационного эллипса оказывается равным углу наклона аппроксимирующего его фазового четырёхугольника. По результатам расчёта в программе COSY INFINITY оказалось, что такой угол существует и равен приблизительно 99 градусам.

При последующих расчётах были приняты следующие геометрические размеры: радиус конденсатора 350 мм, межполюсный зазор магнита 3 мм, угол поворота оптических осей мономассовых компонент ионного пучка в магните -

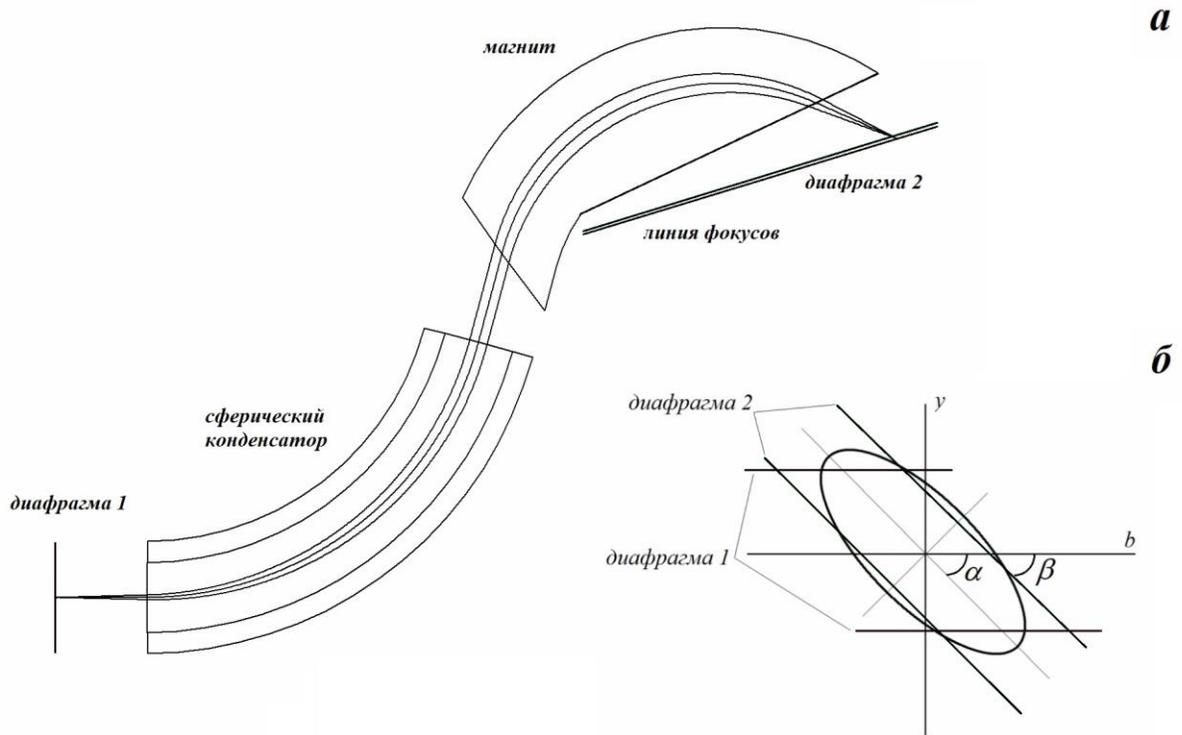
99 градусов. При данных значениях условия $(x, x)_M = (x, xx)_M = 0$ выполнялись для угла поворота входной границы магнита $\varphi_{\text{вх}} = 39.214^\circ$, а расстояние от выходной границы магнита до прямолинейной линии фокусов для радиуса поворота в магнитном поле 90 мм составило $l_M = 34.931 \text{ мм}$. Также был найден угол конденсатора, при котором выполняется условие фокусировки по энергии $\varphi_E = 74.859^\circ$.

По результатам оптимизации было установлено, что наилучшая аппроксимация абберационного эллипса достигается при следующих параметрах ограничивающих пучок диафрагм: высота входной диафрагмы ограничивает высоту пучка ионов величиной 5 мм, а высота выходной диафрагмы была подобрана таким образом, чтобы площадь фазового четырёхугольника была примерно в 1.2 раза меньше площади идеального фазового эллипса. В этом случае при сохранении разрешающей способности удаётся получить близкое к максимальному пропускание системы.

На рис. 4.15 показан абберационный эллипс для радиуса траектории в магнитном поле 90 мм и уровня аббераций 9 мкм и аппроксимирующий его фазовый четырёхугольник. Углы наклона α и β составляют для радиуса поворота оптической оси в поле магнита 90 мм $\sim 19.2^\circ$.

Найдём параметры абберационного эллипса для радиуса 90 мм:

- полуоси эллипса $a = 1.96 \text{ мм}$, $b = 11.02 \text{ мрад}$
- величина вертикального аксептанса $\sim 67.85 \text{ мм*мрад}$
- угол наклона эллипса 19.21° .



4.14. а) Схема расположения коллимирующих диафрагм в ИОС типа Маттауха-Герцога со сферическим конденсатором, б) абберационный эллипс для фиксированной величины аксиальной абберации в фазовом пространстве начальных параметров пучка ионов и аппроксимирующий его фазовый четырёхугольник.

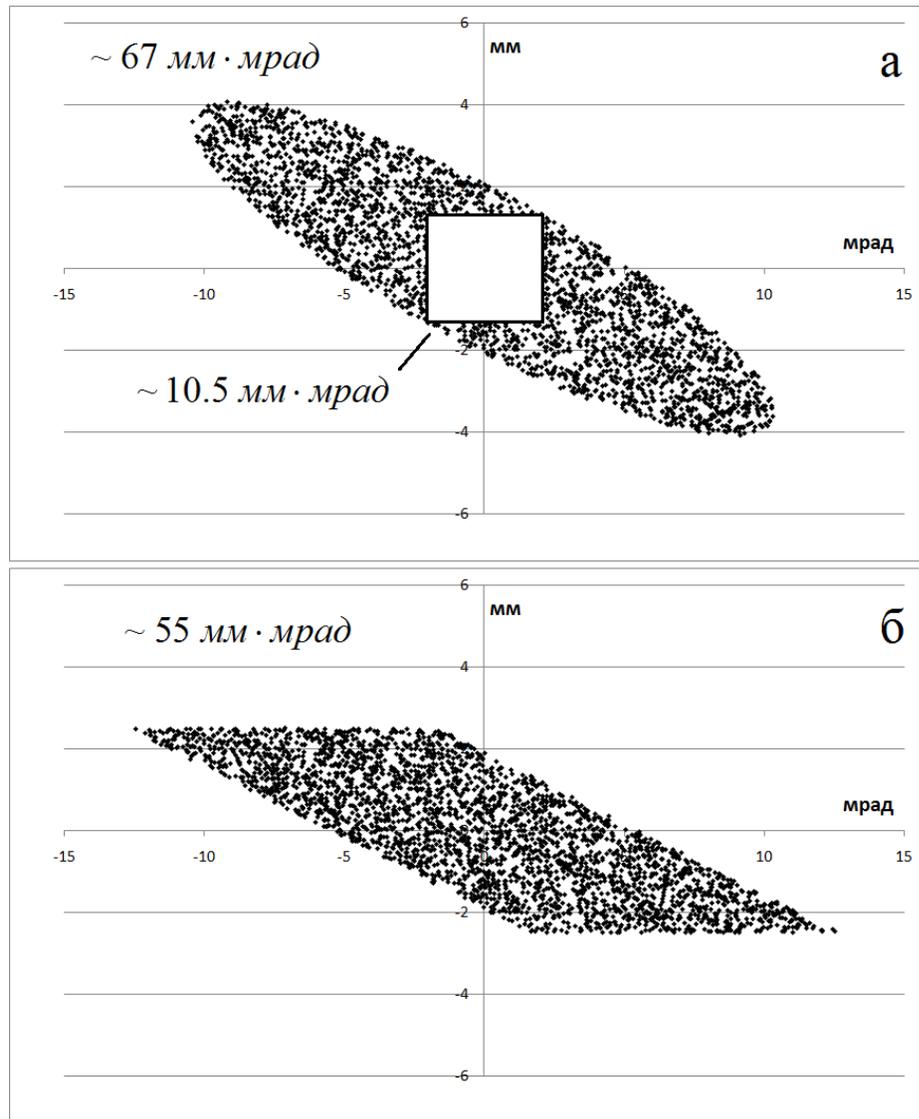


Рис.4.15. Результаты расчёта а) абберационного эллипса для уровня аббераций 90 мкм и радиуса оптической оси 90 мм и б) его аппроксимирующего четырёхугольника.

На рисунке квадратом показана область эмиттанса, традиционно используемая в масс-спектрометрических приборах. Она получается при ограничении исходного пучка ионов по высоте и по вертикальному углу расходимости. Как видно из рисунка применение описанной методики оптимизации вертикального аксептанса позволяет использовать практически

всю возможную площадь эмиттанса источника, в результате чего пропускание рассматриваемой системы может быть увеличено более чем в 5 раз для радиуса оптической оси *90 мм*.

Построим форму ионного пика (рис. 4.16а) для случая, когда эмиттанс источника в точности соответствует найденному эллипсу при ширине выходной щели источника *160 мкм*. Форма пика для аппроксимирующего четырёхугольника показана на рис. 4.16б. Из рисунка видно, что аппроксимация идеального эллипса фазовым четырёхугольником немного меньшей площади не приводит к сильному искажению формы пика. Разрешающая способность на 10% высоты пика составила $\sim 1\ 600$, на 50% высоты пика $\sim 2\ 300$.

Таким образом, замена цилиндрического конденсатора на сферический позволила почти в 3 раза увеличить чувствительность ИОС типа Маттауха-Герцога по сравнению с ранее рассмотренным случаем при тех же габаритах системы. Кроме того, благодаря использованию магнита с большим углом поворота дисперсия по массе возросла в ~ 1.25 раза.

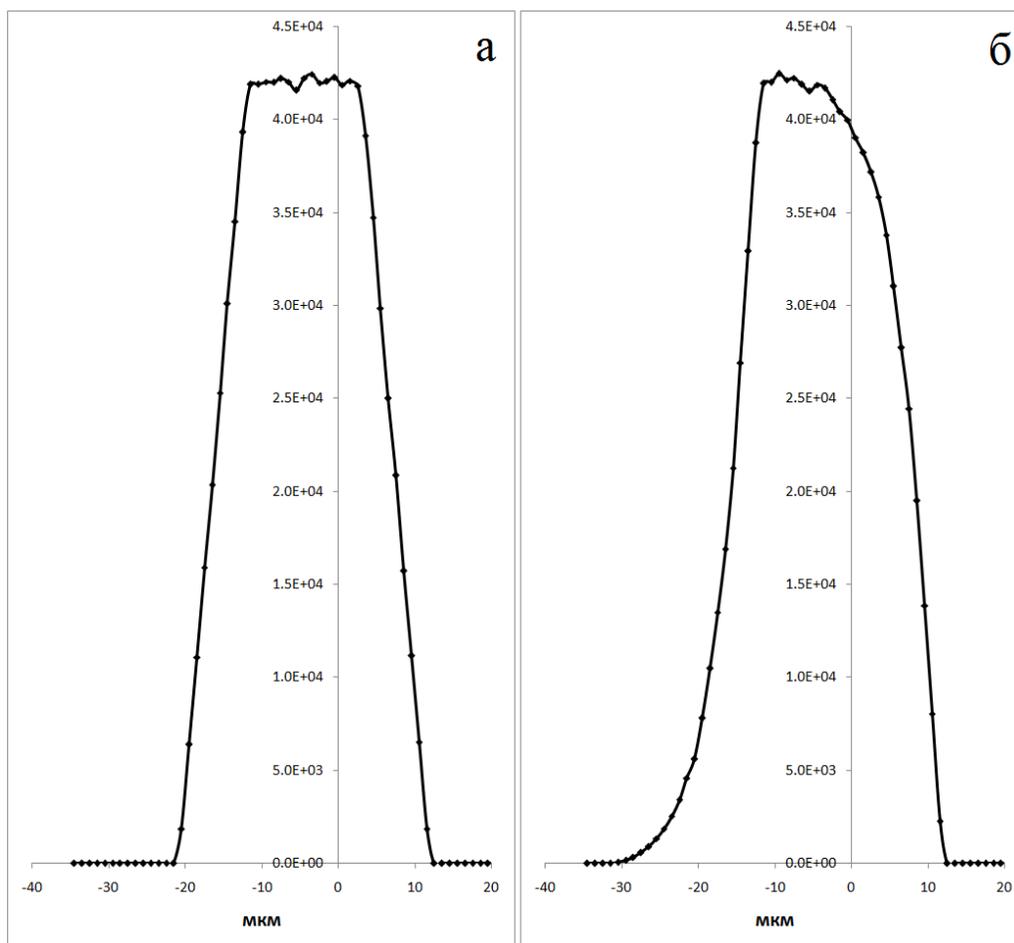


Рис. 4.16. Форма пика, рассчитанная для ИОС типа Маттауха-Герцога в случае, когда эммитанс источника ионов совпадает а) с абберационным эллипсом, б) с аппроксимирующим его фазовым четырёхугольником.

4.5. Выводы главы 4.

Описан способ и алгоритм оптимального формирования аксептанса статического масс-анализатора посредством применения оптимально подобранных коллимирующих диафрагм, позволяющий увеличить вертикальную составляющую эммитанса ионного тока исходного вещества, повысить интенсивность детектируемых линий масс-спектра, и, как следствие,

значительно увеличить абсолютную чувствительность масс-спектрометра, не снизив при этом требуемый уровень разрешения линий масс-спектра.

Рассмотрены ионно-оптические системы, в которых невозможна полная коррекция всех трёх коэффициентов аксиальной aberrации 2-го порядка. К таким системам, в частности, относятся масс-спектрографы по схеме типа Маттауха-Герцога. В данной системе разрешающая способность не зависит от габаритов магнита, а, следовательно, для одновременного анализа небольших диапазонов масс возможно использование компактного магнита. К достоинствам статических масс-спектрографов с регистрацией вне магнитного поля можно отнести с одной стороны регистрацию ионов в бесполом пространстве, а с другой принципиальную возможность получить фокусировку угловую второго порядка. С ионно-оптической точки зрения задача оптимизации масс-спектрографа сильно осложняется тем фактом, что коррекция aberrаций, в отличие от спектрометра, должна осуществляться одновременно для всего диапазона масс.

Предложены два варианта ИОС с двойной фокусировкой типа Маттауха-Герцога обеспечивающие режим фокусировки 2-го порядка по углу вдоль всей линии фокусов, один из которых с цилиндрическим конденсатором, а второй – со сферическим конденсатором, для которых проведена оптимизация вертикального акцептанса при фиксированной вдоль всей линии фокусов разрешающей способности ~ 1500 на 10% уровне высоты пиков. Численное моделирование одиночных масс-спектральных пиков в широком диапазоне масс показало, что:

- вариант с цилиндрическим конденсатором позволяет достигнуть величины вертикального акцептанса $\sim 0.45 \cdot R_i \text{ мм} \cdot \text{мрад}$ (где R_i - радиус оптической оси в магнитном поле, выраженный в мм) при ширине выходной щели источника 80

мкм. В сравнении со случаем достижения той же разрешающей способности традиционной коллимацией пучка ионов путем уменьшения вертикальной апертурной диафрагмы и вертикального размера выходной щели источника, полученный выигрыш по пропусканию масс-спектрографа составляет 11.5 раз.

- вариант со сферическим конденсатором позволяет достигнуть величины вертикального аксептанса $\sim 0.61 \cdot R_i$ мм·мрад при ширине выходной щели источника 160 *мкм.* В сравнении со случаем достижения в данном варианте ИОС той же разрешающей способности традиционной коллимацией пучка ионов, полученный выигрыш по пропусканию масс-спектрографа составляет более чем в 5 раз.

Заключение

Основные результаты и выводы:

В результате проведенных в рамках поставленных задач исследований найдены эффективные решения, позволяющие значительно улучшить основные параметры статических масс-анализаторов - их пропускание и разрешающую способность, при малых габаритах магнитного элемента.

1. Впервые найдены аналитические тождества, связывающие угловые и линейные компоненты абберационных коэффициентов, служащие физически обоснованными критериями точности расчета абберационных искажений траекторий ионов в краевых магнитных полях статических масс-анализаторов. Данные критерии показали некорректность применения традиционного линейного приближения метода полевых интегралов для расчёта абберационных искажений траекторий в условиях малых габаритов магнитного элемента. Показано, что погрешность данного приближения в указанных условиях может превышать ширину выходной щели источника ионов, соответствующую требуемой величине разрешающей способности масс-анализатора.

2. Исследования ионно-оптических систем с двойной фокусировкой, включающих в себя двумерную магнитную призму и секторные цилиндрические конденсаторы, показали, что в них возможна полная коррекция всех составляющих аксиальной абберации 2-го порядка и коррекция сферической абберации 2-го порядка.

3. Расчёт и численное моделирование малогабаритного трёхкаскадного масс-анализатора с коррекцией сферической абберации и всех компонент аксиальной

абберации 2-го порядка показали возможность достижения его разрешающей способности порядка 150 000 при абсолютной чувствительности, не уступающей крупногабаритным аналогам.

4. Разработана оригинальная методика оптимизации вертикального аксептанса ионно-оптических систем СМА с неустранимой аксиальной абберацией 2-го порядка, позволяющая значительно повысить пропускание таких СМА без ухудшения их разрешающей способности.

5. Предложены оригинальные варианты ИОС типа Маттауха-Герцога с расположенным перед секторным магнитом цилиндрическим или сферическим конденсатором. Данные ИОС обеспечивают фокусировку ионов по углу 2-го порядка и по энергии 1-го порядка во всех точках рабочей области линии фокусов. Проведена оптимизация коллимирующей системы, формирующей вертикальный аксептанс данных ИОС, позволившая максимизировать пропускание ионов во всем рабочем диапазоне массовых чисел.

Список литературы:

¹ Thomson J. J. On rays of positive electricity // Philosophical Magazine. 1907. Vol. 13. P. 561-575.

² Thomson J. J. Rays of positive electricity // Philosophical Magazine. 1911. Vol. 21. P. 225-249.

³ Thomson J. J. Rays of positive electricity and their application to chemical analyses. London. 1921. 237 p.

⁴ Астон Ф. В., Масс-спектры и изотопы. М., 1948. 198 с.

⁵ Aston F. W. A positive ray spectrograph // Philosophical Magazine. 1919. Vol. 38. P. 707-714.

⁶ Aston F. W. A second-order focusing mass-spectrograph and isotopic weights by the doublet method // Proceedings of the Royal Society. 1937. Vol. 163A, P. 391-404.

⁷ Aston F. W., Fowler R. H. Some problems of the mass-spectrograph // Philosophical Magazine. 1922, Vol. 43. P. 514-528.

⁸ Dempster A. J. A new method of positive ray analysis // Physical Review. 1918. Vol. 11. P. 316 – 325.

⁹ Dempster A. J. New methods in mass spectroscopy // Proceedings of the American Philosophical Society. 1935. Vol. 75. P. 755-767.

¹⁰ Demster A. J. Electric and magnetic focusing in mass spectroscopy // Physical Review. 1937. Vol. 51. P. 67-69.

¹¹ Stephens W. E. Magnetic Refocussing of Electron Paths // *Physical Review*. 1934. Vol. 45. P. 513-518.

¹² Herzog R. Ionen- und elektronenoptische Zylinderlinsen und Prizmen I // *Zeitschrift für Physik*. 1934. Vol. 89. P. 447-473.

¹³ Herzog R., Hauk V. Allgemeine Theorie doopelfokussirender Massenspectrographen // *Annalen der Physik*. 1938. Vol. 33. P. 89-106.

¹⁴ Mattauch J., Herzog R. Über einen neuen Massenspectrographen // *Zeitschrift für Physik*. 1934. Vol. 89. P. 786-795.

¹⁵ Johnson E. G., Nier A. O. Angular aberrations in sector shaped electromagnetic lenses for focusing beams of charged particles // *Physical Review*. 1953. Vol. 91. P. 10-17.

¹⁶ Hintenberger H., Koenig L. A. Масс-спектрометры и масс-спектрографы с коррекцией aberrаций изображения // В кн. *Успехи масс-спектрометрии*. Изд-во Иностранная литература, М. 1963. P. 26-45.

¹⁷ Tasman H. A. Коррекция aberrаций второго порядка в масс-спектрометрах с неоднородными магнитными секторными полями // В кн. *Успехи масс-спектрометрии*. Изд-во Иностранная литература, М. 1963. P. 47-54.

¹⁸ Voorhies H. G., Robinson C. F., Hall L. G., Brubaker W. M., Berry C. E. Теоретическое и экспериментальное исследование масс-спектрометров высокого разрешения для больших масс // В кн. *Успехи масс-спектрометрии*. Изд-во Иностранная литература, М. 1963. P. 55-75.

¹⁹ Matsuda, H. Double focusing mass spectrometers of second order // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1974. Vol. 14, no 2. P. 219–233.

-
- ²⁰ Robinson C. F. Second-order aberrations in a modified Mattauch-type mass spectrometer // Review of Scientific Instruments. 1957. Vol. 28. P. 777-779.
- ²¹ Gall L. N., Sachenko V. D. Computation simulation of mass spectral peak shape. Intern // Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. 1983. Vol. 46, no 1. P. 43-46.
- ²² Александров М. Л., Галль Л. Н., Саченко В. Д. О расчете и выборе ионнооптических систем статических масс-спектрометров. Расчет ширины пучка в плоскости фокусировки // Научное приборостроение. 1976. No 12. P. 26-33.
- ²³ Саченко В. Д., Галль Р. Н., Фридлянский Г. В. О возможности одновременной фокусировки близких масс по углам и энергиям в двухкаскадных масс-спектрометрах с промежуточным изображением // Журнал технической физики. 1979. Vol. 49, no. 7. P. 1491-1497.
- ²⁴ Галль Р. Н., Галль Л. Н. Развитие масс-спектрометрического приборостроения: от СКБ АП АН СССР до ИАиП РАН // Научное приборостроение. 2002. No 12, P. 3.
- ²⁵ Саченко В. Д., Соколов Б. Н., Ганзбург-Преснов В. С., Ненарокова В.Т., Галль Л. Н. Принципы и метод расчета ионно-оптических схем масс-спектрометров для изотопно-химического анализа // Научная Аппаратура (Scientific Instrumentation). 1988. Vol. 3, no 4. P. 3 – 17.

-
- ²⁶ Gall R. N., Sachenko V. D., Turtia S. B. Triple focusing ion optical system with straight line of foci // 10th International Mass Spectrometry Conference. 1985. P. 200.
- ²⁷ Matsuda, H. Double focusing mass spectrometers of second order // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. 1974. Vol. 14, no 2. P. 219–233.
- ²⁸ Taya, S., Tsuyama, H., Kanomata, I., Noda, T., and Matsuda, H. A stigmatic, secondorder, double focusing mass spectrometer // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. 1978. Vol .26, no 1. P. 77–90.
- ²⁹ Галль Р. Н. Ионно-оптическая схема масс-спектрометра с фокусировкой по энергии для анализа микропримесей // Журнал технической физики. 1969. Vol. 39, no 2. P. 360 – 364.
- ³⁰ Саченко В. Д. Обобщенно-симметричные магнитные анализаторы // Журнал технической физики. Vol. 50, no 3. P. 461 – 464.
- ³¹ Gall R. N., Sachenko V. D., Frydliansky G. V. Ion optical schemes for vertical and longitudinal aberration correction mass spectrometers // Advances of Mass Spectrometry. 1981. Vol. 8. P. 1885 – 1892.
- ³² Sachenko V. D., Shimorin S. M. Magnetic ion-optical systems with diametrical axially symmetrical fields // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 1990. Vol. 298. P. 349-359.
- ³³ Алексеевский Н. Е., Прудковский Г. П., Косоуров Г. И., Филимонов С. И. Применение неоднородного магнитного поля в целях увеличения разрешающей силы масс-спектрометра // Доклады АН СССР. 1955. Vol. 100, no 2. P. 229 – 232.

-
- ³⁴ Дубровин А. В., Балабина Г. В. Применение масс-спектрометров с неоднородным магнитным полем для определения масс атомов // Доклады АН СССР. 1955. Vol. 102, no 4. P. 719 – 721.
- ³⁵ Ионов Н. И., Каратаев В. И. Двухступенчатый магнитный масс-спектрометр // Приборы и техника эксперимента. 1964. No 1. P. 138 – 141.
- ³⁶ Федосеев Е. П. Исследование параметров изображения в магнитных фокусирующих призмах с полями r^{-1} // Журнал технической физики. 1968. Vol. 38, no 6. P. 1330 – 1335.
- ³⁷ Wollnik, H. Multipole elements for the correction of image aberrations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1972. Vol. 103, no 3. P. 479–484.
- ³⁸ Matsuda, H. Mass spectrometers of high transmission and high resolving power // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1981. Vol. 187, no 1. P. 127–136.
- ³⁹ Matsuda, H. High-resolution high-transmission mass spectrometer // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1985. Vol 66, no 2. P. 209–215.
- ⁴⁰ Matsuda, H. High-performance mass spectrometers of third-order focusing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 1990. Vol. 298, no 1-3. P. 199–204.
- ⁴¹ Matsuda, H., Matsuo, T., and Takahashi, N. Influence of imperfect alignment of median planes on focusing properties // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. 1977. Vol. 25, no 2. P 229–236.

-
- ⁴² Yavor, M. I., and Berdnikov, A. S. Parasitic aberrations in static sector field mass analyzers and their correction. Part 1. First order approximation // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1993. Vol. 128, no 3. P. 149–156.
- ⁴³ Yavor, M. I., Berdnikov, A. S., and Wollnik, H. Beam distortions and their compensation in sector field mass spectrometers // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1997. Vol. 171, no 1–3. P. 203–208.
- ⁴⁴ Hu, Z.-H., Matsuo, T., and Matsuda, H. Numerical calculation of fringing-field integrals for arbitrary electrode (magnetic pole) structures // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1982. Vol 42, no 3. P. 145–155.
- ⁴⁵ Yavor, M. I. Charged particle optics of systems with narrow gaps: A perturbation theory approach // *Advances in Imaging and Electron Physics*. 1998. Vol. 103. P. 277–388.
- ⁴⁶ Wollnik, H., and Ewald, H. The influence of magnetic and electric fringing fields on the trajectories of charged particles // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1965. Vol. 36. P. 93–104.
- ⁴⁷ Enge, H. A. Deflecting magnets // In “*Focusing of Charged Particles.*” Academic Press, New York. 1967. Vol. 2. P. 203–264.
- ⁴⁸ Hartmann, B., and Wollnik, H. Third-order particle motion through the fringing field of a homogeneous bending magnet // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. 1994. Vol. 344, no 2. P 278–285.

⁴⁹ Matsuda, H., and Wollnik, H. The influence of an inhomogeneous magnetic fringing field on the trajectories of charged particles in a third order approximation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1970. Vol. 77, no 1. P. 40–54.

⁵⁰ Matsuda, H., and Wollnik, H. Third order transfer matrices of the fringing field of an inhomogeneous magnet // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1970. Vol. 77, no 2. P. 283–292.

⁵¹ Саченко В.Д. К вопросу о корректности модели потенциала краевого поля // Научное приборостроение. 1979. Vol. 20. P. 25-31.

⁵² Саченко В. Д., Трубачеев Г. М., Корочкин А. М. Влияние дальних членов разложения потенциала рассеянного поля цилиндрического конденсатора на траектории ионов // Научное приборостроение. 1979. Vol. 21. P. 47-51.

⁵³ Кельман В. М., Якушев Е. М. Критерий правильности расчётов прохождения заряженных частиц через краевые поля секторных магнитов // Журнал технической физики. 1982. No 4. P. 821.

⁵⁴ Ogata K., Matsuda H. Preliminary Report on a Large Mass Spectrograph Newly Constructed at Osaka University // Zeitschrift für Naturforschung. 1955. Vol 10a. P. 843.

⁵⁵ Саченко В. Д., Фридлянский Г. В. Масс-спектрометр высокого разрешения с коррекцией горизонтальных и вертикальных aberrаций // Журнал технической физики. 1980. Vol. 50, no 9. P. 1974-1982.

-
- ⁵⁶ Кельман В. М., Карецкая С. П., Федулина Л. В., Якушев К. М. Электронно-оптические элементы призмных спектрометров заряженных частиц // Алма-Ата. Наука. 1979. 232 Р.
- ⁵⁷ Бимурзаев С. Б. и др. Симметричный призмный масс-спектрометр для анализа органических соединений // Журнал технической физики. 1983. Vol 53, no 11. Р. 2195-2201.
- ⁵⁸ Кельман В. М., Каминский Д. Л. К вопросу о построении бета-спектрографа по аналогии с оптическим спектрографом // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1951. Vol .21, no 4. Р. 555-561.
- ⁵⁹ Кельман В. М., Галль Л. Н., Масс-спектрометры с двумерной магнитной призмой // Журнал технической физики. 1961. Vol. 31, no 9. Р. 1083-1091.
- ⁶⁰ Кельман В. М., Назаренко Л. М., Якушев Е. М., Теория симметричного призмного масс-спектрометра // Журнал технической физики. 1972. Vol. 42, no. 5. Р. 963-968.
- ⁶¹ Карецкая С. П., Кельман В. М., Мить А. Г., Якушев Е. М. Призмный масс-спектрометр с многократным прохождением ионами магнитного поля // Письма в журнал технической физики. 1990. Vol. 16, no 8. Р. 69-73.
- ⁶² Spivak-Lavrov I. Analytical Methods for the Calculation and Simulation of New Schemes of Static and Time-of-Flight Mass Spectrometers // In: Peter W. Hawkes, editor, Advances in Imaging and Electron Physics. 2016. Vol. 193. Р. 45-128.
- ⁶³ Brown K. L. The ion optical program TRANSPORT. Technical Report 91. SLAC. 1979.

-
- ⁶⁴ Wollnik, H., Hartmann, B., and Berz, M. (1988). Principles of GIOS and COSY // In “AIP Conference Proceedings”. 1988. Vol. 177. P. 74–85.
- ⁶⁵ Dragt A. J., Healy L. M., Neri F., and Ryne R. MARYLIE 3.0 - a program for nonlinear analysis of accelerators and beamlines // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1985. Vol. NS-32:5. P.2311.
- ⁶⁶ Yavor M. I., Berdnikov A. S. ISIOS: a program to calculate imperfect static charged particle optical systems // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 1995. Vol. 363, no 1-2. P. 416-422.
- ⁶⁷ Berz M., Hofmann H. C., and Wollnik H. COSY 5.0, the fifth order code for corpuscular optical systems // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 1987. Vol. 258. P. 402-406.
- ⁶⁸ Berz M. Computational aspects of optics design and simulation: COSY INFINITY // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 1990. Vol. 298. P. 473-479.
- ⁶⁹ Hartmann, B., M. Berz, and H. Wollnik the computation of fringing fields using Differential Algebra // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 1990. Vol. 297. P. 343-353.
- ⁷⁰ Cameron A. F., Eggers D. F. An Ion Velocitron // Review of Scientific Instruments. 1948. V.19. P. 605-607.
- ⁷¹ Ионов Н. И., Мамырин Б. А.// Масс–спектрометр с импульсным источником ионов // Журнал технической физики. 1953. Vol.23, no 11. P. 2101-2103.

-
- ⁷² Matsuda, H., Matsuo, T., Ioanoviciu, D., Wollnik, H., and Rabbel, V. Particle flight times through electrostatic and magnetic sector fields and quadrupoles to second order // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1982. Vol. 42, no 3. P. 157–168.
- ⁷³ Dawson, P. H. (ed.) “*Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications.*” // AIP Press, Woodbury. 1997.
- ⁷⁴ Major F. G., Gheorghe V. N., Werth G. *Charged Particle Traps. Physics and Techniques of Charged Particle Field Confinement* // Springer. 2005. 354 P.
- ⁷⁵ Werth G., Gheorghe V. N., Major F. G. *Charged particle traps II. Applications* // Springer. 2009. 276 P.
- ⁷⁶ Ghosh, P. K. “*Ion Traps.*” // Clarendon Press, Oxford. 1995.
- ⁷⁷ March, R. E., and Todd, J. F. J. (eds.). “*Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry,*” Vol. 1, *Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry* // CRC Press, Boca Raton. 1995.
- ⁷⁸ March, R. E., and Todd, J. F. J. “*Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*” // John Wiley, Somerset, NJ. 2005.
- ⁷⁹ Ионов Н. И., Мамырин Б. А., Фикс В. Б. Резонансный магнитный масс-спектрометр высокой разрешающей силы // *Журнал технической физики*. 1953. Vol. 23, no 11. P. 2194 – 2106.
- ⁸⁰ Мамырин Б. А., Французов А. А. Резонансный масс-спектрометр с высокой разрешающей способностью // *Приборы и техника эксперимента*. 1962. No 3. P. 114 -119.

-
- ⁸¹ Мамырин Б. А., Алексеенко С. А., Аруев Н. Н. Магнитный резонансный масс-спектрометр с разрешающей способностью 350 000 // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1981. Vol. 80, no 6. P. 2125 – 2131.
- ⁸² Toyoda, M., Okumura, D., Ishihara, M., and Katakuse, I. Multi-turn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors // Journal of Mass Spectrometry. 2003. Vol. 38, no 11. P. 1125–1142.
- ⁸³ Веренчиков А. Н., Явор М. И., Хасин Ю. И., Гаврик М. А. Многоотражательный планарный времяпролётный масс-анализатор. I. Режим высокого разрешения // Журнал технической физики. 2005. Vol. 75, no 1. P. 84–88.
- ⁸⁴ Wollnik, H., and Casares, A. An energy-isochronous multi-pass time-of-flight mass spectrometer consisting of two coaxial electrostatic mirrors // International Journal of Mass Spectrometry. 2003. Vol. 227, no 2. P. 217–222.
- ⁸⁵ Plaß W. R., Dickel T., Czok U., Geissel H., Petrick M., Reinheimer K., Scheidenberger C. and Yavor M. I. Isobar separation by time-of-flight mass spectrometry for low energy radioactive ion beam facilities // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2008. Vol. 266, no 19–20. P. 4560–4564.
- ⁸⁶ Заикин В. Г., Третьяков К. В.. История масс-спектрометрии в датах. Москва, ВМСО, 2018
- ⁸⁷ Галль Л. Н. Физические основы масс-спектрометрии и ее применение в аналитике и биофизике // СПб, изд-во Политехнического университета. 2010.

⁸⁸ Саченко В. Д., Якушев Е. М., Назаренко Л. М., Антонов А. С., Галль, Л. Н. Галль Н. Р., Бердников А. С. Ионно-оптическая схема малогабаритного масс-спектрометра для изотопного анализа водородно-гелиевых смесей // Масс-спектрометрия. 2019. Vol. 16, no 2. P. 146 – 152.

⁸⁹ Yavor, M. I., Belov, V. D., and Pomozov, T. V. Fringing field correction of the second order angular aberration in sector field electron energy analyzers // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2008. Vol. 168, no 1–3. P. 29–33.

⁹⁰ Livingood J. J. The optics of dipole magnets // Academic Press, New York and London. 1969.

⁹¹ Фишкова Т. Я., Шпак Е. В. Масс-анализатор с двумерным магнитным полем // Журнал технической физики. 1980. Vol. 61, no. 10. P. 169-175.