

Проблемы аналитической коррекции aberrаций масс-анализаторов статических масс-спектрометров.
Александров М. Л., Галль Р. Н., Саченко В. Д. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 33—46.

Рассматриваются вопросы, связанные с расчетом выбора ионно-оптических систем масс-анализаторов, включающих секторные магнитные анализаторы с однородным полем и секторные электростатические анализаторы с цилиндрическим полем. Выводятся соотношения между геометрическими параметрами анализатора, при которых сводятся к нулю важнейшие aberrации изображения, включая и aberrации, вызывающие искривление изображения. Рассматриваются варианты однокаскадных (магнитных) и двухкаскадных (последовательно расположенные электростатический и магнитный анализаторы) систем. Исследуется взаимосвязь коэффициента приведенной дисперсии (отношение коэффициента линейной дисперсии по массам к величине коэффициента оптического увеличения) и aberrаций изображения. Обсуждаются вопросы влияния краевых полей электростатического и магнитного полей на параметры изображения. Приводятся конкретные варианты ионно-оптических систем однокаскадных (магнитных с однородным полем) и двухкаскадных (Э—М — с двойной фокусировкой) масс-анализаторов. Лит. — 13 назв., ил. — 4, табл. — 1.

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ КОРРЕКЦИИ АБЕРРАЦИЙ МАСС-АНАЛИЗАТОРОВ СТАТИЧЕСКИХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

В последние годы наблюдается интенсивное и широкое проникновение масс-спектрометрических методов анализа в различные области науки и техники: ядерную физику, химию, медицину, космическую технику, биологию и т. д. В некоторых случаях возможно использование масс-спектрометров с разрешающей способностью в несколько сотен, но для более тонких анализов, например в задачах структурного анализа сложных органических соединений, в определении точных масс атомов и т. д., требуется разрешение в десятки и сотни тысяч.

Обширная область применения масс-спектрометрических методов анализа и разнородность требований, предъявляемых к масс-спектрометрам, привели к созданию широкого класса масс-спектрометрических приборов. В настоящей работе рассматриваются только приборы, в которых используется комбинация статических секторных полей — цилиндрического конденсатора и однородного магнитного поля.

Существует довольно много работ, посвященных исследованию таких систем. Одной из наиболее известных является работа Хинтенбергера и Кенига [1], в которой представлены многочисленные варианты подобных систем.

Актуальность настоящей работы связана с вовлечением в рассмотрение так называемых вертикальных абберраций, значительно более весомых, чем те радиальные абберрации, которые рассмотрены в [1]. Учет этих абберраций в корне меняет характер исследования и расчета ионно-оптической системы анализатора.

Актуальность настоящей работы связана также с полным учетом действия протяженных краевых полей электростатического и магнитного отклоняющих элементов. Полученные с учетом краевых полей [2] выражения для тех абберрационных коэффициентов, которые рассмотрены в [1], значительно отличаются от соответствующих выражений Хинтенбергера и Кенига, на основе которых были рассчитаны приводимые ими варианты. Для удобства сравнения абберрационные коэффициенты в [2] представлены такой же структурой, как и в [1].

Корректность полученных в настоящей работе результатов подтвердилась построением в СКБ аналитического приборостроения высокопрецизионного масс-спектрометра с разрешающей способностью около 100 000 при достаточно высокой чувствительности.

Работа состоит из двух частей, первая из которых посвящена исследованию однокаскадных магнитных масс-спектрометров с круговыми границами, ортогональными осевой линии. Во второй части исследуется комбинация из последовательно расположенных электростатического и магнитного полей. Приводятся варианты с высоким значением приведенной дисперсии и полной коррекцией сферической и группы вертикальных абберраций.

1. Коррекция абберраций в магнитном анализаторе с однородным полем

Однокаскадные магнитные анализаторы находят широкое применение при решении большого круга изотопных и химических задач, при анализе продуктов ядерных реакций и т. д. К таким масс-спектрометрам обычно не предъявляют высоких требований по разрешающей способности, поскольку последняя ограничена принципиально не устранимой в магнит-

ном поле хроматической аберрацией. Обычный диапазон статических магнитных однокаскадных масс-спектрометров по разрешающей способности — от нескольких сот до нескольких тысяч, что оказывается вполне удовлетворительным при проведении рутинных анализов. Однако переход к высоким значениям разрешающей способности, как правило, сопряжен в таких приборах с резкой потерей чувствительности, так как этот переход обычно связан со значительной коллимацией пучка. Поэтому проблема исследования возможности увеличения чувствительности в магнитных масс-спектрометрах — одна из актуальных. Эта проблема тесно связана с проблемой коррекции важнейших геометрических аберраций.

Наиболее известные исследования в этом направлении принадлежат Кервину [3] и Хинтенбергеру [4]. Ими были найдены варианты полной коррекции сферической аберрации. При этом Кервиным был рассмотрен случай произвольных криволинейных границ магнитного поля и показано, что можно подобрать такую геометрию границ, при которой будет достигнута угловая фокусировка любого порядка (идеальная фокусировка). В этом случае пучок заряженных частиц входит в поле и выходит из него под некоторыми углами к нормали к границе магнитного поля. Хинтенбергером были предложены варианты, в которых коррекция сферической аберрации достигается при ортогональном входе и выходе пучка за счет закругления торцов полюсных наконечников.

Эти и более поздние исследования касались рассмотрения лишь сферической аберрации изображения, сформированного плоским пучком. Однако, как показали сравнительно недавние исследования [5], аберрации изображения, обусловленные пространственной вариацией пучка, существенно могут превышать сферическую аберрацию. Эти аберрации (назовем их в дальнейшем вертикальными), на которые впервые указал Берри [6], вызывают искривление изображения и дополнительное его уширение и в основном обусловлены влиянием рассеянных полей магнитного анализатора. Поэтому для расчета вертикальных аберраций необходимо в полной мере учесть действие краевых полей магнита на движение заряженных частиц. В работе [2] приведены выражения с учетом краевых эффектов для всех аберраций второго порядка в магнитном анализаторе с однородным полем, ограниченным круговыми границами, ортогональными осевой траектории пучка. В настоящей работе поставлена цель выяснить возможности коррекции наиболее существенных аберраций изображения, сформированного пространственным пучком на основе уже найденных для них выражений.

Пусть состояние пучка ионов в начальный момент вылета из источника ионов описывается некоторым вектором $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_6)$, при этом α_1, α_2 — угловые координаты в горизонтальном и вертикальном направлениях; α_3, α_4 — поперечные координаты в горизонтальном и вертикальном направлениях (рис. 1); α_5 и α_6 — относительная энергия и относительная масса частицы. Тогда координаты изображения каждой из частиц пучка в фокальной плоскости можно представить в виде разложения по параметрам α_i , где ось y направлена перпендикулярно оси движения пучка x и лежит в средней плоскости $z=0$ (плоскость симметрии анализатора), так что (x, y, z) — ортогональная правая тройка:

$$\left. \begin{aligned} y &= \sum \Delta_i \alpha_i + \sum \Delta_{i,j} \alpha_i \alpha_j + \dots, \\ z &= \sum \Delta_{i,z} \alpha_i + \dots \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь и далее все линейные величины измеряются в единицах r — радиуса осевой окружности в магнитном поле (рис. 2).

Оптический смысл коэффициентов Δ достаточно очевиден: Δ_3 — коэффициент линейного уширения объекта; Δ_{4z} — коэффициент линейного удлинения объекта; Δ_5 и Δ_6 — коэффициенты линейной дисперсии соответственно по энергиям и массам; $\Delta_{11} \alpha_1^2$ — сферическая аберрация;

$(\Delta_{22}\alpha_2^2, \Delta_{24}\alpha_2\alpha_4, \Delta_{44}\alpha_4^2)$ — группа вертикальных aberrаций и т. д. Равенство $\Delta_1=0$ является условием фокусировки пучка по угловой расходимости в горизонтальной плоскости. Все коэффициенты разложения (1) можно определить путем интегрирования уравнений движения в соответствующих полях и последовательной сшивки траекторий.

Условие фокусировки по углам ($\Delta_1=0$) в секторном магнитном анализаторе с однородным полем в случае ортогональных входа и выхода пучка

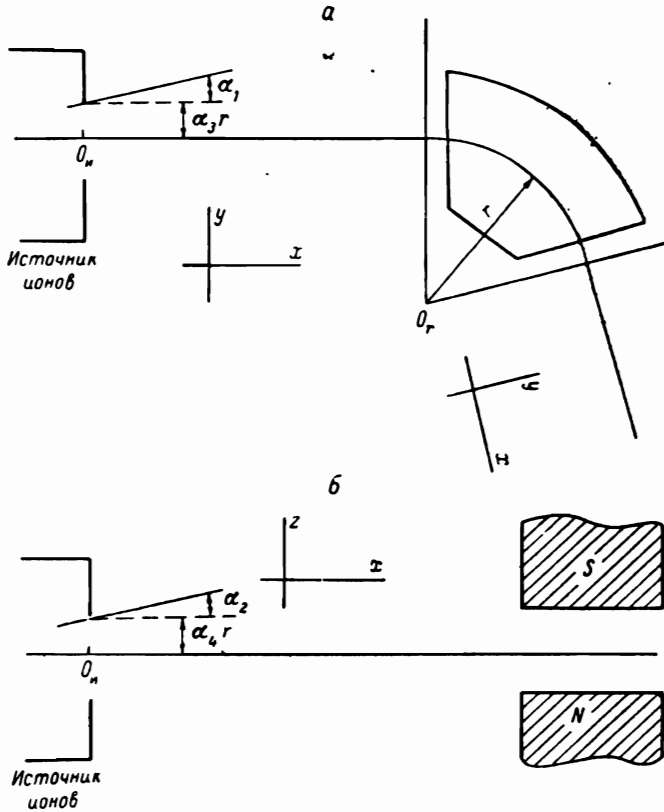


Рис. 1. Геометрический смысл параметров пучка $\{\alpha_i\}$ в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях.

O_n — местоположение выходной щели источника ионов; O_r — центр кривизны осевой окружности.

может быть записано в виде аналитического аналога известного геометрического правила Барбера (рис. 2):

$$\left. \begin{aligned} \varphi + F' + F'' &= \pi, \\ \operatorname{tg} F' &= \lambda', \operatorname{tg} F'' = \lambda'', \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где φ — угол поворота частиц; λ' и λ'' — плечи анализатора. Введем в рассмотрение параметр асимметрии анализатора γ :

$$\gamma = \frac{\cos F'}{\cos F''} = \sqrt{\frac{1 + \lambda''^2}{1 + \lambda'^2}}. \quad (3)$$

Тогда на основании (2) можно записать следующие выражения.

I. $\Delta_i = \lambda_i^0 + \delta_i^f$ ($i = 1, 3, 5, 6$):

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1^0 &= 0, \delta_1^f \equiv 0, \\ \Delta_3^0 &= -\gamma, \delta_3^f \equiv 0, \\ \Delta_5^0 &= \Delta_6^0 = \frac{1}{2}(1 + \gamma), \delta_5^f = \delta_6^f = -\frac{1}{2}(1 + \gamma) I. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

II. $\Delta_{ij} = \Delta_{ij}^0 + \Delta_{ij}^f + \delta_{ij}^f$ ($i \neq 2, 4; j \neq 2, 4; i \leq j$); $\Delta_{ij}^f = \delta_{ij}^f \equiv 0$ ($i \neq 2, 4; j \neq 2, 4$):

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{11}^0 &= -\frac{1}{2} \left[\gamma \lambda'^2 \left(\frac{\lambda'}{r'} - 1 \right) + \frac{\lambda''^2}{\gamma^2} \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) \right] - \Delta_6^0 (1 + \lambda'^2), \\ \Delta_{13}^0 &= -\lambda' \left[\gamma \left(\frac{\lambda'}{r'} - 1 \right) + 2\Delta_6^0 \right] - \frac{\lambda''}{\gamma} \cos \varphi \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right), \\ \Delta_{33}^0 &= -\frac{1}{2} \left[\gamma \left(\frac{\lambda'}{r'} - 1 \right) + 2\Delta_6^0 + \cos^2 \varphi \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) \right]; \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

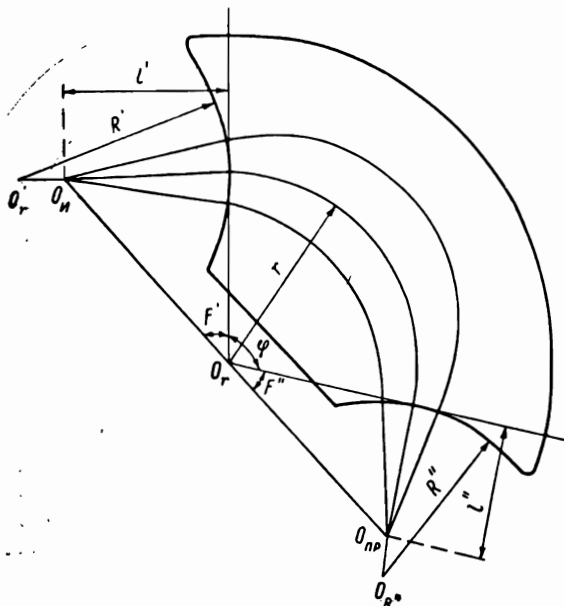


Рис. 2. Правило Барбера.

Точки O_n (местоположение выходной щели источника ионов), O_{nr} (положение щели приемника) и O_r (центр кривизны осевой окружности) лежат на одной прямой. В тексте вместо величин l', l'', R' и R'' используются безразмерные $\lambda' = l'/r$, $\lambda'' = l''/r$, $r' = R'/r$, $r'' = R''/r$.

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{15}^0 &= \lambda' \Delta_6^0 - \frac{\lambda''}{2\gamma} \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) (1 - \cos \varphi), \\ \Delta_{35}^0 &= \Delta_6^0 - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) (1 - \cos \varphi) \cos \varphi, \\ \Delta_{55}^0 &= -\frac{3}{4} \Delta_6^0 - \frac{1}{8} \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) (1 - \cos \varphi)^2; \end{aligned} \right\} \quad (4б)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{16}^0 &= \Delta_{15}^0, \quad \Delta_{36}^0 = \Delta_{35}^0, \quad \Delta_{66}^0 = \Delta_{55}^0, \\ \Delta_{66}^0 &= 2\Delta_{55}^0 + \Delta_6^0. \end{aligned} \right\} \quad (4в)$$

III. $\Delta_{ij} = \Delta_{ij}^0 + \Delta_{ij}^f + \delta_{ij}^f$ ($ij = 22, 24, 44$):

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{22}^0 &= -\frac{1}{2} (1 + \gamma), \\ \Delta_{22}^f &= \frac{1}{2} (\varphi + \lambda')^2 \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) + \frac{1}{2} \gamma \lambda'^2 \left(\frac{\lambda'}{r'} - 1 \right), \\ \delta_{22}^f &= I_1 \lambda' \left[\varphi (\varphi + \lambda') \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) - 2\Delta_6^0 \right]; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{24}^0 &\equiv 0, \\ \Delta_{24}^f &= \lambda' \gamma \left(\frac{\lambda'}{r'} - 1 \right) + (\varphi + \lambda') \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right), \\ \delta_{24}^f &= I_1 \left[\varphi (\varphi + 2\lambda') \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) - 2\Delta_6^0 \right]; \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{44}^0 &\equiv 0, \\ \Delta_{44}^f &= \frac{1}{2} \left[\gamma \left(\frac{\lambda'}{r'} - 1 \right) + \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right) \right], \\ \delta_{44}^f &= I_1 \varphi \left(\frac{\lambda''}{r''} - 1 \right). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Здесь:

$$\left. \begin{aligned} I &= \int_{x_a}^{x_b} (1 - h(x)) \int_{x_a}^x h(t) dt dx, \\ I_1 &= \int_{x_a}^{x_b} h(x) (1 - h(x)) dx; \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$h(x)$ — распределение краевого поля (в единицах H_0 — напряженности однородного магнитного поля) вдоль оси x ; x_a, x_b — границы протяженности краевого поля:

$$h(x_a) = 0, \quad h(x_b) = 1, \quad 0 < h(x) < 1, \quad x \in (x_a, x_b); \quad (9)$$

r' и r'' — радиусы кривизны эффективных границ магнитного поля (r' и r'' положительны в случае вогнутых границ и отрицательны, если границы выпуклы). Коэффициенты Δ сгруппированы по следующим признакам: I — коэффициенты первого порядка; II — коэффициенты радиальных aberrаций второго порядка; III — коэффициенты вертикальных aberrаций второго порядка. Индексом «ноль» отмечены результаты, не обусловленные действием краевых полей; индексом «f» (fringing) обозначены эффекты краевых полей, при этом выделены эффекты δ^f , зависящие от конкретной формы спада краевого поля $h(x)$, и эффекты Δ^f , не зависящие от вида $h(x)$, а обусловленные лишь дифференциальными характеристиками краевого поля.

Из (4) видно, что на величинах радиальных aberrаций действие протяженных краевых полей не сказывается. Этот эффект был предсказан в работе Малова [7]. Отметим, что этот вывод справедлив лишь по отношению к эффективным границам Герцога [8].

В отличие от радиальных aberrаций группа вертикальных aberrаций ($\Delta_{22}, \Delta_{24}, \Delta_{44}$) в основном обусловлена действием краевых полей. Однако если радиусы кривизны границ поля подчинены условиям

$$r' = \lambda', \quad r'' = \lambda'', \quad (10)$$

то практически весь краевой эффект «исчезает» и для группы вертикальных aberrаций ($\Delta_{22}^f = \Delta_{24}^f = \Delta_{44}^f = 0$). При этом в выражениях для коэффициентов остаются лишь поправки δ^f , определяющиеся конкретной формой спада краевого поля.

Таким образом, при условиях (10) все результаты, полученные в рамках модели с резко обрывающимися «эффективными» границами однородного магнитного поля, с точностью до малых поправок δ^f совпадают с соответствующими результатами, найденными с учетом влияния краевого поля.

На практике часто используют анализаторы с $\varphi = 90^\circ$. В этом случае из (2) следует

$$\lambda'' = \gamma, \quad \lambda' = 1/\gamma, \quad (11)$$

и формулы (4) несколько упрощаются. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся варианты.

1.1. Прямолинейные границы ($r' = r'' = \infty$)

Из (4)—(7) находим

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{11} &= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma^2} + \gamma \right), \quad \Delta_{15} = 1 + \frac{1}{2\gamma}, \quad \Delta_{55} = -\frac{1}{4} - \frac{3\gamma}{8}, \\ \Delta_{44} &= -\frac{1}{2} (1 + \gamma + I_1 \pi), \\ \Delta_{24} &= -\left(\frac{\pi}{2} + 1 + \frac{1}{\gamma} \right) - I_1 \left(1 + \gamma + \frac{\pi}{2} \left(\frac{\pi}{2} + \frac{2}{\gamma} \right) \right), \\ \Delta_{22} &= -\frac{1}{2} \left(\left(\frac{\pi}{2} + \frac{1}{\gamma} \right)^2 + 1 + \gamma + \frac{1}{\gamma} \right) - I_1 \left(\frac{\pi}{2} \left(\frac{\pi}{2} + \frac{1}{\gamma} \right) + 1 + \gamma \right) / \gamma. \end{aligned} \right\} (12)$$

Видим, что ни одна из этих aberrаций не может быть обращена в нуль. При этом Δ_{55} , Δ_{44} — возрастающие функции, а коэффициенты Δ_{15} , Δ_{24} являются монотонно убывающими функциями переменной γ (поправка I_1 в Δ_{24} в достаточно широком диапазоне γ практически не влияет на характер монотонности). Минимальное значение $|\Delta_{11}|$ определяется в точке, где производная равна нулю:

$$|\Delta_{11}|_{\min} = |\Delta_{11}|_{\gamma=\sqrt[3]{27}} = \sqrt[3]{\frac{27}{32}} \approx 0.95. \quad (13)$$

При $\gamma \gg 1$ величина $|\Delta_{11}|$ возрастает линейно: $\Delta_{11} \sim -1/2\gamma$, при $\gamma \ll 1$ коэффициент $|\Delta_{11}|$ возрастает как $\frac{1}{2}\gamma^2$.

Минимальное значение $|\Delta_{22}|$ также определить несложно с помощью производной и численного решения соответствующего кубического уравнения. В результате получим

$$|\Delta_{22}|_{\min} = |\Delta_{22}|_{\gamma \approx 2.26} \approx 3.90. \quad (14)$$

Весьма существенным фактором, определяющим разрешающую способность, является величина приведенной дисперсии $D = |\Delta_6|/|\Delta_3|$:

$$D = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right). \quad (15)$$

Так как эта величина является монотонно убывающей функцией переменной γ , то увеличение γ вызывает уменьшение предельной разрешающей способности.

Наиболее используемыми магнитными анализаторами являются симметричные анализаторы. Проведенный выше краткий анализ показывает, что симметричные однокаскадные варианты ($\gamma=1$) — наиболее оправданные компромиссные решения. В симметричном случае получаем

$$\left. \begin{aligned} \Delta_3 &= -1, \quad \Delta_5 = \Delta_6 = 1.0, \quad D = 1.0, \\ \Delta_{11} &= -1, \quad \Delta_{15} = 1.5, \quad \Delta_{55} = -0.625, \\ \Delta_{44} &= -1.01, \quad \Delta_{24} = -3.64, \quad \Delta_{22} = -4.86. \end{aligned} \right\} (16)$$

1.2. Выпуклые границы ($r' < 0$, $r'' < 0$)

Преобразованием правой части первого равенства (4) можно получить

$$\Delta_{11} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma^2 r'} + \frac{\gamma}{r''} \right) - \frac{1}{2} \left(\gamma + \frac{1}{\gamma^2} \right). \quad (17)$$

Видим, что в случае выпуклых границ появляется реальная возможность свести к нулю сферическую aberrацию, хотя, как это видно из (5)—(7), при этом должны увеличиться вертикальные aberrации.

Условие равенства правой части (17) нулю совпадает с условием полной коррекции сферической аберрации, найденным Хинтенбергером. Это условие дает на плоскости $(1/r', 1/r'')$ пучок прямых с угловым параметром γ^{-3} :

$$\left(\frac{1}{r''} + 1\right) + \frac{1}{\gamma^3} \left(\frac{1}{r'} + 1\right) = 0.$$

Наибольшую известность приобрел симметричный вариант ($\gamma=1$, $r'=r''=-1$), реализованный в ряде известных масс-спектрометров [9].

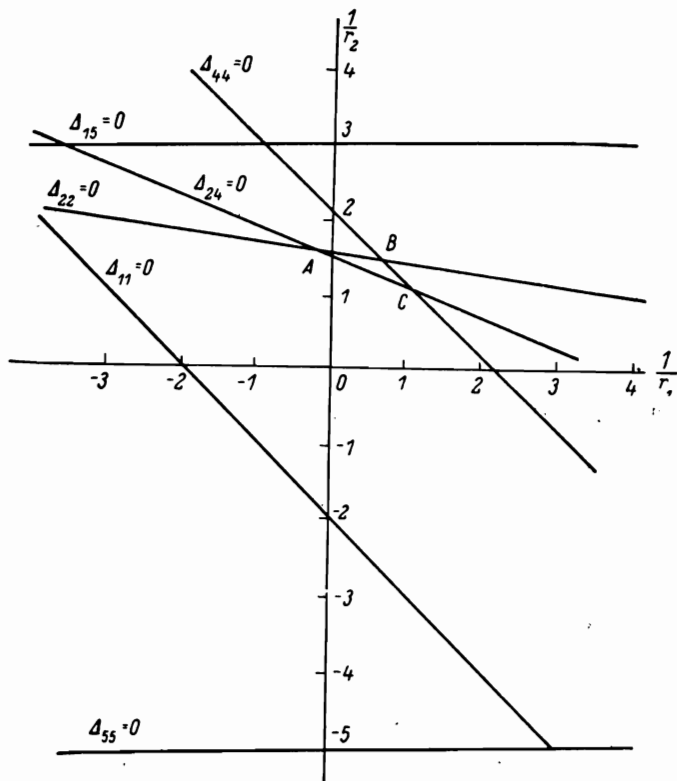


Рис. 3. Линии нулевых уровней аберрационных коэффициентов при $\gamma=1$, $\varphi=90^\circ$.

В этом варианте, как нетрудно видеть из (4), равны нулю, кроме Δ_{11} , еще коэффициенты Δ_{13} , Δ_{33} и Δ_{56} :

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{11} &= 0, \quad \Delta_{13} = 0, \quad \Delta_{33} = 0, \quad \Delta_{56} = 0, \\ \Delta_{15} &= 2, \quad \Delta_{55} = -0.5, \\ \Delta_{44} &= -2.03, \quad \Delta_{24} = -7.27, \quad \Delta_{22} = -8.71. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

1.3. Вогнутые границы ($r' > 0$, $r'' > 0$)

Этот вариант не был рассмотрен Хинтенбергером, поскольку здесь принципиально невозможно осуществить полную коррекцию сферической аберрации, что легко видеть из (17). Однако в случае вогнутых границ появляется возможность значительно уменьшить вертикальные аберрации, сведя две из них к нулю. Действительно, при пренебрежении поправками δ' одна из таких возможностей очевидна из (5)–(7):

$$r' = \lambda', \quad r'' = \lambda''. \quad (19)$$

В этом случае

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{24} = 0, \quad \Delta_{44} = 0, \quad \Delta_{22} = -(1 + \gamma)/2, \\ \Delta_{11} = -\frac{1}{2}\left(\gamma + \frac{1}{\gamma^2} + \frac{1}{\gamma} + 1\right), \quad \Delta_{15} = \frac{1}{2}\left(3 - \frac{1}{\gamma}\right), \quad \Delta_{55} = -\frac{1}{8}\left(5 + \frac{1}{\gamma}\right). \end{aligned} \right\} (20)$$

Выше было отмечено, что соотношения (19) по существу нейтрализуют действие протяженных краевых полей, сводя все краевые эффекты лишь к малым поправкам δ' к коэффициентам Δ_{22} , Δ_{24} .

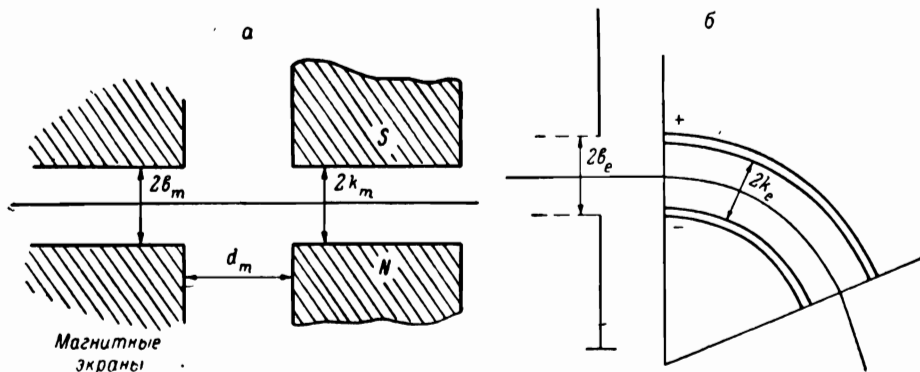


Рис. 4. Геометрия краевых областей магнитного (а) и электростатического (б) анализаторов.

Расчеты проводились при $b_m = d_m = k_m$, $b_e = 0.52k_e$, $d_e = 0.405k_e$ для случая $k_e = 2k_m = \frac{1}{25} r_m$. В этом случае эффективная граница магнитного поля отстоит от границы полюсного наконечника на расстояние $\xi = 0.72k_m$, а эффективная граница поля конденсатора совпадает с границей электродов конденсатора.

Другие возможные варианты коррекции вертикальных aberrаций показаны на рис. 3, где приведены линии нулевых уровней коэффициентов Δ_{22} , Δ_{24} и Δ_{44} при $\gamma=1$ с учетом поправок δ' . В частности, при $r' = \infty$, $r'' = 0.69$, $\lambda' = \lambda'' = 1$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{22} = 0, \quad \Delta_{24} = 0.17, \quad \Delta_{44} = -0.27, \\ \Delta_{11} = -1.7, \quad \Delta_{15} = 0.77, \quad \Delta_{55} = -0.8. \end{aligned} \right\} (21)$$

Для расчета поправок δ' использовались функции распределения, найденные Герцогом [10], для случая $b_m = d_m = k_m$ (рис. 4, а) при $k_m = \frac{1}{50} r$.

1.4. Общий случай

На рис. 3 для $\varphi = 90^\circ$, $\gamma = 1$ приведены линии нулей основных aberrационных коэффициентов в зависимости от радиусов кривизны границ магнитного анализатора. Видно, что в рассматриваемом случае одновременную коррекцию всех наиболее значимых aberrаций осуществить невозможно, хотя можно полностью исключить две геометрические aberrации. При этом варианты с полной коррекцией двух вертикальных aberrаций расположены в вершинах треугольника ABC : A ($-0.285, 1.497$), B ($0.629, 1.360$), C ($0.988, 1.012$):

$$\begin{aligned} \Delta_{22}^{(A)} = 0, \quad \Delta_{24}^{(A)} = 0, \quad \Delta_{44}^{(A)} = -0.4, \quad \Delta_{11}^{(A)} = -1.6, \quad \Delta_{15}^{(A)} = 0.75, \quad \Delta_{55}^{(A)} = -0.8; \\ \Delta_{22}^{(B)} = 0, \quad \Delta_{24}^{(B)} = 0.56, \quad \Delta_{44}^{(B)} = 0, \quad \Delta_{11}^{(B)} = -2.0, \quad \Delta_{15}^{(B)} = 0.8, \quad \Delta_{55}^{(B)} = -0.8; \\ \Delta_{22}^{(C)} = -1.0, \quad \Delta_{24}^{(C)} = 0, \quad \Delta_{44}^{(C)} = 0, \quad \Delta_{11}^{(C)} = -2, \quad \Delta_{15}^{(C)} = 1.0, \quad \Delta_{55}^{(C)} = -0.75. \end{aligned}$$

Из рис. 3 видно также, что для одновременной коррекции любых двух геометрических aberrаций (включая и сферическую) необходимо, чтобы

граница магнитного поля, обращенная к приемнику, была вогнутой. Отметим, однако, что возможность одновременного сведения к нулю сферической и одной из вертикальных aberrаций в данном случае имеет лишь теоретический интерес, так как практически для реализации этого условия требуется очень большая кривизна границ полюсных наконечников.

1.5. Обсуждение и выводы

Проведенный анализ показывает, что возможности сведения к нулю aberrаций в магнитных однокаскадных масс-анализаторах с однородным полем и круговыми границами, ортогональными осевой траектории, довольно ограничены. В лучшем случае возможна полная коррекция двух геометрических aberrаций второго порядка за счет подбора определенной геометрии границ полюсных наконечников и частичного уменьшения ряда других aberrаций за счет вариации угла поворота частиц в магнитном поле и параметра асимметрии анализатора γ . Однако возможности вариации γ ограничены: при $\gamma > 1$ уменьшается величина приведенной дисперсии, с которой связана предельная разрешающая способность масс-спектрометра, поэтому разрешающая способность в этом случае будет падать. При $\gamma < 1$ будут увеличиваться и приведенная дисперсия, и предельная разрешающая способность. Однако, поскольку уменьшение γ вызывает увеличение наиболее существенных нескорректированных aberrационных коэффициентов, достижение относительно высокой реальной разрешающей способности связано с жесткой коллимацией пучка, т. е. со значительной потерей чувствительности. При повышении чувствительности за счет увеличения размеров пучка будет происходить резкое падение реальной разрешающей способности. Этот эффект связан не только с ростом величин aberrаций, но и с тем, что с ростом последних разрешающая способность становится пропорциональной линейной дисперсии по массам, которая в отличие от приведенной дисперсии с уменьшением γ уменьшается.

Случай $\gamma = 1$ является удобным компромиссным вариантом. Этот класс систем удобен как с конструктивной точки зрения, так и с эстетической, чем, по-видимому, и объясняется широкое распространение симметричных систем.

2. Коррекция aberrаций в двухкаскадных системах с двойной фокусировкой

Основными недостатками однокаскадных магнитных анализаторов, рассмотренных выше, являются принципиальная невозможность устранения дисперсии по энергиям и ограниченные возможности коррекции aberrаций. Это не дает возможности построить масс-спектрометр с достаточно высокой разрешающей способностью, основываясь только на магнитных анализаторах. Ионно-оптическая система анализатора высокопрецизионного масс-спектрометра должна осуществлять двойную фокусировку первого порядка в горизонтальной плоскости и допускать широкие возможности для полной коррекции наиболее значимых aberrаций и одновременно с этим увеличения приведенной дисперсии. Ниже будет показано, что для достижения этих целей достаточно рассмотреть системы, состоящие из двух последовательных отклоняющих элементов: цилиндрического конденсатора и однородного магнитного поля. Как уже отмечалось во введении, подобные системы были исследованы Хинтенбергером и Кенигом, работа которых сыграла в свое время весьма положительную роль в развитии масс-спектрометрии. Однако эта работа основывалась на ряде упрощающих предположений. В частности, модель поля, в рамках которой авторы [1] получили выражения для коэффициентов радиальных aberrаций Δ_{11} , Δ_{15} и Δ_{55} и провели на основе их расчет безaberrационных ва-

риантов, не учитывала действия краевых полей. Для магнитных однородных полей, как было отмечено в предыдущем разделе, выражения для радиальных аберраций с учетом краевых полей не изменятся, если иметь в виду в этих выражениях не реальные границы полюсных наконечников магнита, а эффективные границы, введенные Герцогом [8].

Однако ситуация меняется в корне при рассмотрении радиальных аберраций секторного цилиндрического конденсатора. В этом случае, как показал расчет [2], введение эффективных границ поля лишь частично компенсирует результат действия протяженных краевых полей. Дополнительными эффектами, не учитываемыми в рамках модели резко спадающего поля цилиндрического конденсатора, ограниченного эффективными границами, являются сдвиг фокусов в продольном направлении [11], который может быть весьма значительным и составлять десятки миллиметров, а также изменение величин коэффициентов оптического увеличения и дисперсии по энергиям, причем эти изменения могут быть весьма заметными и составлять несколько процентов величины коэффициента. Другим важнейшим дополнительным эффектом краевого поля цилиндрического конденсатора является полное изменение выражений для радиальных аберраций.

Целью проводимого исследования является определение условий, при которых происходит полная коррекция наиболее значимых горизонтальных и вертикальных аберраций с учетом влияния протяженных краевых полей магнитного (с однородным полем) и электростатического (с цилиндрическим полем) анализаторов в режиме ортогонального входа пучка в поле и выхода из него. Это исследование будет базироваться на выражениях аберрационных коэффициентов, полученных в [2].

Условие угловой фокусировки ($\Delta_1^e = 0$) в секторном электростатическом цилиндрическом анализаторе можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{2}\varphi_e + \arctg(\sqrt{2}\lambda'_e) + \arctg(\sqrt{2}\lambda''_e) &= \pi, \\ \lambda'_e &= l'_e/r_e, \quad \lambda''_e = l''_e/r_e. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Индексом e здесь помечены параметры электростатического анализатора; φ_e , r_e , λ'_e и λ''_e — угол поворота, радиус осевой окружности и плечи энергоанализатора. Величины, относящиеся к магнитному анализатору, будем отмечать индексом m . Для удобства анализа поправки на реальную форму спада краевого поля опустим. Тогда с учетом (22) можно записать следующие выражения.

I. Коэффициенты первого порядка:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1^e &= 0, \\ \Delta_3^e &= -\gamma_e, \quad \gamma_e = \sqrt{\frac{2\lambda_e''^2 + 1}{2\lambda_e'^2 + 1}}, \\ \Delta_5^e &= \frac{1}{2}(1 + \gamma_e), \\ \Delta_6^e &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

II. Коэффициенты радиальных аберраций:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{11}^e &= -\frac{1 + \gamma_e}{3\gamma_e^2}(2 + \gamma_e - \gamma_e^2 + 6\lambda_e''^2), \\ \Delta_{13}^e &= -\frac{8}{3}\left(\frac{\lambda_e''^2(\lambda'_e + \lambda''_e)}{2\lambda_e'^2 + 1} + \lambda'_e(1 + \gamma_e)\right), \\ \Delta_{33}^e &= -\frac{2}{3}\left(2 + \gamma_e + \frac{(2\lambda_e'\lambda_e'' - 1)(1 + 2\lambda_e'\lambda_e'' + 4\lambda_e''^2)}{(2\lambda_e'^2 + 1)(2\lambda_e''^2 + 1)}\right) = \\ &= -\frac{2}{3}\left(2 + \gamma_e(1 + \cos\sqrt{2}\varphi_e) + \lambda_e''\frac{\sin(2\sqrt{2}\varphi_e)}{\sqrt{2}}\right), \\ \Delta_{15}^e &= -\frac{1}{2}\Delta_{13}^e, \quad \Delta_{35}^e = -\Delta_{33}^e, \quad \Delta_{55}^e = \frac{1}{4}\Delta_{33}^e. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

III. Коэффициенты вертикальных aberrаций:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{22}^e &= -\frac{1}{2}(1 + \gamma_e), \\ \Delta_{24}^e &= 0, \quad \Delta_{44}^e = 0. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

2.1. Условие двойной фокусировки

Для двухкаскадной системы, состоящей из последовательно расположенных электростатического и магнитного анализаторов, при условиях (2) и (22) будем иметь

$$\Delta_3 = \gamma_m \gamma_e, \quad (26)$$

$$\Delta_5 = \frac{1}{2}(1 + \gamma_m) - \frac{1}{2}\gamma_m(1 + \gamma_e) \frac{r_e}{r_m}. \quad (27)$$

Таким образом, условие одновременной фокусировки по углам и энергиям ($\Delta_1^e = \Delta_1^m = \Delta_5 = 0$) можно записать в виде системы равенств

$$\left. \begin{aligned} r_m \left(1 + \frac{1}{\gamma_m}\right) &= r_e(1 + \gamma_e), \\ \sqrt{2}\varphi_e + \arctg(\sqrt{2}\lambda_e') + \arctg(\sqrt{2}\lambda_e'') &= \pi, \\ \varphi_m + \arctg \lambda_m' + \arctg \lambda_m'' &= \pi. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

2.2. Коррекция aberrаций

Aberrации, обусловленные вертикальными параметрами пучка (α_2, α_4), описываются следующей суммой:

$$y_\zeta = \Delta_{22}\alpha_2^2 + \Delta_{24}\alpha_2\alpha_4 + \Delta_{44}\alpha_4^2. \quad (29)$$

При условиях (2) и (22) будем иметь

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{44} &= \Delta_{44}^m, \\ \Delta_{24} &= \Delta_{24}^m + 2\Delta_{44}^m \Delta_{2\zeta}^e \frac{r_e}{r_m}, \\ \Delta_{22} &= \Delta_{22}^m + \left(\Delta_{24}^m + \Delta_{44}^m \Delta_{2\zeta}^e \frac{r_e}{r_m} \right) \Delta_{2\zeta}^e \frac{r_e}{r_m} + \gamma_m(1 + \gamma_e) \frac{r_e}{2r_m}, \\ \Delta_{2\zeta}^e &= \varphi_e + \lambda_e' + \lambda_e''. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Подставляя (5) — (7) в правые части (30), при условии (28) будем иметь

$$y_\zeta = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_m''}{r''} - 1 \right) z_2^2 + \frac{1}{2} \gamma_m \left(\frac{\lambda_m'}{r'} - 1 \right) z_1^2; \quad (31)$$

здесь z_1, z_2 — вертикальные координаты иона, вылетевшего из источника с параметрами (α_2, α_4) соответственно у входной и выходной эффективных границ магнитного анализатора. Легко видеть, что наиболее простой вариант коррекции всей aberrационной суммы (29) реализуется при условиях (19):

$$r' = \lambda_m', \quad r'' = \lambda_m'',$$

т. е. когда радиусы границ магнитного поля равны соответствующим плечам магнитного анализатора. Отметим, что эти соотношения выделяют ионно-оптические системы, образующие класс так называемых развязанных систем, который введен и рассмотрен в работе [12].

Коэффициент сферической aberrации Δ_{11} определяется равенствами

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{11} &= \Delta_{11}^m \alpha_1^2 + \Delta_{11}^e \frac{r_e}{r_m}, \\ L_1 &= \cos \sqrt{2}\varphi_e - \sqrt{2}\lambda_e'' \sin \sqrt{2}\varphi_e. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Правую часть второго равенства с учетом (1) можно преобразовать к виду

$$\alpha_1 = -1/\gamma_e, \quad (33)$$

и тогда выражение для Δ_{11} запишется в виде

$$\Delta_{11} = \frac{1 + \gamma_m}{3\gamma_e^2} \left(6\lambda_e'^2 + \gamma_e(1 - \gamma_e) - \frac{1}{2}(3\lambda_m'^2 - 1) \right), \quad (34)$$

откуда найдем условие коррекции сферической аберрации

$$\Delta_{11} = 0 \Leftrightarrow 3\lambda_m'^2 = 12\lambda_e''^2 + 2\gamma_e(1 - \gamma_e) + 1. \quad (35)$$

Итак, для выполнения условий двойной фокусировки с коррекцией сферической и вертикальных аберраций в системе Э—М

$$\Delta_1 = \Delta_1^e = \Delta_1^m = \Delta_5 = \Delta_{11} = \Delta_{22} = \Delta_{24} = \Delta_{44} = 0. \quad (36)$$

достаточно удовлетворить следующей системе равенств:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{2}\varphi_e + \arctg(\sqrt{2}\lambda_e') + \arctg(\sqrt{2}\lambda_e'') &= \pi, \\ \varphi_m + \arctg \lambda_m' + \arctg \lambda_m'' &= \pi, \\ 2\lambda_e''^2 + 1 &= \gamma_e^2(2\lambda_e'^2 + 1), \\ \lambda_m''^2 + 1 &= \gamma_m^2(\lambda_m'^2 + 1), \\ r_e(1 + \gamma_e) &= r_m \left(1 + \frac{1}{\gamma_m} \right), \\ \lambda_m'^2 &= \frac{1}{3} (12\lambda_e''^2 + 2\gamma_e(1 - \gamma_e) + 1), \\ r' &= \lambda_m', \quad r'' = \lambda_m'', \\ \lambda_m' &= \frac{l_m'}{r_m}, \quad \lambda_m'' = \frac{l_m''}{r_m}, \quad \lambda_e' = \frac{l_e'}{r_e}, \quad \lambda_e'' = \frac{l_e''}{r_e}, \\ R' &= r' r_m, \quad R'' = r'' r_m. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Очевидно, равенства (37) неоднозначно определяют ионно-оптическую систему масс-анализатора. Все возможные варианты, удовлетворяющие системе (37), представляют собой совокупность точек в четырехмерном подпространстве пространства $(\varphi_e, r_e, l_e', l_e'', \gamma_e, \varphi_m, r_m, l_m', l_m'', R', R'', \gamma_m)$. Учитывая важность величин коэффициентов дисперсии Δ_6 и D , целесообразно расширить пространство переменных за счет включения этих двух параметров. Естественно, количество независимых переменных от этого не изменится. Воспользовавшись свободой выбора, рассмотрим симметричный вариант магнитного анализатора:

$$\gamma_m = 1, \quad D = 2, \quad \varphi_m = 90^\circ. \quad (38)$$

В этом случае

$$l_m' = l_m'' = R' = R'' = r_m, \quad \gamma_e = \frac{1}{2}. \quad (39)$$

Остальные параметры ионно-оптической системы равенствами (37) определяются однозначно:

$$\varphi_e = \frac{\pi}{2\sqrt{2}}, \quad r_e = \frac{4}{3} r_m, \quad l_e' = \frac{4\sqrt{2}}{3} r_m, \quad l_e'' = \frac{\sqrt{2}}{3} r_m. \quad (40)$$

Отметим, что в полученном варианте реализуется двойная фокусировка спектра масс вдоль линии фокусов в окрестности фокальной точки, лежащей на осевой траектории [13].

Вариант (38)—(40), скорректированный на малые поправки, определяющиеся конкретной формой спада краевых полей цилиндрического конденсатора и магнитного анализатора, был взят за основу ионно-оптической системы масс-анализатора МХ1310, на котором при достаточно хорошей чувствительности было достигнуто разрешение около 100 000 на уровне 5% пика.

Некоторые варианты ионно-оптических схем с шестью нулями ($\Delta_1 = \Delta_5 = \Delta_{11} = \Delta_{22} = \Delta_{24} = \Delta_{44} = 0$)

Параметры ионно-оптической системы	Варианты			
	1	2	3	4
φ_e	59°30'	63°40'	49°30'	68°17'
r_e	214.3	200.0	240.0	185.59
l'_e	413.42	292.54	346.37	230.16
l''_e	75.84	69.97	181.00	57.38
φ_m	90°0'	90°0'	90°0'	90°0'
r_m	150	150	150	150
l'_m	147.20	147.20	246.44	138.23
l''_m	152.84	152.84	91.30	162.77
R'	148.97	148.97	250.40	139.84
R''	151.02	151.02	90.43	160.77
D	2.57	2.04	2.05	1.81
Δ_6	1.01	1.01	0.80	1.04

В таблице приведено еще несколько вариантов с полной коррекцией абберационных коэффициентов Δ_{22} , Δ_{24} , Δ_{44} и Δ_{11} и двойной фокусировкой в горизонтальной плоскости. Все эти варианты рассчитаны с учетом краевых поправок. Для расчета соответствующих интегралов при расположении экранов и диафрагм, показанных на рис. 4, использовались функции распределения, найденные Герцогом [10].

2.3. Выводы

Таким образом, практически безабберационная система с двойной фокусировкой пучка по углам и энергиям может быть рассчитана на базе простых по конструкции элементов — цилиндрического конденсатора и однородного магнитного поля с круговыми границами, ортогональными осевой траектории. При этом возможность коррекции наиболее важных геометрических аббераций второго порядка в схеме Э—М может быть осуществлена при достаточно высоком значении приведенной дисперсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ возможности коррекции наиболее значимых аббераций изображения в однокаскадных и двухкаскадных масс-анализаторах касался лишь сравнительно простых в конструктивном плане ионно-оптических систем, включающих в качестве отклоняющих и фокусирующих элементов однородное магнитное поле и цилиндрический конденсатор. Вместе с тем показано, что на основе последовательной комбинации этих элементов можно создать масс-анализатор с достаточно высокой разрешающей способностью. Эта возможность была подтверждена созданием в СКБ аналитического приборостроения масс-спектрометра МХ1310 с разрешающей способностью свыше 100 000 на уровне 5% пика. Характеристики этого масс-спектрометра были затем воспроизведены в серии приборов.

В заключение авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук Л. Н. Галль за постоянные дискуссии по затронутой теме, во многом способствующие написанию настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хинтенбергер Г., Кениг Л. А., в кн.: Успехи масс-спектрометрии. М., 1963, с. 28.
2. Александров М. Л., Галль Л. Н., Саченко В. Д., Научные приборы, 1976, № 12, с. 26.
3. Kerwin L., Rev. Sci. Instr., 1949, v. 20, p. 36.
4. Hintenberger H., Rev. Sci. Instr., 1949, v. 20, p. 748.
5. Matsuda H., Intern. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 1971, v. 6, p. 385.
6. Berry C. E., Rev. Sci. Instr., 1956, v. 27, p. 849.
7. Малов А. Ф. О некоторых ионно-оптических свойствах статических аксиально-симметричных магнитных и электрических полей. Автореф. канд. дис. М., 1961.
8. Herzog R., Phys. Z., 1940, Bd 41, S. 18.
9. Перечень разработанных приборов. Л., 1969.
10. Herzog R., Arch. Elektrotech., 1935, Bd 29, S. 790.
11. Саченко В. Д., Трубочеев Г. М., Корочкин А. М., Тез. VI Всесоюз. семинара по численным методам в электронной оптике, Рязань, 1978, с. 91.
12. Малов А. Ф., Трубочеев Г. М., ЖТФ, 1977, т. 47, с. 2043.
13. Саченко В. Д., Галль Р. Н., Фридлянский Г. В., ЖТФ, 1979, т. 49, с. 1491.