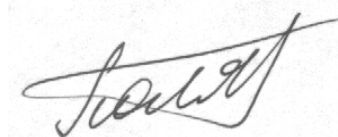


Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина»

На правах рукописи



Поляков Алексей Сергеевич

**ОСОБЕННОСТИ КВАДРУПОЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ
КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ В ЛИНЕЙНОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКЕ**

Специальность:

01.04.04 – Физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор

Коненков Николай Витальевич

Рязань – 2016

Оглавление

Оглавление	2
Введение	4
Глава 1 Обзор литературы	15
1.1 Квадрупольный фильтр масс	15
1.2 Дипольное резонансное возбуждение колебаний ионов	19
1.3 Квадрупольное резонансное возбуждение колебания ионов	25
1.4 Обоснование и постановка задачи	30
Глава 2 Масс-селективность параметрического квадрупольного резонансного возбуждения колебаний ионов	32
2.1 Уравнения движения	32
2.2 Метод построения контура возбуждения	34
2.3 Условия резонансного параметрического возбуждения колебаний ионов	35
2.4 Влияние резонансных частот на контур возбуждения	37
2.5 Влияние времени возбуждения на разрешающую способность.	43
2.6 Влияние давления буферного газа	49
2.7 Резонансное возбуждение непрерывного потока ионов	54
2.8 Выводы	56
Глава 3 Влияние конструктивного параметра r/r_0 на контур возбуждения	58
3.1 Аналитическое описание поля, создаваемого круглыми электродами	59
3.2 Уравнения движения ионов в мультипольных полях при квадрупольном возбуждении	63
3.3 Расчет контура возбуждения $S(q)$ при квадрупольном возбуждении	65
3.4 Влияние соотношения $\gamma = r/r_0$ на форму массового пика	66
3.5 Влияние гексапольной и октупольной пространственных гармоник поля на форму массового пика	70
3.6 Выводы	74
Глава 4 Тандемный фильтр масс с ВЧ питанием	75
4.1 Режекторный фильтр масс	75

4.2 Расчет тандемного фильтра масс	78
4.3 Описание экспериментальной установки	80
4.4 Экспериментальное исследование тандемного фильтра масс с параметрическим резонансным возбуждением колебаний ионов	84
4.5 Выводы	87
Глава 5 Форма пика в верхнем острове стабильности при амплитудной модуляции ВЧ напряжения	88
5.1 Постановка задачи и метод ее решения	88
5.2 Острова стабильности	89
5.3 Уравнения движения ионов	90
5.4 Контур пропускания КФМ для идеального поля	92
5.5 Форма пика фильтра масс с круглыми электродами	98
5.6 Выводы	100
Заключение	101
Список использованных источников:	103
Приложения	111

Введение

Актуальность проблемы

Линейные ловушки пришли на смену трехмерных ловушек Пауля из-за ограничения последних по ионной емкости, которая ограничивается рабочим объемом. Пространственный заряд ионов приводит к сдвигу массовых пиков по шкале масс, к снижению разрешающей способности и потере чувствительности. Работа линейных ловушек основана на масс-селективном резонансном выводе ионов из объема ловушки. На практике используются два способа вывода ионов: аксиальный (фирма AB SCIEX) и поперечный вывод через щель электрода (фирма Thermo Finnigan). Для резонансного масс-селективного возбуждения колебаний ионов используется так называемое *дипольное* возбуждение, когда на два противоположных электрода через трансформатор подается резонансное ВЧ напряжение малой амплитуды на частоте основной временной гармоники колебаний ионов.

Актуальность исследования процесса параметрического *квадрупольного* резонансного возбуждения обусловлена целью создания линейной ловушки, используемой в качестве масс-селективного детектора газового хроматографа, т.к. при регистрации хроматографических пиков требуется высокая скорость сканирования. Необходимую скорость сканирования по массам ионов обеспечивает ионная линейная ловушка, для работы которой используется только ВЧ напряжение. Если процесс дипольного возбуждения детально изучен, то процесс квадрупольного параметрического резонансного возбуждения ионов в линейной ловушке в литературе не достаточно освещен. Таким образом, работа направлена на исследование ряда режимов разделения ионов по удельным зарядам путем использования параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов.

Цель и задачи диссертационной работы

Из представленного анализа литературных данных [5-18], следует, что наиболее изученной является ионная ловушка (как трехмерная ловушка Пауля, так и линейная ловушка) на основе модели гармонического осциллятора с внешней вынуждающей силой. Нам представляется, что данная модель имеет ограничения, поскольку она не описывает адекватно движение *ансамбля* ионов в процессе дипольного возбуждения. Процесс *резонансного параметрического квадрупольного возбуждения* не достаточно исследован [24,27,34], в частности, не установлена зависимость разрешающей способности линейной ловушки от рабочего параметра q , от частоты возбуждения ν , допустимой амплитуды квадрупольного напряжения от параметра q , а также влияние давления буферного газа на условия возбуждения.

Идеи, изложенные в работах [34,35] по созданию тандемного анализатора, как указывалось ранее, требуют экспериментальной проверки. Поэтому одной из целей работы являлась разработка и создание тандемного фильтра масс, ВЧ генератора, вакуумной установки и адаптация программного обеспечения для экспериментальной проверки эффективности полосового заградительного фильтра масс (префильтра) на интервале значений $q = 0 - 0.2$.

Является важным знание оптимальной конфигурации электродов ловушки [1,2], характеризуемой отношением $\gamma = r/r_0$, для случая квадрупольного возбуждения. Поэтому следующей задачей работы являлось моделирование формы контура квадрупольного возбуждения для различных значений параметра γ с целью установления диапазона изменения γ , в котором обеспечивается наилучшая разрешающая способность и форма контура возбуждения.

Исследование условий возбуждения рабочего острова стабильности путем амплитудной модуляции ВЧ напряжения, исходя из условия максимума произведения коэффициента пропускания T на разрешающую способность $R_{0.5}$, то есть $T \cdot R_{0.5} - \max$.

Научная новизна

Впервые установлено, что разрешающая способность квадрупольного процесса резонансного возбуждения колебаний ионов, характеризуемая разрешающей способностью, не зависит от резонансной частоты при заданном значении q и метода возбуждения: дополнительным ВЧ напряжением, амплитудной или частотной модуляцией ВЧ напряжения.

Впервые показано, что разрешающая способность масс-селективного возбуждения, контролируемая параметром q , определяется дисперсией $d\beta/dq$ и пропорциональна времени возбуждения n , выраженного в числе периодов ВЧ поля.

Впервые получено, что требуемая глубина амплитудной модуляции m_a , при которой обеспечивается возбуждение 90% ионов заданной массы, обратно пропорциональна времени возбуждения n , то есть $m_a \sim 1/n$, при этом с ростом параметра q величина m_a убывает.

Впервые обнаружено, что амплитуда q_{ex} или глубина модуляции m_a линейно возрастает с увеличением давления p буферного газа. На плоскости параметров (p, q_{ex}) и (p, m_a) область резонансных условий имеет вид полосы с линейными границами, которая разделяет на две области, в одной из которых возбуждение отсутствует, а в другой имеет место перевозбуждение, когда ионы попадают на электроды и теряются. Наличие буферного газа всегда приводит к потере разрешения.

Впервые предложен способ масс-сепарации ионов в пролетном периодическом режиме, когда используется только ВЧ напряжение с амплитудной модуляцией.

Численное моделирование показало, что независимо от способа параметрического резонансного квадрупольного возбуждения путем амплитудной или частотной модуляции, а также использования дополнительного ВЧ напряжения, оптимальное соотношение $r/r_0 = 1.12 - 1.13$.

Впервые показано, что использование амплитудной модуляции с малым индексом $m = 0.03$ и частотами $\omega = \Omega/10$ и $\omega = 9\Omega/10$ позволяет эффективно подавлять «хвосты» пиков и устранять искажения формы массового пика, вызванные применением цилиндрических электродов.

Достоверность научных выводов работы подтверждается качественным согласием теории с результатами эксперимента для дипольного возбуждения; соответствием численного моделирования для дипольного и квадрупольного возбуждения, проведенного совместно с университетом Британской Колумбии (Ванкувер), а также с институтом аналитического приборостроения РАН (С.-Петербург).

Практическая значимость работы

- детально исследован процесс квадрупольного резонансного возбуждения колебаний ионов и условия его реализации;
- установлена разрешающая способность в зависимости от рабочих условий;
- предложен периодический пролетный режим ионной ловушки, частично устраняющий проблему пространственного заряда;
- определена оптимальная конфигурация цилиндрических электродов линейной ловушки, характеризуемая параметром $\gamma = r/r_0$, при которой форма контура возбуждения наиболее симметрична и без значительных «хвостов».

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Разрешающая способность $R_{0.5}$ параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов в квадрупольном ВЧ электрическом поле пропорциональна времени возбуждения n и дисперсионной функции $\left(\frac{d\beta}{dq}\right)$ и выражается формулой $R_{0.5} = 0.5q \left(\frac{d\beta}{dq}\right) n = 0.5q \left(\frac{d\beta}{dq}\right) \frac{f}{V_S}$, где q – параметр уравнения Матье, β – характеристический показатель, определяющий частотный спектр колебаний ионов, n – время (выражаемое в числе n периодов $T = \frac{1}{f} = 2\pi/\Omega$ ВЧ поля) резонансного воздействия на группу ионов одной массы, V_S –

скорость сканирования. При этом при заданном значении q на всех допустимых резонансных частотах $\nu = \left(\frac{k}{P}\right)\Omega, k = 1, 2, \dots, P - 1$ разрешающая способность приближенно одинакова.

2. При квадрупольном возбуждении область рабочих параметров (p, q_{ex}) на плоскости давления буферного газа p и параметров возбуждения $q_{ex} (m_a)$ представляет собой растущую полосу, ограниченную линейными зависимостями $p_1 = \alpha_1 + hq_{ex}$ и $p_2 = \alpha_2 + hq_{ex}$, где α_1, α_2 и h - постоянные, зависящие от рода буферного газа, молекулярного иона и его удельного заряда.

3. Для предложенных технических способов квадрупольного резонансного возбуждения в ВЧ электрическом поле: дополнительным ВЧ напряжением, амплитудной или частотной (фазовой) модуляцией ВЧ напряжения, оптимальным является соотношение $r/r_0 = 1.12 - 1.13$, обеспечивающее наилучшую колоколообразную форму пика без сильного проявления «хвостов» контура возбуждения.

4. Использование амплитудной модуляции с малым индексом $m = 0.03$ и частотами $\omega = \Omega/10$ и $\omega = 9\Omega/10$ позволяет эффективно подавлять «хвосты» пиков и устранять искажения формы массового пика, вызванные применением цилиндрических электродов.

Реализация результатов работы

Результаты работы являются основой для разработки и создания линейной ионной ловушки в качестве масс-селективного детектора газового хроматографа на предприятии ООО «Шибболет» (г. Рязань).

Апробация работы

Результаты работы докладывались на десятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (С.-Петербург, РФ, 2010), на международном форуме по проблемам науки, техники и образования (Москва, РФ, 2011), на IV и V всероссийских конференциях с международным участием «Масс-

спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, РФ, 2011 и 2013), на международной научно-практических конференциях «Инновации в науке, производстве и образовании» (Рязань, РФ, 2011, 2013, 2014).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 работ, из них 3 статьи в печатных изданиях из списка ВАК, остальные – тезисы докладов на конференциях.

1. Коненков Н.В., Поляков А.С., Тепцов А.И. Квадрупольный фильтр масс с дополнительными цилиндрическими электродами // Высокие технологии и фундаментальные исследования. Т. 1: Сборник трудов Десятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». 09-11.12.2010, Санкт-Петербург, Россия / Под ред. А.П. Кудинова. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. — С. 268–269.

2. Chernyak E.Ya., Konenkov N.V., Korolkov A.N., Polyakov A.S. Resolution of Quadrupole Mass Filter with Amplitude Modulation of Applied RF Voltage // Масс-спектрометрия. — 2011. — Т.8, №3. — С. 189–194.

3. Поляков А.С., Корольков А.Н., Черняк Е.Я., Коненков, Н.В. Разрешающая способность квадрупольного анализатора с амплитудной модуляцией ВЧ напряжения // Тезисы докладов: Пятый съезд ВМСО. IV Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы», 5-9 сентября 2011 года, г. Москва. — М.: Всероссийское масс-спектрометрическое общество, 2011. — С. 140.

4. Корольков А.Н., Черняк Е.Я., Коненков Н.В., Поляков, А.С. Режекторный фильтр масс. // Материалы научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании». Сборник трудов научно-практической конференции, 24-26 октября 2011 г. — Рязань, 2011. — С. 4–8.

5. Поляков А.С. Режекторный квадрупольный фильтр масс.// Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования./ Под редакцией В.А. Малинникова, В.В. Вишневого — М.: Академия наук о Земле, 2011. — С. 126–128.

6. Коненков Н.В., Черняк Е.Я., Поляков А.С. Экспериментальное исследование ВЧ квадруполя с параметрическим резонансным возбуждением колебаний ионов // Сборник трудов Международной научно-практической конференции ИНПО-2013. — 2013. — С. 4–8.

7. Коненков Н.В., Поляков А.С., Черняк Е.Я. Квадрупольное возбуждение ионов в линейной ионной ловушке путем модуляции ВЧ напряжения // Материалы 5 всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». — М., 2013. — С. 113.

8. Булатов Р.А., Ган В.С., Поляков А.С., Черняк Е.Я. Разработка и исследование основных параметров малогабаритного квадрупольного анализатора // Материалы 5 всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». — М., 2013. — С. 114.

9. Коненков Н.В., Поляков А.С., Черняк Е.Я. Экспериментальное исследование ВЧ квадруполя с параметрическим резонансным возбуждением колебаний ионов // Материалы 5 всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». — М., 2013. — С. 122.

10. Douglas D.J., Polyakov A.S., Konenkov N.V. Quadrupolar ion excitation for radiofrequency-only mass filter operation. // Eur. J. Mass Spectrom. — 2014. — Vol. 20. — P. 207–214.

11. Поляков А.С., Коненков Н.В., Бердников А.С. Форма массового пика линейной ионной ловушки с цилиндрическими электродами при квадрупольном резонансном возбуждении колебаний ионов. // Научное приборостроение. — 2014. — Том 24, № 3, — С. 49–61.

12. Поляков А.С., Серегин К.Е., Коненков Н.В. Влияние на форму массового пика давления буферного газа в линейной ионной ловушке при амплитудной модуляции ВЧ напряжения. // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании». — Рязань, 2014. — С. 7–9.

13. Поляков А.С., Бобровский К.И., Коненков Н.В. Квадрупольное возбуждение в ионной ловушке с помощью дополнительного вч напряжения при наличии буферного газа. // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании». — Рязань, 2014. — С. 4–6.

14. Поляков А.С., Корольков А.Н., Коненков Н.В. Форма контура при квадрупольном возбуждении колебаний ионов в линейной ионной ловушке. // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании». — Рязань, 2014. — С. 10–12.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения. Работа содержит 112 страниц основного текста, включая 51 рисунок, 5 таблиц, библиографический список, состоящий из 88 источников на 8 страницах и приложение.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы и приведены основные научные положения, выносимые на защиту.

Глава I посвящена обзору литературы, на основании которой сформулированы задачи исследования. Рассмотрены физические принципы работы квадрупольного фильтра масс, спектр частот колебаний ионов. Представлены результаты теоретического и экспериментального исследования линейной ловушки с резонансным масс-селективным выводом ионов путем использования дополнительного дипольного ВЧ напряжения малой амплитуды. Указывается, что впервые такой способ предложил и обосновал Фишер в 1959 году. Далее Гёрингер и др. [8] развили теорию трехмерной ионной ловушки с дипольным возбуждением на основе использования эффективного потенциала для описания коллективного движения ионов. Позже многие авторы для теоретического описания движения ионов использовали модель колебаний ионов в форме гармонического осциллятора с затуханием под действием внешнего резонансного воздействия:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + c \frac{du}{dt} + \omega_0^2 u = f e^{i\omega_s t}, \quad (1)$$

где c – коэффициент затухания, описывающий вязкое трение, ω_0 – основная временная гармоника колебаний ионов, ω_s – частота дипольного возбуждения, $f = \frac{U_m e}{2r_0 m}$ – амплитуда вынуждающей силы, U_m – амплитуда дипольного возбуждения.

В работе Дугласа и др. [19] предложен альтернативный подход изучения механизма масс-селективности дипольного возбуждения в линейной ионной ловушке, основанный на траекторном усреднении контура массового возбуждения $S(q)$. Здесь S – доля ионов, достигших заданного уровня амплитуды колебаний при исходных определенных случайных начальных положениях и скоростях ионов.

Термин «квадрупольное возбуждение» связан с тем, что дополнительное «квадрупольное» резонансное напряжение подаётся, как и обычно, на все четыре электрода. Это приводит к тому, что одновременно по x и y координатам анализатора, имеет место параметрический резонанс. В результате вдоль изолиний β_x и β_y на (a, q) диаграмме формируются полосы неустойчивости. Задача диссертационной работы состояла в исследовании процесса масс-селективности квадрупольного возбуждения на основе подхода, развитого ранее для дипольного возбуждения.

В главе II представлены результаты исследования масс-селективности процесса квадрупольного резонансного параметрического возбуждения колебаний ионов, а также три способа квадрупольного возбуждения, достигаемых с помощью дополнительного ВЧ напряжения, амплитудной и частотной (или фазовой) модуляции ВЧ напряжения, при которых движение ионов описывается уравнениями:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} = -f(\xi)x; \quad \frac{d^2y}{d\xi^2} = +f(\xi)y, \quad (2)$$

где функция $f(\xi)$ описывает форму напряжения, прикладываемого к электродам ловушки:

(i) с возбуждением добавочным напряжением

$$f(\xi) = 2q \cos(2(\xi - \xi_0)) + 2q_{ex} \cos(2\nu\xi - 2\alpha);$$

(ii) с амплитудной модуляцией ВЧ напряжения

$$f(\xi) = 2q \cos(2(\xi - \xi_0)) [1 + m_a \cos(2\nu\xi - 2\alpha)] \text{ и}$$

(iii) с частотной модуляцией ВЧ напряжения

$$f(\xi) = 2q \cos[2(\xi - \xi_0) + m_f \cos(2\nu\xi - 2\alpha)].$$

Здесь $q = \frac{4eV}{m\Omega^2 r_0^2}$, e и m – заряд и масса иона, V и Ω – амплитуда ВЧ напряжения и частота ВЧ напряжения, r_0 – радиус окружности, вписанной между вершинами электродов, $q_{ex} = \frac{4eV_{ex}}{m\Omega^2 r_0^2}$ – параметр возбуждения, V_{ex} – амплитуда дополнительного ВЧ напряжения; $\xi = \Omega t/2$; $\nu = \omega/\Omega$, ω – резонансная частота, α – сдвиг фаз между ВЧ напряжением и модулирующим сигналом, m_a и m_f – параметры амплитудной и частотной модуляции.

Задача определения оптимального соотношения радиуса электрода r к «радиусу поля» r_0 , то есть $\gamma = r/r_0$ представлена в **главе III**. Для решения поставленной задачи используется численный метод расчета амплитуд A_k гармоник электрического поля $\Phi(x, y)$, генерируемых круглыми электродами $\Phi(x, y) = U \operatorname{Re} \sum_{K=0}^{\infty} A_K (x + iy)^K$. Знание амплитуд A_k позволяет аналитически описать уравнения движения ионов в ВЧ электрическом поле с квадрупольным возбуждением различными техническими методами. Используя траекторный метод построения контура возбуждения, исследуется влияние параметра $\gamma = r/r_0$ на форму массового пика. Из результатов моделирования контура возбуждения $S(q)$ (рисунок 3.6) следует, что независимо от способа параметрического резонансного квадрупольного возбуждения: путем амплитудной или частотной модуляции, а также использования дополнительного ВЧ напряжения, оптимальное соотношение $r/r_0 = 1.12 - 1.13$.

Глава IV посвящена экспериментальному исследованию тандемного (составного) фильтра масс, работающего только в ВЧ режиме сепарации с квадрупольным возбуждением. Первый фильтр Q1 масс предназначен для

удаления тяжелых масс ионов. Второй – основной анализатор Q2 работает вблизи граничной точки $q = 0.908$, когда эффект масс-сепарации обнаруживается из-за действия выходной краевой области. Как показал эксперимент, граница отсечки сильно затянута. Причиной тому является большой разброс по начальным координатам и поперечным входным скоростям.

В пятой главе представлены результаты исследования формы массового пика фильтра масс, работающего в верхнем острове стабильности. Рассматривается случай амплитудной модуляции. Острова стабильности показаны на рисунке 5.1. для ряда частот возбуждения $\nu = \beta$. В сравнении с обычным режимом сепарации при идеальном гиперболическом распределении потенциала применение амплитудной модуляции (рисунок 5.2в, $\nu = 1/2$) дает слабое увеличение разрешающей способности при одном и том же значения пропускания фильтра масс (40%). Использование амплитудной модуляции с малым индексом $m = 0.03$ и частотами $\nu = 1/10$ и $\nu = 9/10$ позволяет эффективно подавлять «хвосты» пиков и устранять искажения формы массового пика, вызванные применением цилиндрических электродов. Кроме этого достигается относительно высокая разрешающая способность ($R_{0.1} = 1000$) при малом времени $n \cong 100$ периодов сортировки ионов.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам проведенных исследований.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Квадрупольный фильтр масс

Детальное изложение теории работы квадрупольного фильтра масс представлено в книге “Quadrupole mass spectrometry and its applications” под редакцией Доусона [1], а также в современной книге “Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry” Марша и Тодда [2]. Здесь приведем результаты теории движения ионов в квадрупольных электрических полях, необходимые для изложения последующего материала.

Уравнения поверхностей электродов, создающих квадратичное распределение потенциала $\Phi(x, y, t) = \Psi(t)(x^2 + y^2)/r_0^2$, имеет вид для x пары электродов $x^2 - y^2 = r_0^2$ и для y пары электродов $x^2 - y^2 = -r_0^2$. В сборке квадрупольный анализатор представлен на рисунке 1.1.

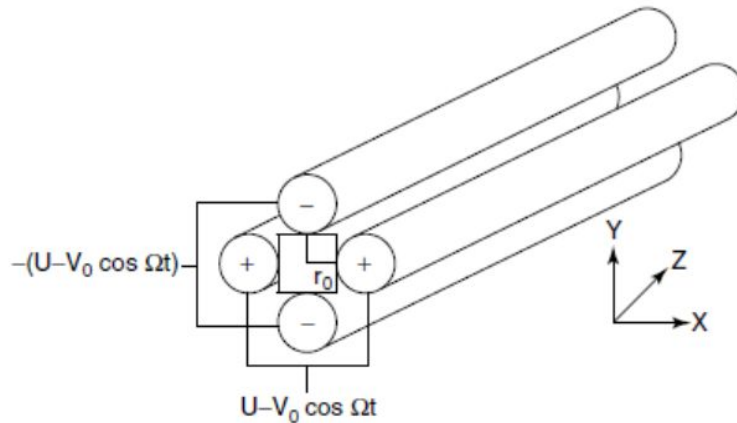


Рисунок 1.1 – Структура электродов квадрупольного фильтра масс и схема питания [2]

Конструктивный параметр r_0 – радиус вписанной окружности между вершинами электродов. Вместо электродов гиперболического сечения часто используют цилиндрические электроды с радиусом $r = 1.27r_0$ из-за упрощения изготовления и сборки электродов с микронной погрешностью. К парам x и y электродов подается комбинация постоянного U и переменного $V_0 \cos \Omega t$ вида $\Psi(t) = \pm(U - V_0 \cos \Omega t)$.

Для нахождения уравнений движения в поперечной плоскости (X, Y) используем второй закон Ньютона:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -ez \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial x}; \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = -ez \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial y}. \quad (1.1)$$

Выполняя дифференцирование (1.1), получим

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{2ez}{r_0^2} (U - V_0 \cos \Omega t) x; \quad (1.2)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{2ez}{r_0^2} (U - V_0 \cos \Omega t) y. \quad (1.3)$$

Введем новые переменные и безразмерные параметры a и q

$$X = x/r_0, \quad Y = y/r_0, \quad \xi = \Omega t/2, \quad (1.4)$$

$$a = \frac{8eU}{\left(\frac{m}{z}\right)r_0^2\Omega^2}; \quad q = \frac{4eV_0}{\left(\frac{m}{z}\right)r_0^2\Omega^2}. \quad (1.5)$$

Произведя замену переменных в уравнениях (1.2) и (1.3), получим

$$\frac{d^2 X}{d\xi^2} + (a - 2q \cos[2(\xi - \xi_0)])X = 0; \quad (1.6)$$

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} - (a - 2q \cos[2(\xi - \xi_0)])Y = 0. \quad (1.7)$$

Уравнения (1.6) и (1.7) представляют собой каноническое уравнение Матье, имеющее важное научное и прикладное значение. Решения этого уравнения выражаются через высшие трансцендентные четные и нечетные функции Матье. Теория этого уравнения изложена в монографии Мак-Лахлана [3].

Общее решение уравнения (1.6) имеет вид [2,3]:

$$x(\xi) = A e^{\mu \xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(2in\xi) + B e^{-\mu \xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \exp(-2in\xi), \quad (1.8)$$

где A и B – постоянные, зависящие от начальных условий: начального положения x_0 и скорости \dot{x}_0 , а также от начальной фазы ξ_0 влета иона в ВЧ поле. Коэффициенты C_{2n} ряда (1.8) зависят от параметров a и q . Здесь $\mu = \alpha + i\beta$ – комплексный характеристический показатель, $i = \sqrt{-1}$. Существует два типа решения (1.6): (а) $x(\xi)$ ограничена при $\xi \rightarrow \infty$ (траектория иона неустойчива) и (б) $x(\xi)$ неограниченно растет при $\xi \rightarrow \infty$ (траектория иона устойчива). Только при $\alpha = 0$ возможны устойчивые траектории, поскольку амплитуды колебаний ионов

экспоненциально нарастают из-за наличия множителей $e^{\alpha\xi}$ и $e^{-\alpha\xi}$. Доусон [1] выделяет 4 случая для характеристического показателя μ :

μ – реальное и нецелое, тогда решение нестабильно.

μ – комплексное, решение нестабильно.

$\mu = it$, t – целое, решение периодическое, но нестабильное.

$\mu = i\beta$ – мнимое и не целое число, решение **стабильно**. При $\alpha = 0$ выражение (1.8) преобразуется к виду:

$$x(\xi) = D \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta)\xi + E \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta)\xi. \quad (1.9)$$

Область параметров (a, q) , при которых решения стабильны, определяют области стабильности. Матричный метод расчета границ стабильности изложен в работе [4]. Рассчитанные границы по одной координате x ($a > 0$) указанным методом приведены на рисунке 1.2.

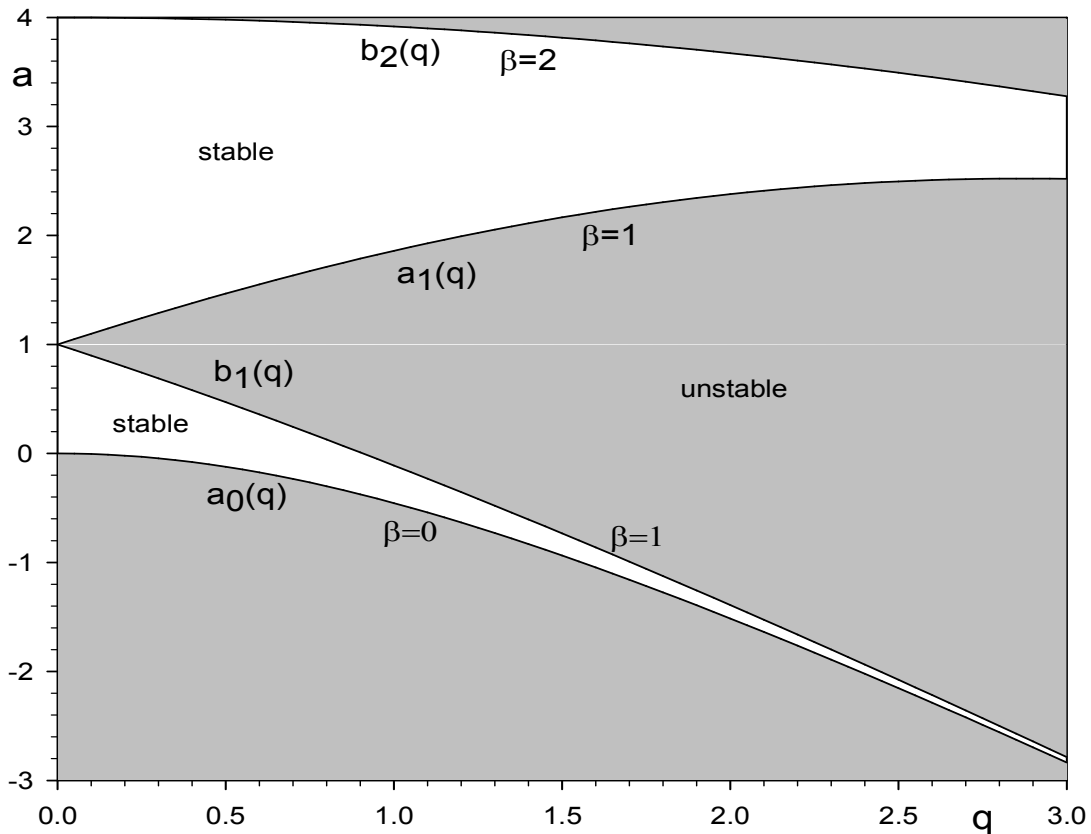


Рисунок 1.2 – Карта первой ($0 < \beta < 0$) и второй ($1 < \beta < 2$) областей стабильности на плоскости (a, q) параметров уравнения Матье для x траекторий

Для u траекторий $a < 0$ области стабильности получают зеркальным отражением областей для $a > 0$ относительно оси q . Область a, q параметров, при которых траектории стабильны одновременно по x и y координатам, получается наложением диаграмм для x и y траекторий. Таким методом полученная диаграмма первой области стабильности показана на рисунке 1.3.

Ионная ловушка работает при $a = 0$, когда используется только ВЧ напряжение. Тогда область стабильности – это интервал $[0 - 0.9080]$ по оси q . Интересно отметить одно свойство для параметра β , являющегося функцией параметра q . Если β представляет простую несократимую дробь $\beta = k/m$, где k и m – целые числа, причем $k < m$, то решение $x(\xi)$ периодически с периодом $2\pi m$, что непосредственно следует из уравнения (1.9). Из этого уравнения также следует, что колебания ионов имеют дискретный спектр частот

$$\omega_n = |2n + \beta|\Omega/2, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.10)$$

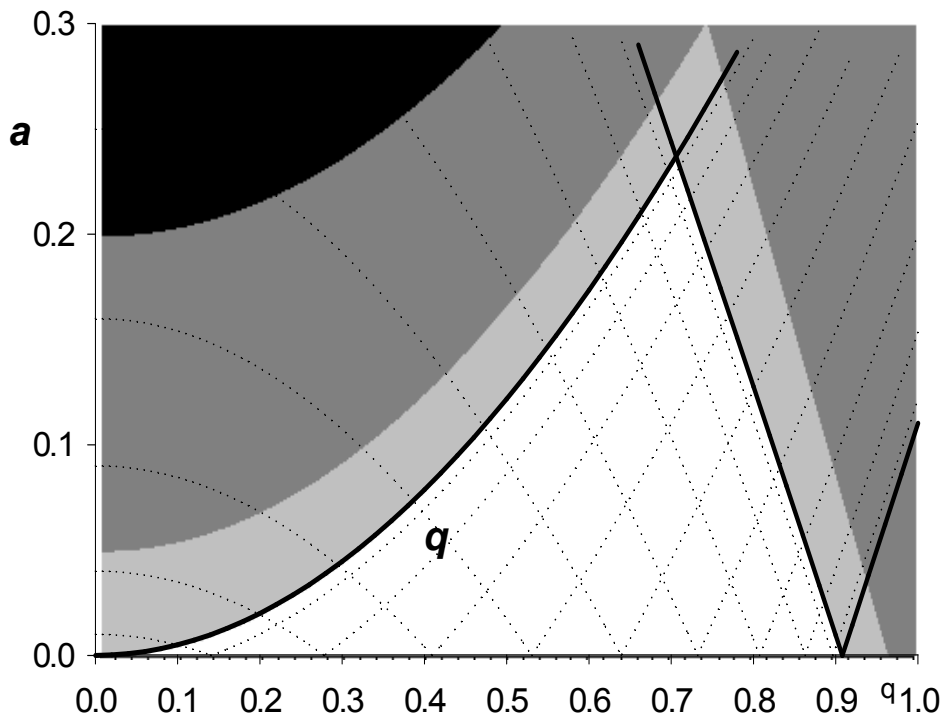


Рисунок 1.3 – Первая область стабильности на плоскости a, q параметров. Пунктирные линии – изолинии характеристического показателя β с шагом 0.1.

Области, отмеченные темным цветом различной градации, соответствуют

$$0 < \alpha < 0.1, 0.1 < \alpha < 0.2 \text{ и } \alpha > 0.2 \text{ [4].}$$

1.2 Дипольное резонансное возбуждение колебаний ионов

В современных квадрупольных масс-спектрометрах нашел широкое применение метод резонансного масс-селективного вывода ионов из линейной ловушки [2]. Для увеличения емкости используются линейные ловушки с поперечным [2,6] и аксиальным [2,5] выводом ионов. Линейная ионная ловушка (ЛИЛ, LIT – Linear Ion Trap) представляет собой простой квадруполь с ограничительными торцевыми электродами для удержания ионов в аксиальном (осевом) z направлении (рисунки 1.4 и 1.5).

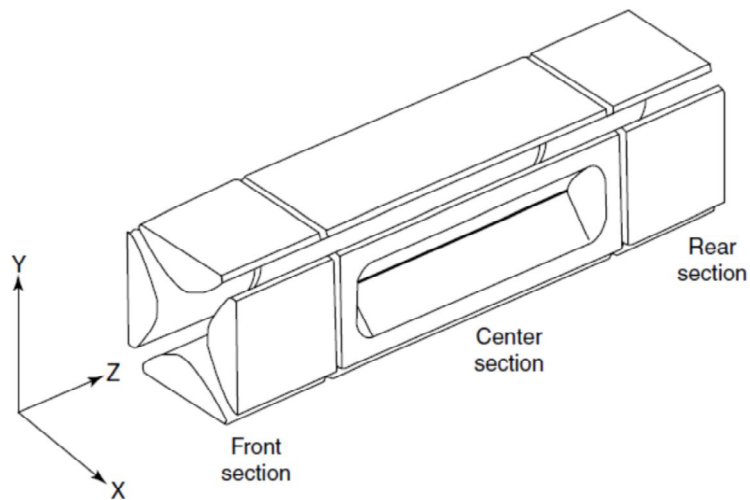


Рисунок 1.4 – Линейная ионная ловушка с поперечным выводом ионов через щель в одном электроде [2]

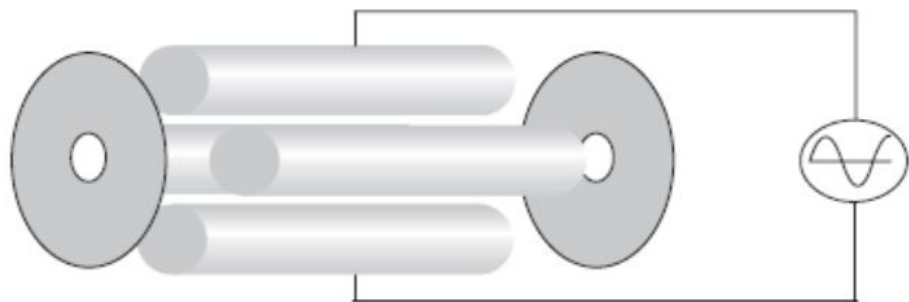


Рисунок 1.5 – Линейная ионная ловушка с аксиальным выводом ионов [2]

Масс-селективный вывод ионов из ловушки осуществляется путем резонансного возбуждения колебаний ионов дополнительным ВЧ напряжением на частоте основной временной гармоники колебаний ионов $\omega_0 = \beta\Omega/2$. При

дипольном возбуждении дополнительное напряжение $\pm V' \cos \omega t$ подают через ВЧ трансформатор на два противоположных электрода (рисунок 1.7). В результате реализуется приближенно постоянное электрическое поле, как в случае плоского конденсатора. Отсюда и происхождение термина «дипольное возбуждение». Основное квадрупольное напряжение $\pm V \cos \Omega t$ обычным способом подают на 4 электрода.

Ловушка работает следующим образом: её наполняют ионами, на торцевые квадрупольные электроды подают запирающее напряжение (+100В для положительных ионов). Далее осуществляется сканирование по массам путём увеличения амплитуды ВЧ напряжения. При определённых значениях амплитуды основного ВЧ поля и частоты и амплитуды дополнительного напряжения ионы данной массы резонансно увеличивают амплитуду колебаний. Далее ионы через щель в электроде попадают на детектор и регистрируются. Сканирование по массам осуществляется путём изменения амплитуды V ВЧ напряжения (амплитудная развертка).

Впервые такой способ масс-селективного возбуждения колебаний ионов предложил и осуществил Фишер [7] в 1959 году. Уравнение движения ионов по оси z в ловушке Фишера при наличии вынуждающей силы $b \cos(\alpha \xi + \delta)$ имеет вид [7]

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} + (a_z - 2q_z \cos 2\xi)z = b \cos(\alpha \xi + \delta), \quad (1.11)$$

где a_z и q_z – параметры уравнения Матье, $\xi = \Omega t / 2$ – безразмерное время,

$$b = - \frac{4eV_{Res}}{m\Omega^2 r_0^2}, \quad \alpha = \frac{2\omega_{Res}}{\Omega}, \quad (1.12)$$

e и m – заряд и масса иона, V_{Res} – амплитуда дополнительного ВЧ напряжения, Ω – угловая частота основного напряжения, α – безразмерная частота дипольного возбуждения. Выделяя только одну основную гармонику колебаний ω_0 , можно представить колебания иона как классический осциллятор с внешней вынуждающей силой $b \cos(\alpha \xi + \delta)$ [7]:

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} + \omega_0^2 z = b \cos(\alpha \xi + \delta). \quad (1.13)$$

Данный подход описания процесса дипольного возбуждения далее был развит во многих работах [8-13] на основе применения понятия эффективного потенциала, впервые использованный Демельтом [14] для описания коллективного движения ионов в квадрупольном поле. Применительно к квадрупольному электрическому полю движение ионов в первой области стабильности в любой точке (a, q) диаграммы стабильности можно описать линейным гармоническим осциллятором, что обеспечивает возможность усреднения колебаний ионов по всем гармоникам [14].

Эффективный потенциал (или псевдопотенциал) $\Phi_{eff}(x, y)$ ВЧ квадрупольного электрического поля при $a = 0$ равен [2]

$$\Phi_{eff}(x, y) = D(x^2 + y^2) = \frac{qV}{4}(x^2 + y^2), \quad (1.14)$$

где $D = \frac{qV}{4}$ – глубина потенциальной ямы двухмерной ловушки. Следует отметить, что эта формула справедлива вплоть до граничного значения $q = 0.9080$ [15]. Такой подход предполагает замену ВЧ электрического поля постоянным полем с распределением потенциала (1.14). Уравнения движения ионов в таком поле примут вид:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{qeV}{2}x; \quad m \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{qeV}{2}y. \quad (1.15)$$

Используя замену переменных $\tilde{x} = x/r_0$, $\tilde{y} = y/r_0$ и $\xi = \Omega t/2$ и возвращаясь к старым обозначениям x и y переменных \tilde{x} и \tilde{y} , находим, что движение ионов в поле с эффективным потенциалом может быть представлено моделью гармонического осциллятора:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + \frac{q^2}{2}x = 0; \quad \frac{d^2y}{d\xi^2} + \frac{q^2}{2}y = 0 \quad (1.16)$$

с собственной резонансной безразмерной частотой $\nu_0 = \frac{q}{\sqrt{2}}$. При малых значениях параметра q параметр стабильности $\beta = \frac{q}{\sqrt{2}}$ [1,2]. Следовательно, с учетом, что $\omega_0 = \beta\Omega/2$, то уравнения (1.16) описывают движение ионов с частотой ω_0 основной гармоники колебаний ионов.

Такое описание движения ионов является приближенным, поскольку зависимость характеристического показателя β от параметра q является нелинейной [2] на интервале $q = 0-0.9080$.

Введение контролируемой октупольной пространственной гармоникой трехмерной ловушки с добавлением гелия для охлаждения ионов позволило получить рекордное значение разрешающей способности $R_{0.5} = 130000$ при $m/z = 3510\text{Th}$ [16].

Высокая разрешающая способность $R_{0.5} = 33000$ при дипольном возбуждении на ионах с $m/z = 502$ представлена на рисунке 1.6, которую достигли Шварц и др. при низкой скорости сканирования 27.8Th/s [17] в 1991 году.

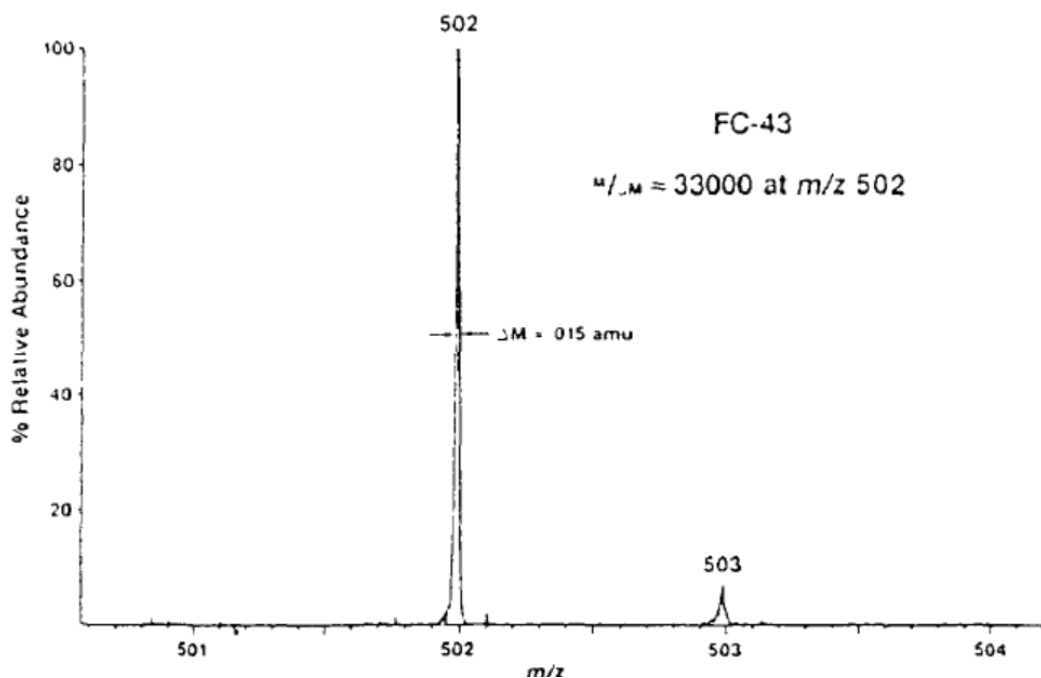


Рисунок 1.6 – Участок масс-спектра с высоким разрешением $R_{0.5} = 33000$ на ионах с $m/z = 502$ [18]

Основываясь на экспериментальных результатах и используя формализм эффективного потенциала, Гёрингер и др. [8] развили теорию трехмерной ловушки с дипольным возбуждением. В дальнейшем этот подход широко применялся во многих теоретических работах [8-13]. Так, влияние на работу ловушки ряда параметров, в частности, давления буферного газа, исследуется в работе [9].

При наличии дополнительного дипольного возбуждения и ион-молекулярных столкновений (моделируется параметром затухания c) движение ионов в псевдопотенциальном поле описывается дифференциальным уравнением [9]:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + c \frac{du}{dt} + \omega_0^2 u = f e^{i\omega_s t}, \quad (1.17)$$

где c – коэффициент затухания, описывающий вязкое трение, ω_0 – основная временная гармоника колебаний ионов, ω_s – частота дипольного возбуждения, $f = \frac{U_m e}{2r_0 m}$ – амплитуда вынуждающей силы, U_m – амплитуда дипольного возбуждения. Параметр затухания c и частота ω_0 могут служить мерой между псевдопотенциальной силой f и силой трения. Для случая, когда буферный газ – воздух, то при давлении 1Торр, частота ω_0 почти в 10 раз больше параметра c . При частотном сканировании дипольного ВЧ напряжения уравнение движения иона имеет вид:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + c \frac{du}{dt} + (\omega_0^2 + at^2)u = f e^{i\omega_s t}, \quad (1.18)$$

где a – скорость частотной развертки, $a = \frac{2\sqrt{2}e}{(m/z)r_0^2} \frac{RF_{rate}}{\Omega}$ и RF_{rate} – скорость амплитудной развертки основного ВЧ напряжения.

В работе [19] представлена методология численного моделирования процесса масс-сепарации ионов в ионной ловушке с дипольным возбуждением колебаний ионов. Используется GPU система, позволяющая в 10000 раз увеличить скорость генерации траекторий ионов по сравнению с CPU системой организации счета. Расширенные возможности позволяют моделировать большое число траекторий ионов для различных конфигураций электродов ловушки с целью построения формы массового пика. На основании моделирования формы пика анализируется влияние геометрии щели для вывода, амплитуды и фазы дипольного возбуждения. Авторы отмечают, что расчет ансамбля траекторий требует чрезвычайных временных затрат. Расчет одного спектра требует нескольких часов. С 2006 года появились компьютеры с унифицированной архитектурной платформой (CUDA) с программируемым графическим

процессором (GPU) [86]. Это позволяет параллельно решать такие задачи, как умножение матриц, расчет ансамбля траекторий и т.д. [86].

Работа [86] сфокусирована на исследовании масс-селективного резонансного процесса вывода ионов из ловушки с целью повышения характеристик приборов. Для расчета распределения поля и траекторий ионов разработана программа ThermoSIM. Использовался компьютер NVIDIA CUDA 4.2, включающий процессор Xeon x5550 2.67GHz, 24GB оперативной памяти и графический модуль Tesla Fermi c2050. Интегрирование уравнений движения ионов осуществлялось методом Рунге-Кутты 4-го порядка с фиксированным шагом интегрирования. Спектр ионов в окне 50Th формировался на основе расчета 10240 траекторий всего за 12 секунд. Расчет электрического поля производился с помощью программного продукта SIMION [88]. Были рассмотрены 15 электродных структур. Частота ВЧ поля составляла 1200кГц и частота дипольного ВЧ напряжения – 400кГц, рабочая точка $q_x = 0.785$, что соответствует $\beta_x = 2/3$.

Более подробно исследование процесса дипольного возбуждения в линейной ионной ловушке представлено в работе Дугласа и Коненкова [19]. Предложен новый подход моделирования контура возбуждения $S(q)$ с помощью прямого траекторного интегрирования уравнений движения. Начальные координаты и поперечные скорости описывались случайным Гауссовским распределением. Впервые были установлены требуемые амплитуды дополнительного резонансного напряжения от рабочей точки q вывода ионов. Установлена зависимость разрешающей способности от параметра q , скорости сканирования V_m и частоты $f = 2\pi/\Omega$ в виде $R_{0.5} = C q \left(\frac{d\beta}{dq}\right) \frac{f}{V_m}$, где функция $\beta(q)$ определяет дисперсию между частотой возбуждения и массой иона. Показано, что возможно эффективное резонансное возбуждение на первых гармониках колебаний ионов. Учет влияния буферного газа показал, что с ростом давления разрешающая способность растет. При давлении буферного газа аргона 2.815мТор на частоте возбуждения $\omega = (2 - \beta)\Omega/2$ ($q = 0.85$) разрешающая

способность составляет $R_{0,5} = 10000$, что противоречит теоретическим результатам, основанным на использовании модели гармонического осциллятора с затуханием [9]. Данный подход свободен от недостатка, связанного с описанием коллективного движения ионов с помощью псевдопотенциала.

Важный результат был получен в работе [20], в которой определена оптимальная конфигурация цилиндрических электродов анализатора, характеризуемая параметром $\gamma = r/r_0$, где r – радиус стержней и r_0 – радиус, вписанной окружности между вершинами электродов. Диапазон значений $\gamma = 1.14 - 1.16$, полученный на основе расчета ансамбля траекторий ионов в процессе резонансного дипольного возбуждения, соответствует наиболее симметричному контуру и наибольшей разрешающей способности. Результат был получен на основе расчета ансамбля траекторий ионов в процессе резонансного дипольного возбуждения. При этом поле анализатора описывалось аналитически, что позволяет быстро генерировать ансамбль траекторий ионов со случайным начальным распределением по координатам и скоростям.

1.3 Квадрупольное резонансное возбуждение колебания ионов

Термин «квадрупольное возбуждение» связан с тем, что дополнительное резонансное напряжение подается на четыре электрода через ВЧ трансформатор с заземленной средней точкой вторичной обмотки трансформатора (рисунок 1.7). В этом случае реализуется параметрический квадрупольный резонанс на частотах собственных колебаний ионов, отличающихся от частот при дипольном резонансе. Вынуждающая сила F при этом пропорциональна координате x смещения иона: $F_x = kx$. Реализовать параметрический резонанс можно гармоническим изменением одного из параметров движения иона: (а) использованием дополнительного ВЧ квадрупольного напряжения, (б) путем амплитудной модуляции ВЧ напряжения или (в) частотной (фазовой) модуляции.

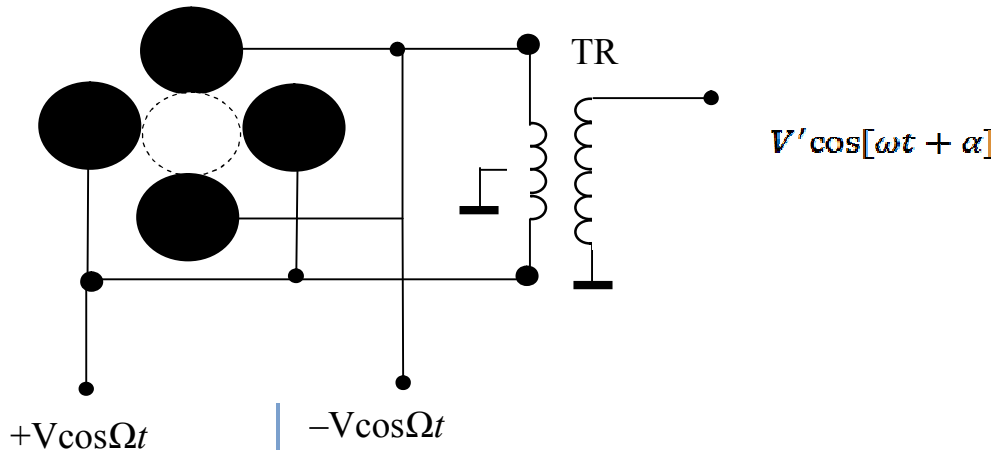


Рисунок 1.7 – Схема питания электродов линейной ионной ловушки дополнительным квадрупольным напряжением $V' \cos(\omega t + \alpha)$.

Tr – тороидальный трансформатор

Впервые явление параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов при наложении дополнительного ВЧ поля наблюдалось Девантом в 1989 году [21]. Экспериментально подобное явление проявлялось в улучшении качества спектра на относительно высоких массах при приложении дополнительного квадрупольного ВЧ напряжения. Однако физическая природа явления не раскрывалась. Позже Козо [22,23] установил, что добавка квадрупольного напряжения малой амплитуды приводит к созданию нестабильной полосы внутри зоны стабильности (буквально «of unstable band generation inside a stable band»). Теория *квадрупольного* параметрического резонансного возбуждения ионов первого порядка была развита Альфредом, Лондри и Марчем в 1993 году [24]. Авторы установили, что условию квадрупольного параметрического резонанса первого порядка удовлетворяют частоты

$$\omega_{u,n} = |n + \beta_u| \Omega, \quad -\infty < n < \infty, \quad (1.19)$$

где n – целое число, индекс u соответствует либо r или z координате. Ряд из частот $\beta_z \Omega$, $(1 + \beta_z) \Omega$, $(1 - \beta_z) \Omega$ и $\beta_r \Omega$ наблюдались в численном эксперименте.

Позже Судаковым и др. были определены условия параметрического резонанса порядка K [25]. Дело в том, что квадрупольный параметрический резонанс достигается при условии [26]

$$T = 0.5KT_n, K = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

где $T = 2\pi/\omega$ – период дополнительного ВЧ напряжения $\pm V' \cos \omega t$, подаваемого на противоположные пары электродов КФМ (рисунок 1.7), T_n – период свободных колебаний ионов. Условие параметрического резонанса порядка K имеет вид [25]:

$$\omega_{n,K} = \frac{1}{K} |2n + \beta| \Omega, K = 1, 2, \dots, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.11)$$

Так, для основной временной гармонике колебаний ионов $n = 0$ находим резонансные частоты $\omega_{0,1} = \beta\Omega$, $\omega_{0,2} = \beta\Omega/2$, $\omega_{0,3} = \beta\Omega/3$, Для резонанса первого порядка $K = 1$: $\omega_{0,1} = \beta\Omega$; $\omega_{1,1} = (2 + \beta)\Omega$, $\omega_{-2,1} = (2 - \beta)\Omega$,

Экспериментально полосы неустойчивости высоких порядков наблюдались в работе [27] Коллинзом и Дугласом, а также в работе [28].

Экспериментальное определение положения островов стабильности при использовании добавочного ВЧ напряжения впервые осуществлено в работе [29]. На рисунке 1.8 показаны экспериментально измеренные положения островов стабильности, формируемых полосами неустойчивости, следующих вдоль изолиний характеристического показателя β .

Практическое применение нашел режим работы фильтра масс в верхней вершине верхнего четырёхугольника стабильности A (рисунок 1.8) при создании квадрупольного масс-спектрометра для исследования космоса [30]. В указанной работе экспериментально исследуется режим сепарации в верхнем острове стабильности квадрупольного фильтра масс с круглыми ($r_0 = 6.7$ мм) и гиперболическими электродами ($r_0 = 5.08$ мм). Остров реализован путем использования добавочного квадрупольного ВЧ напряжения с относительной частотой $\nu = \omega/\Omega = 1.9167$, где $\Omega/2\pi = 1.06$ МГц и 1.4 МГц – рабочие частоты анализаторов с круглыми и гиперболическими электродами. Достигнуто увеличение разрешающей способности $R_{0,1}$ в два раза для КФМ с круглыми

электродами. Для КФМ с гиперболическими электродами увеличение разрешающей способности не наблюдалось, однако стабильность и воспроизводимость изотопных соотношений массовых пиков Kr^+ увеличилась почти на порядок.

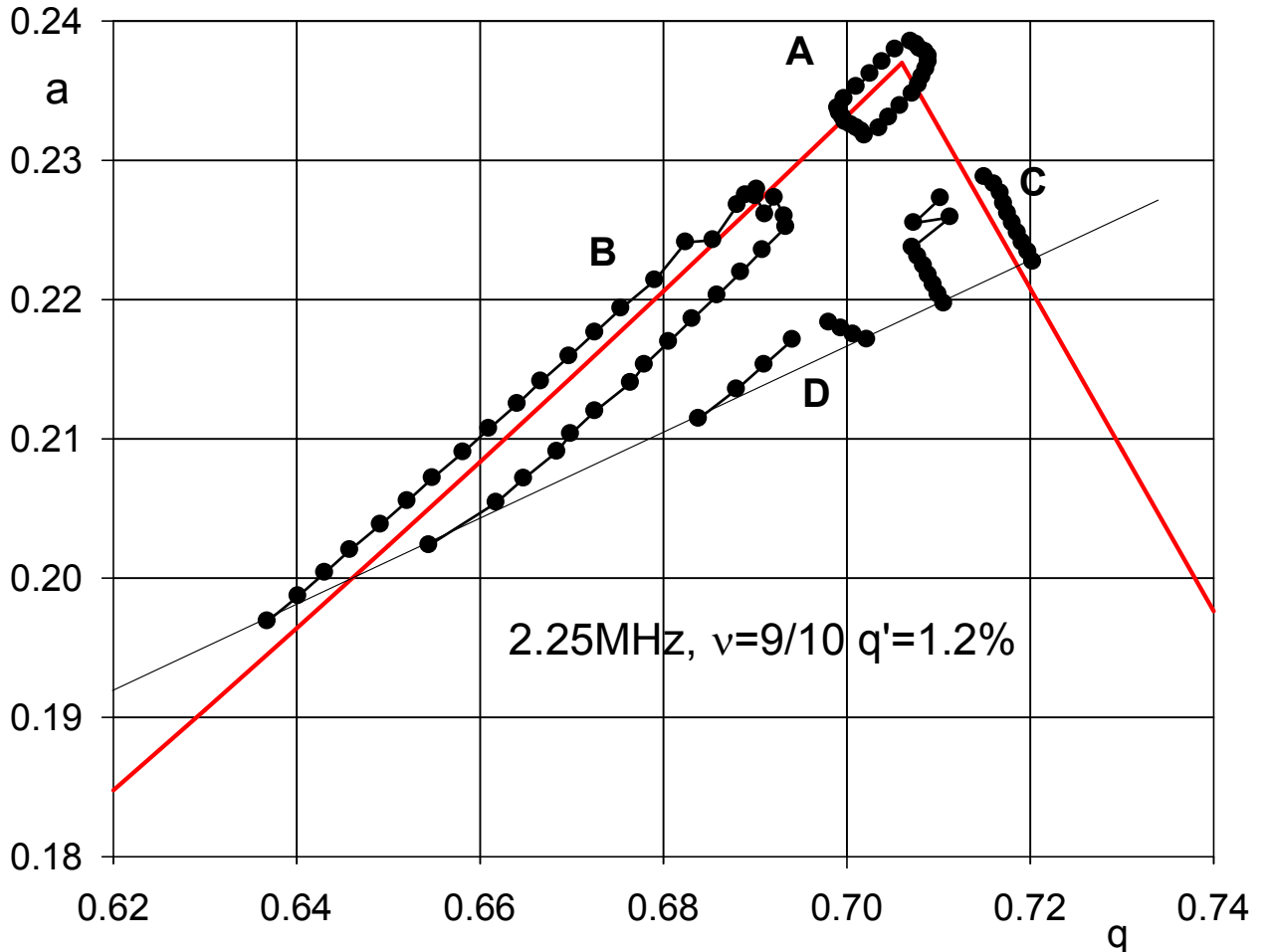


Рисунок 1.8 – Экспериментально определенные положения островов стабильности на a, q диаграмме стабильности.

$$\omega = (9/10)\Omega = 2.25\text{МГц. } q' = 1.2\% [31]$$

В экспериментальной работе [31] показано, что улучшение качества спектра возможно при работе в верхнем острове стабильности при плохом качестве рабочего поля.

Улучшение качества формы массового пика иллюстрируется на рисунке 1.9, где показана структура электродов и спектры (а) без и (б) с квадрупольным возбуждением частотой 50кГц.

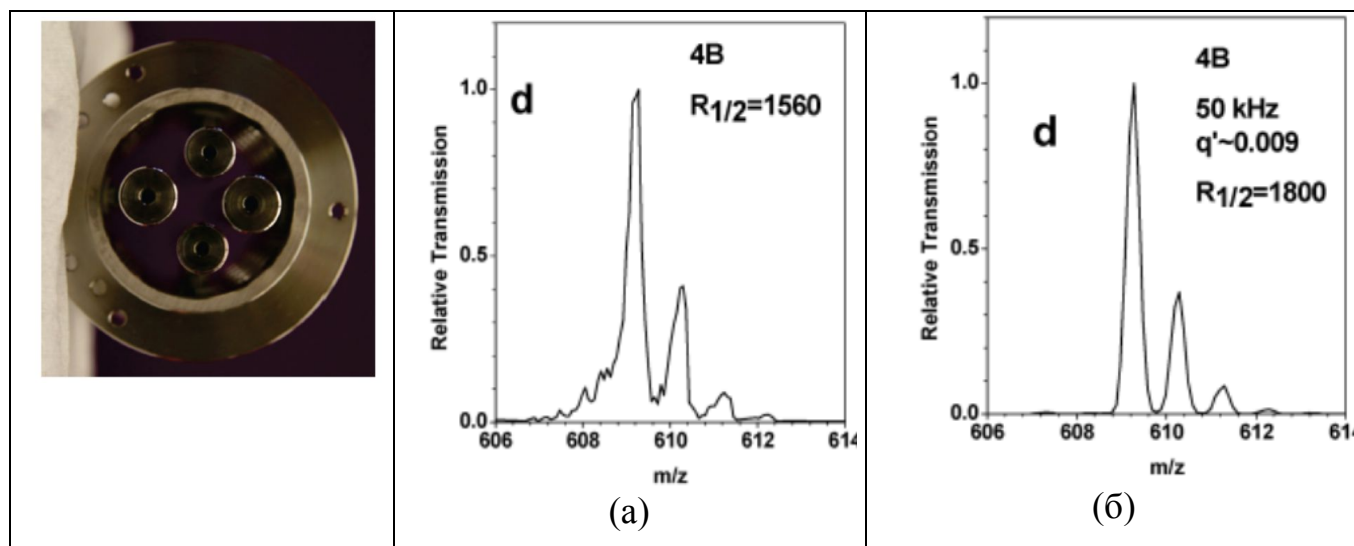


Рисунок 1.9 – Фотография квадруполя с различными диаметрами и смещенными электродами, генерирующих большой спектр пространственных гармоник. а – работа в обычном режиме, б – в острове стабильности [31]

Исследование положения рабочего острова в зависимости от параметров возбуждения относительной частоты ν и параметра возбуждения q' при амплитудной модуляции ВЧ напряжения представлено в работах [32,33]. Показано, что применение амплитудной модуляции с низким индексом $m = 0.06$ и малой относительной частотой $\nu = 1.12, 1.13$ позволяет устранить низкомолекулярный хвост пика, вызываемого использованием цилиндрических электродов. Кроме этого было обнаружено, что для достижения разрешающей способности ($R_{0,1} \approx 400$) при амплитудной модуляции требуется всего 75 периодов ВЧ поля, в то время как при работе в обычном режиме необходимо 150 периодов пребывания ионов в ВЧ поле. Существенным недостатком является снижение коэффициента пропускания в два раза по сравнению с обычным режимом работы.

Для устранения технической проблемы снижения скорости сканирования, вызываемой применением постоянного напряжения, когда требуется поддержание высокого уровня стабильности отношения U/V порядка 10^{-4} , в работе [1] рассмотрен способ сепарации ионов только в ВЧ поле путем использования квадруполя возбуждения [34]. Для этого предлагается использовать

составной (тандемный) анализатор. В первом анализаторе удаляются ионы тяжелых масс за счет квадрупольного резонанса, во втором удаляются ионы легких масс за счет работы вблизи границы $q = 0.9080$. Исследование такого режима работы тандемного фильтра масс требует экспериментальной проверки.

Исследование линейной ловушки с квадрупольным возбуждением представлено в работе [35]. Показаны результаты экспериментального исследования квадрупольного возбуждения ионов резерпина при наличии октупольной пространственной гармоник с амплитудами 2.0%, 2.6% и 4.0%. Найдено, что при изменении частоты добавочного напряжения проявляется двойной резонанс, который может быть отнесен к колебаниям по x и y координатам.

1.4 Обоснование и постановка задачи

Из представленного анализа литературных данных [5-19], следует, что наиболее изученным является ионная ловушка (как трехмерная ловушка Пауля, так и линейная ловушка) на основе модели гармонического осциллятора с внешней вынуждающей силой. Данная модель не подходит для описания процесса квадрупольного возбуждения. Процесс *резонансного параметрического квадрупольного возбуждения* не достаточно исследован [24,27,34], в частности не установлена зависимость разрешающей способности линейной ловушки от рабочего параметра q , от частоты возбуждения ν , допустимой амплитуды квадрупольного напряжения от параметра q , а также влияние давления буферного газа на условия возбуждения.

Идеи, изложенные в работах [34,35] по созданию тандемного анализатора, как указывалось ранее, требуют экспериментальной проверки. Поэтому одной из целей работы являлась разработка и создание тандемного фильтра масс, ВЧ генератора, вакуумной установки и адаптация программного обеспечения для экспериментальной проверки эффективности полосового заградительного фильтра масс (префильтра) на интервале значений $q = 0 - 0.2$.

Является важным знание оптимальной конфигурации электродов ловушки [1,2], характеризуемой отношением $\gamma = r/r_0$, для случая квадрупольного возбуждения. Поэтому следующей задачей работы являлось моделирование формы контура квадрупольного возбуждения для различных значений параметра γ с целью установления диапазона изменения, в котором обеспечивается наилучшая разрешающая способность и форма контура возбуждения.

Исследование условий возбуждения рабочего острова стабильности путем амплитудной модуляции ВЧ напряжения, исходя из условия максимума произведения коэффициента пропускания T на разрешающую способность $R_{0,5}$, позволяет сравнить эффективность при различных условиях работы фильтра масс.

ГЛАВА 2 МАСС-СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ

В данном разделе используется описание процесса квадрупольного параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов с помощью контура возбуждения $S(q)$, основанного на траекторной статистике [11,12]. Это позволяет представить движение ансамбля ионов без привлечения формализма эффективного потенциала [14,15,35]. Использование техники псевдопотенциала приводит к уравнению гармонического осциллятора с затуханием [8,13], что сильно огрубляет картину движения ионов в квадрупольном поле.

2.1 Уравнения движения

При квадрупольном возбуждении колебаний дополнительным ВЧ напряжением $V_{ex}\cos\omega t$ на противоположные пары электродов подается ВЧ напряжение вида $\pm(V\cos\Omega t + V_{ex}\cos\omega t)$, как это показано на рисунке 2.1.

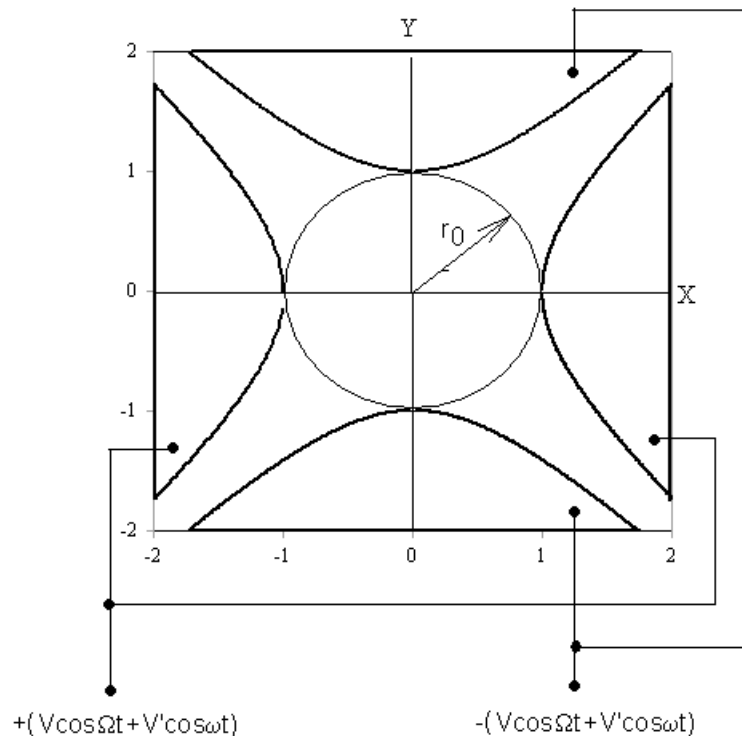


Рисунок 2.1 – Структура электродов ловушки с гиперболическим профилем и схема питания. r_0 – радиус, вписанной окружности между вершинами электродов

Квадрупольное распределение потенциала $\Phi(x, y, t)$ внутри объёма линейной ловушки равно:

$$\Phi(x, y, t) = [V \cos \Omega t + V_{ex} \cos(\omega t + \alpha)] \frac{x^2 + y^2}{r_0^2}. \quad (2.1)$$

Используя второй закон Ньютона, находим

$$m_i \frac{d^2 x}{dt^2} = -Ze \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial x}; \quad m_i \frac{d^2 y}{dt^2} = -Ze \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial y}. \quad (2.2)$$

В результате дифференцирования получим:

$$m_i \frac{d^2 x}{dt^2} = -Ze [V \cos \Omega t + V_{ex} \cos(\omega t + \alpha)] \frac{2x}{r_0^2}; \quad (2.3)$$

$$m_i \frac{d^2 y}{dt^2} = +Ze [V \cos \Omega t + V_{ex} \cos(\omega t + \alpha)] \frac{2y}{r_0^2}. \quad (2.4)$$

Уравнения (2.3) и (2.4) преобразуем, используя замену переменных:

$$\xi = \frac{\Omega t}{2}; \quad X = \frac{x}{r_0}; \quad Y = \frac{y}{r_0}; \quad q = \frac{4eZV}{m_i \Omega^2 r_0^2}; \quad q_{ex} = \frac{4eZV_{ex}}{m_i \Omega^2 r_0^2}; \quad \nu = \frac{\omega}{\Omega}, \quad (2.5)$$

к виду

$$\frac{d^2 X}{d\xi^2} + [2q \cos[2(\xi - \xi_0)] + 2q_{ex} \cos(2\nu\xi + 2\alpha)]X = 0; \quad (2.6)$$

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} - [2q \cos[2(\xi - \xi_0)] + 2q_{ex} \cos(2\nu\xi + 2\alpha)]Y = 0. \quad (2.7)$$

Аналогично уравнения движения ионов при квадрупольном возбуждении в радиочастотной линейной ловушке с различными методами возбуждения можно представить в виде [36,37]:

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} = -f(\xi)x; \quad \frac{d^2 y}{d\xi^2} = +f(\xi)y, \quad (2.8)$$

где функция $f(\xi)$ описывает форму напряжения, прикладываемого к электродам ловушки:

с возбуждением добавочным напряжением

$$f(\xi) = 2q \cos(2(\xi - \xi_0)) + 2q_{ex} \cos(2\nu\xi - 2\alpha); \quad (2.9)$$

с амплитудной модуляцией ВЧ напряжения $V \cos \Omega t [1 + m_f \cos(\omega t - \alpha)]$

$$f(\xi) = 2q \cos(2(\xi - \xi_0)) [1 + m_a \cos(2\nu\xi - 2\alpha)]; \quad (2.10)$$

с частотной модуляцией ВЧ напряжения $V \cos [\Omega t + m_f \cos(\omega t - \alpha)]$

$$f(\xi) = 2q \cos[2(\xi - \xi_0) + m_f \cos(2\nu\xi - 2\alpha)], \quad (2.11)$$

где ξ_0 – начальная ВЧ фаза влета ионов в ВЧ поле, α – сдвиг фаз между ВЧ напряжением и модулированным сигналом, m_a и m_f – параметры амплитудной и частотной модуляции, характеризующие глубину модуляции, V_{rf} и V_{ex} – амплитуды основного и дополнительного напряжений, ω_{ex} – частота возбуждающего сигнала, r_0 – радиус окружности, вписанной между электродами, m_i – масса иона и z – заряд иона. Безразмерные поперечные координаты x и y выражены в единицах r_0 .

2.2 Метод построения контура возбуждения

Для построения контура возбуждения $S(q)$ использовался траекторный метод, заключающийся в вычислении доли числа ионов, достигших поверхности электродов, при определенных условиях [19,20]. Изменение параметра q (формула (2.5)) при постоянной массе иона и амплитудной развёртке ВЧ напряжения зависит от доли возбуждаемых ионов, то есть $S(q)$ описывает форму пика. Ансамбль ионов характеризуется случайным распределением начальных координат и скоростей [36]. Полагается, что в результате предварительного охлаждения ионов в квадруполье с буферным газом, ионы на входе в ловушку подчиняются распределению Максвелла. Поэтому полагаем, что начальные координаты и скорости имеют гауссово распределения с дисперсиями σ в x и y направлениях $\sigma_x = \sigma_y = \sigma/r_0$ и дисперсией σ_v поперечных скоростей в v_x и v_y [36]

$$\sigma_v = \frac{1}{\pi r_0 f} \sqrt{\frac{2k_B T}{m_i}}, \quad (2.12)$$

где $f = 2\pi/\Omega$ – основная ВЧ частота квадруполье, k_B – постоянная Больцмана и T – ионная температура. В моделировании в качестве тестового выбран ион резерпина с массой $m_i = 609\text{Th}$, которая часто используется в экспериментах [37,38]. Для типовых значений параметров ловушки $f = \frac{2\pi}{\Omega} =$

1.0МГц и $r_0 = 4.17\text{мм}$, находим $\sigma_v \cong 10^{-4}\sqrt{T}$. Для всех вычислений использовались одинаковые начальные условия: $\sigma_x = 0.01r_0$ и $T = 1000\text{К}$ ($\sigma_v \cong 0.0016r_0\Omega$). Интегрирование уравнений (2.8) осуществлялось численно с помощью программного продукта «Mathematica 8» [87]. Исходные данные для программы: начальные условия, время возбуждения n , параметр возбуждения q_{ex} (или m_a и m_f), число траекторий N и число N_{tr} траекторий на точку в контуре $S(q_i)$. Каждая точка на кривой $S(q)$ соответствует вычислению N траекторий. Частота возбуждения ν была фиксирована, и $S(q)$ рассчитывалась для значений q , близких к соответствующей частоте возбуждения. Для заданного числа траекторий N программа вычисляет количество траекторий ионов N_1 , координаты которых соответствуют условию $x^2 + y^2 \geq 1$ в интервале интеграции $\xi = [0 - n\pi]$ при данной точке q . Здесь n – время возбуждения, выраженное в числе периодов основного ВЧ напряжения. Часть ионов, которые достигают электродов, составляет $S(q) = N_1/N$. Обычно 500 траекторий ионов в точке q дают адекватную счетную статистику (контур не сильно изрезан) [39,40].

2.3 Условия резонансного параметрического возбуждения колебаний ионов

Дискретный спектр колебаний ионов представлен набором бесконечного числа временных гармоник с частотами $\omega_n = |2n + \beta|\Omega/2$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. На рисунке 2.2 приведен частотный спектр для $q = 0.85$ ($\beta = 0.377$). Спектр состоит из дублетов, разнесенных эквидистантно относительно частот $(2k + 1)\Omega/2$, $k = 0, 1, 2, \dots$. Отметим также, что с увеличением номера гармоник, их амплитуда A_x убывает с частотой практически экспоненциально. Существенны только две первые гармоники. С увеличением параметра q разность частот дублетов уменьшается и становится равной нулю на границе $q = 0.9080$.

Квадрупольный параметрический резонанс достигается при условии [25,40]

$$\frac{\omega}{\Omega} = \frac{1}{K} |2n + \beta|, K = 1, 2, \dots, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (2.13)$$

где ω – период дополнительного ВЧ напряжения $\pm V_{ex} \cos(\omega t)$, подаваемого на противоположные пары электродов КФМ (рисунок 2.1), $|2n + \beta|\Omega/2$ – частота свободных колебаний ионов, K – порядок резонанса. Наиболее сильно резонанс проявляется на наименьших (секулярных) частотах колебаний, когда движение иона *периодично*. Решения уравнения Матье периодичны, если характеристический показатель β представляет собой несократимую простую дробь $\beta = m/P$, $m < P$, m и P – целые числа, то период колебаний равен $2\pi P$ [41] (то есть равен $2P$ периодов ВЧ поля). Можно ожидать, что резонанс наиболее интенсивен на основных частотах ω_0 и ω_{-1} (рисунок 2.2) при малых числах P .

$$\omega_0 = \beta \frac{\Omega}{2} \quad (n = 0) \quad \text{при } 0 < \beta \leq 0.5; \quad (2.14)$$

$$\omega_{-1} = (1 - \beta) \frac{\Omega}{2} \quad (n = -1) \quad \text{при } 0 \leq \beta < 1. \quad (2.15)$$

В результате реализуются полосы нестабильности на диаграмме вдоль изолиний $\beta = \frac{m}{P}, \frac{m-1}{P}, \dots, 1/P$, причем образуется m полос [4].

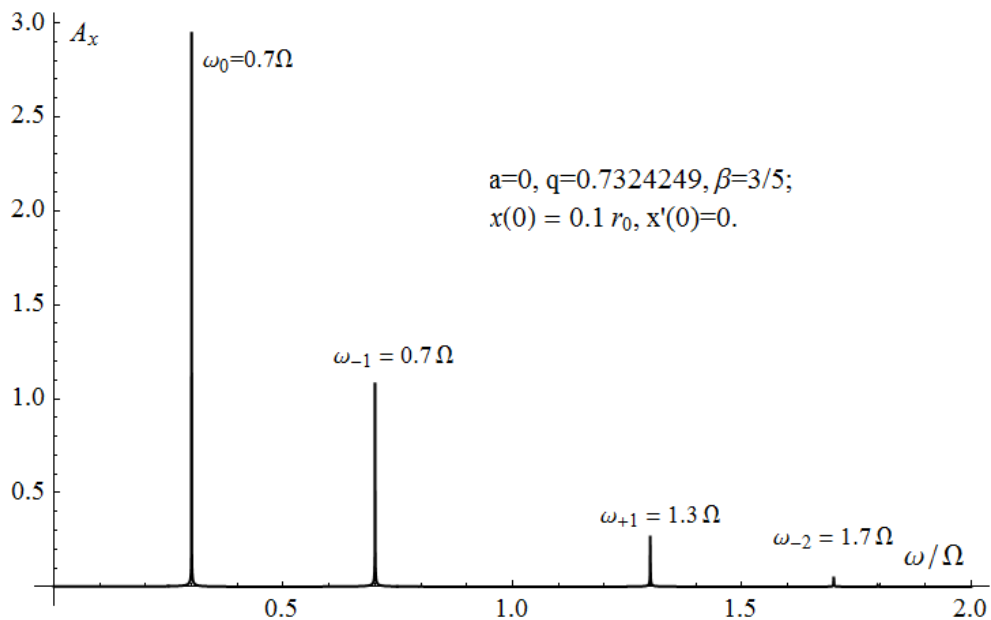


Рисунок 2.2 – Частотный спектр колебаний ионов в линейной ионной ловушке в рабочей точке $q = 0.732424$. ω_n – частота колебаний ионов, Ω – частота ВЧ напряжения, прикладываемая к электродам квадрупольной ионной ловушки, $\nu = \omega/\Omega$ – относительная (безразмерная) частота гармоники

2.4 Влияние резонансных частот на контур возбуждения

При определенном значении рабочего параметра q происходит резонансный вывод ионов из ловушки. В свою очередь величина характеристического показателя β , определяющего спектр колебаний ионов, является функцией параметра q [41]. На рисунке 2.3 приведена рассчитанная зависимость $\beta = \beta(q)$, определяющая дисперсионную зависимость между массой иона и резонансной частотой.

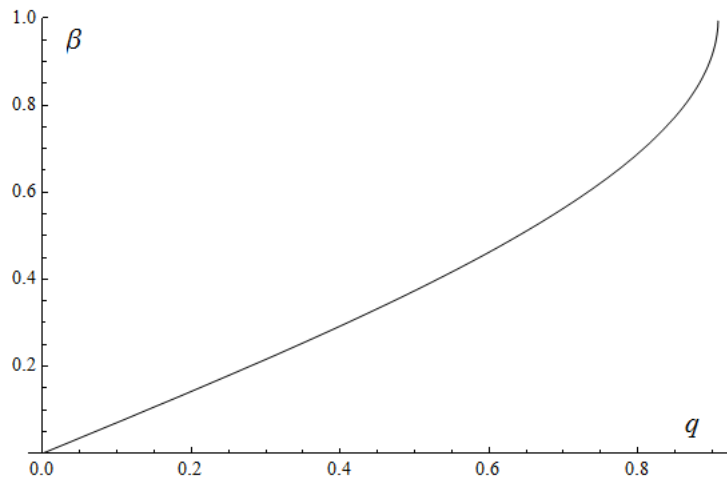


Рисунок 2.3 – Зависимость характеристического показателя β от параметра q уравнения Матье $\ddot{x} + (2q\cos 2\xi)x = 0$

Для практических вычислений необходимы точные значения функции $\beta(q)$. Для этих целей функция $\beta(q)$ представлена в табличном формате.

Таблица 2.1 – Зависимость характеристического показателя β от параметра q .

β	1/10	1/5	3/10	2/5	1/2	3/5	3/4	4/5	9/10
q	0.140869	0.278436	0.409443	0.530734	0.639315	0.732425	0.837855	0.862884	0.896675

В качестве примера исследуем режим резонансного возбуждения в рабочей точке $q = 0.7324249$ при $\beta = 3/5$. Квадрупольное резонансное возбуждение происходит при частотах $\nu = 3/5$, $2/5$ и $1/5$, когда частота ν соответствует условию m/P , $(m-1)/P$, ..., $1/P$ для $\beta = m/P$. На рисунке 2.4 приведены контуры $S(q)$ для трех резонансных частот $3/5\Omega$, $2/5\Omega$ и $1/5\Omega$ для случая

возбуждения дополнительным ВЧ напряжением. Время возбуждения составляет $n = 1000$ периодов ВЧ поля [39].

При единичном разрешении $\Delta M = 1$ скорость сканирования равна $V_s = f/n$, потому что все ионы с массой m_i подвергаются одинаковому времени резонансного возбуждения. Это означает, что в каждой точке кривой $S(q)$ время интегрирования уравнений (2.8) движения ионов равно $\xi = n\pi$.

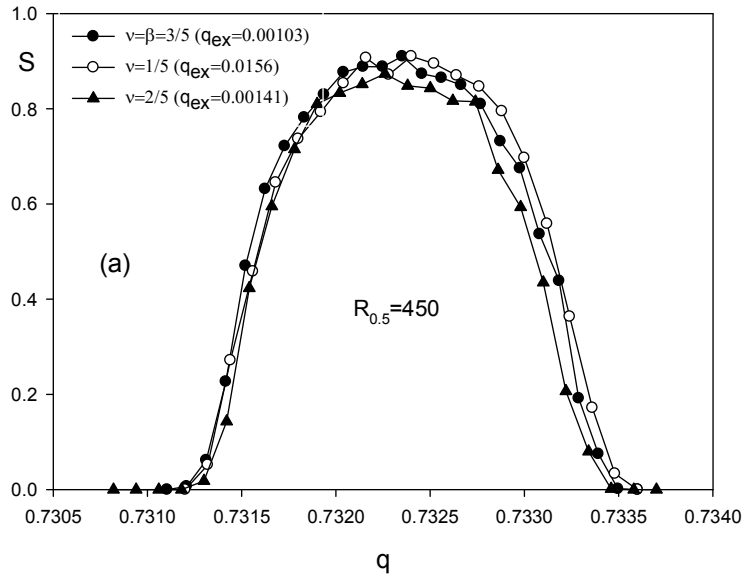


Рисунок 2.4 – Контуры возбуждения на трех частотах $\nu = 3/5, 2/5$ и $1/5$ при одном и том же уровне возбуждения $S_0 = S(q_0) \cong 0.9, q_0 = 0.732425, n = 500$. Относительные амплитуды q_{ex} дополнительного напряжения для трех указанных частот равны 0.00103, 0.00141 и 0.00156, соответственно

Можно видеть, что при заданном уровне возбуждения 90%, разрешающая способность $R_{0.5}$, определенная по полувысоте контура, приблизительно одинаковая и составляет $R_{0.5} \cong 450$ для трех указанных частот. Различие состоит в том, что для достижения уровня $S_0 = 0.9$ с уменьшением частоты ν требуемая амплитуда q_{ex} увеличивается в 1.6 раза при изменении частоты в три раза. Стоит указать, что рабочий диапазон изменения величины S_0 контура $S(q)$, $0 < S_0 \leq 1$. Когда $S = 1$, все ионы достигают стержней, то есть достигается *максимальная* разрешающая способность, когда *все* ионы возбуждены. При высоких уровнях возбуждения $S > 1$ разрешение уменьшается. При низких уровнях возбуждения

q_{ex} разрешение увеличивается, но не все ионы достигают стержней (и, соответственно, детектора).

На рисунке 2.5 представлены контуры возбуждения для трех указанных частот для случая амплитудной модуляции ВЧ напряжения.

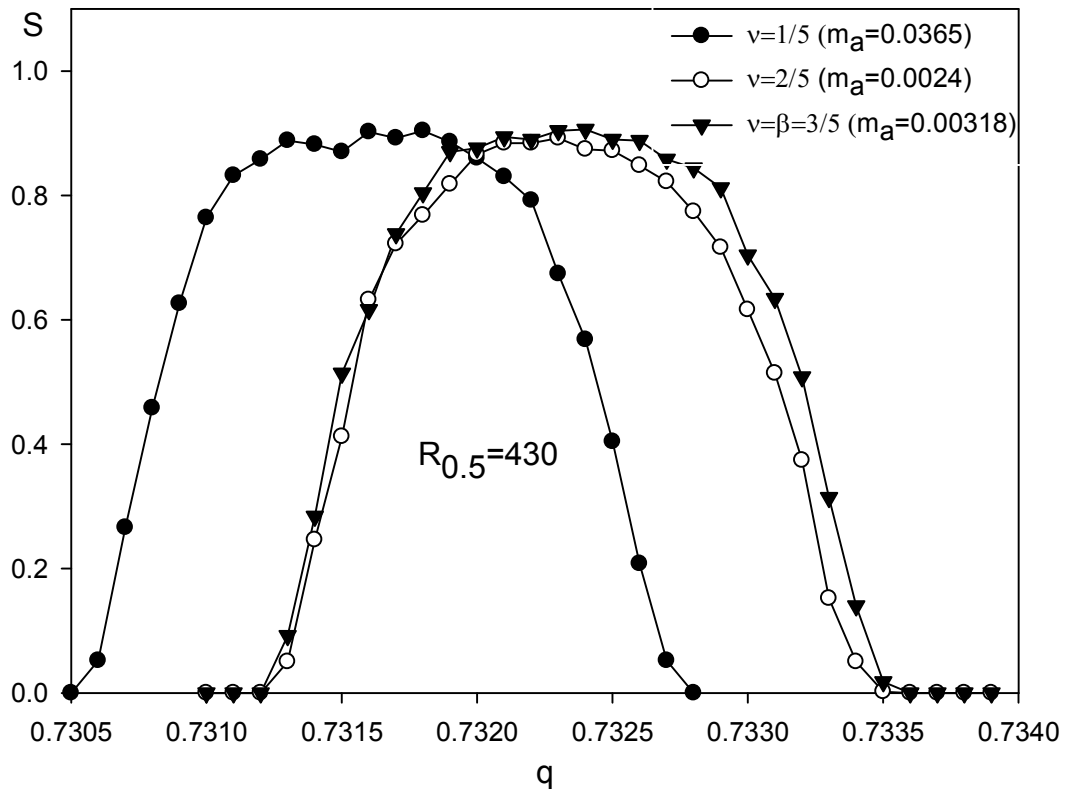


Рисунок 2.5 – Контурсы возбуждения при амплитудной модуляции ВЧ напряжения тремя частотами $\nu = 3/5$, $2/5$ и $1/5$. Индекс амплитудной модуляции $m_a = 0.000318$, 0.0024 и 0.00365

Контурсы возбуждения имеют явно выраженную колоколообразную гауссову форму. Как и в предыдущем случае, с уменьшением частоты возбуждения ν требуемая глубина m_a амплитудной модуляции возрастает на порядок по сравнению со случаем $\nu = \beta$. Кроме этого, на частоте $\nu = 1/5$ происходит смещение контура на величину $\Delta q = 0.01$ по оси q в сторону меньших значений (меньших масс ионов по оси масс). Такое anomальное смещение пика $S(q)$ возможно связано с тем, что наблюдается двойной резонанс на частоте колебаний при $q = 0.7315$ вследствие того, что при амплитудной модуляции напряжение на электродах содержит две боковые компоненты, в то

время как для случая дополнительного напряжения имеется только одна боковая гармоника.

Рассчитанные контуры для частотной модуляции для тех же резонансных частот $\nu = 3/5, 2/5$ и $1/5$ показаны на рисунке 2.6.

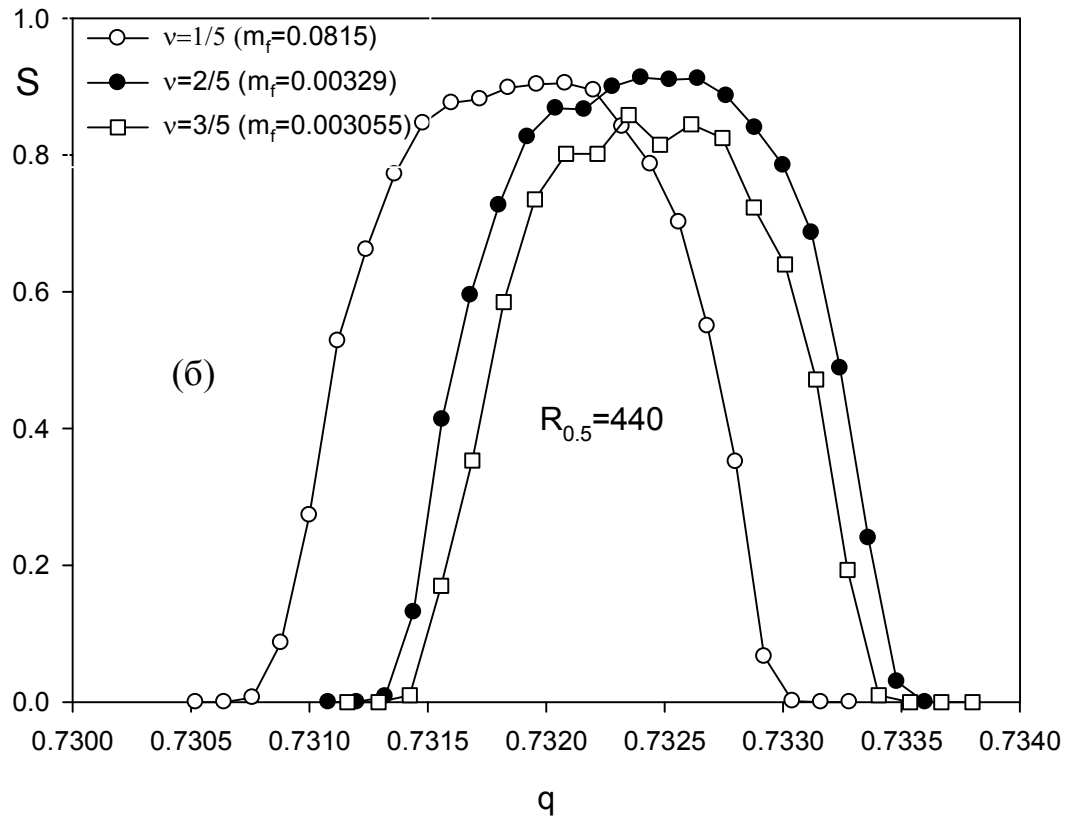


Рисунок 2.6 – Контур возбуждения $S(q)$ для трех резонансных частот квадрупольного возбуждения колебаний ионов путем частотной модуляции с индексами $m_f = 0.00306, 0.00329$ и 0.0815 , соответствующие частотам $\nu = 3/5, 2/5$ и $1/5$

Контур возбуждения (рисунок 2.6) сходны с результатами для случая амплитудной модуляции (рисунок 2.5), что говорит о единой природе квадрупольного возбуждения. При частотной модуляции также присутствуют две боковые гармоники, что может привести к смещению массового пика по сравнению со случаем, когда $\nu = \beta$.

Независимо от метода возбуждения параметрического резонанса, наблюдается приблизительно одинаковая разрешающая способность $R_{0.5} \approx 440$ при одних и тех же значениях времени возбуждения $n = 1000$ и параметра $q =$

0.732425 ($\beta = 3/5$). Таким образом, выбор метода параметрического возбуждения колебаний ионов определяется технической сложностью практической реализации указанных методов.

На рисунке 2.7 показано влияния глубины амплитудной модуляции m_a на форму массового пика для $q = 0.732425$, определяющего массу детектируемого иона на частоте возбуждения $\nu = \beta = 3/5$. Можно видеть, что с уменьшением уровня модуляции m_a ширина пика уменьшается и растет разрешающая способность. Таким образом, изменяя величину m_a можно осуществлять подстройку на требуемую разрешающую способность. Отсюда следует, что для данных условий существует узкая полоса требуемых значений $m_a = 0.0032 - 0.0020$.

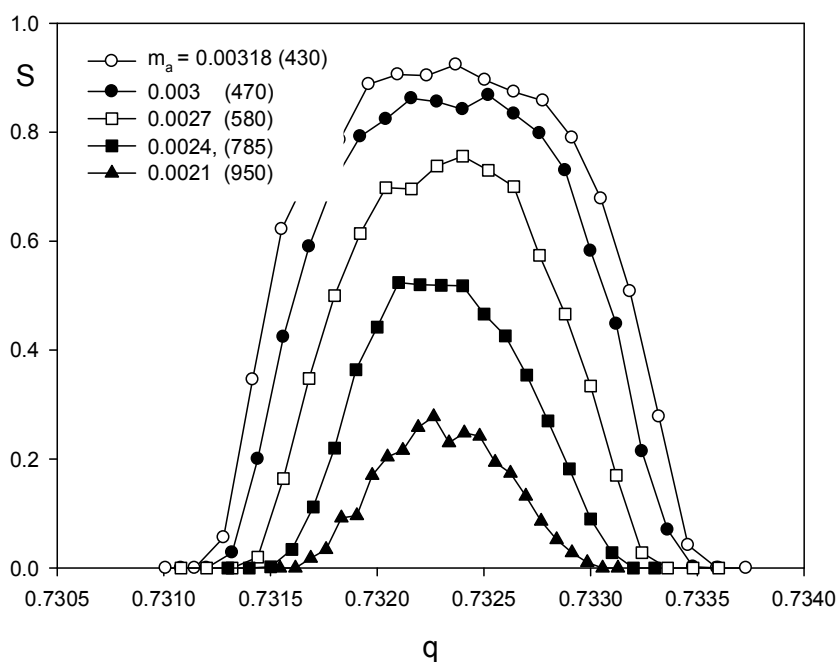


Рисунок 2.7 – Контуры возбуждения для указанных значений m_a индекса амплитудной модуляции. $n = 1000$, $q = 0.732425$, $\nu = \beta = 3/5$

При $m_a > 0.0032$ массовый пик будет необоснованно уширен, что приведет к потере разрешающей способности. При изменении m_a в указанных пределах разрешающая способность изменяется с $R_{0.5} = 430$ до $R_{0.5} = 950$. Однако при $R_{0.5} = 950$ из всех ионов будет возбуждено всего 25% ионов до амплитуды колебаний r_0 .

При аксиальном (вдоль оси анализатора z) выводе ионов из ловушки регистрируются ионы, попадающие за пределы конуса захвата в краевом выходном поле [42]. То есть регистрируются ионы с различным поперечным смещением. Влияние этого фактора иллюстрируется на рисунке 2.8, где показаны контуры для различных значений уровня r , для которого определяется $S = N_1/N$, где N_1 – число ионов, координаты которых удовлетворяют условию $x^2 + y^2 \geq r^2$, N – число стартующих ионов.

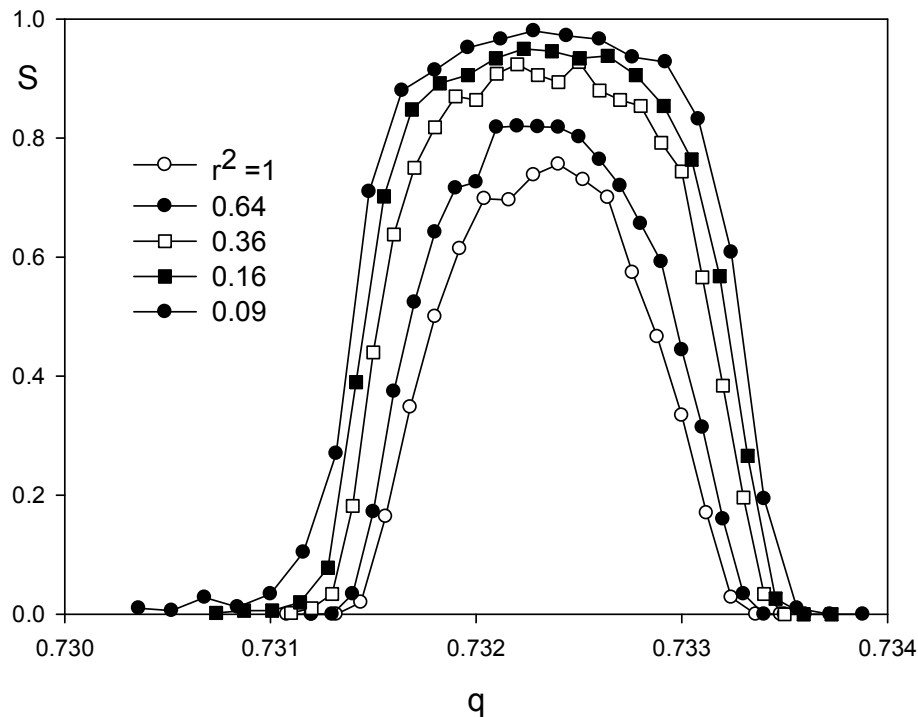


Рисунок 2.8 – Влияние на форму контура амплитудного уровня возбуждения r при условиях $m_a = 0.027$, $n = 1000$, $q = 0.732425$, $\nu = \beta = 3/5$

Можно видеть, что при одном и том же параметре $m_a = 0.027$ амплитудной модуляции, ширина контура изменяется незначительно, что является благоприятным фактором при аксиальном способе регистрации ионов [42]. Однако результирующая форма пика будет являться суперпозицией контуров, что приводит к уширению массового пика регистрируемых ионов.

2.5 Влияние времени возбуждения на разрешающую способность.

Масс-селективность процесса квадрупольного резонансного возбуждения характеризуется разрешающей способностью $R_{0.5} = q/\Delta q$, например, определенной по 50% уровню высоты массового пика (контура). Для установления закономерности влияния времени возбуждения n на ширину контура Δq рассчитывались кривые $R_{0.5}(n)$ при различных значениях q при соответствующих частотах возбуждения $\nu = \beta$ [39]. При этом подбиралась такая глубина амплитудной модуляции, чтобы возбуждалось 90% ионов ($S_0 = 0.9$). Исходные параметры пучка ионов фиксировались: температура ионов $T = 1000\text{K}$, дисперсия по начальным положениям ионов $\sigma_x = 0.01r_0$, фаза $\alpha = 0$.

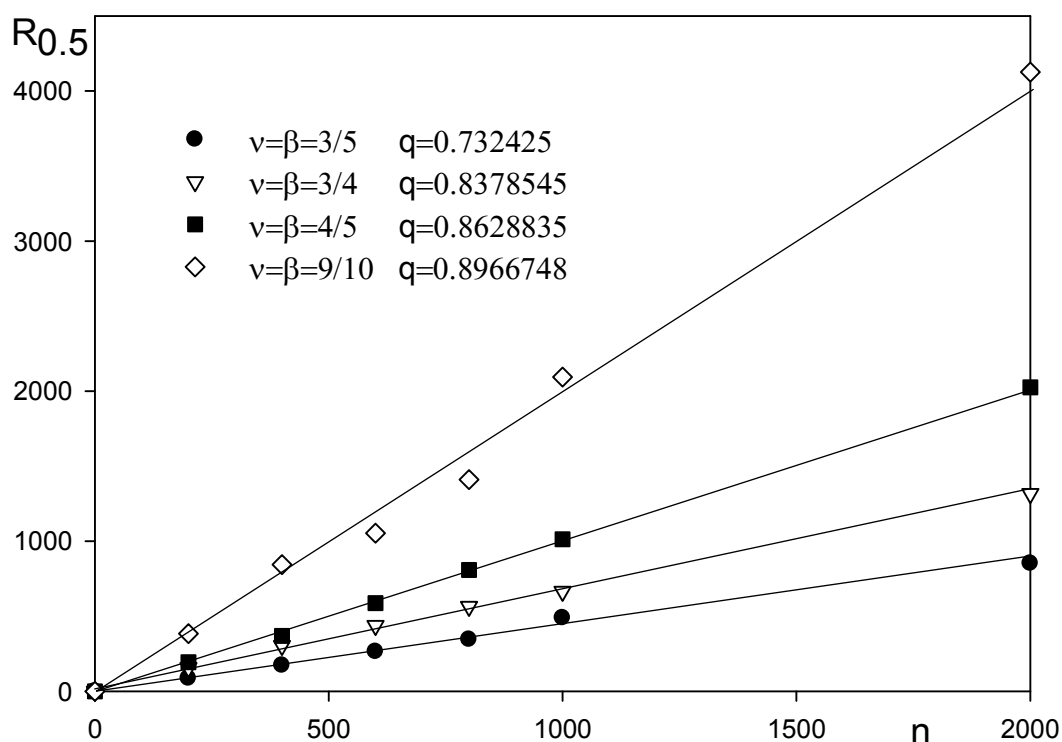


Рисунок 2.9 – Зависимости разрешающей способности $R_{0.5}$ от времени возбуждения n для различных резонансных частот $\nu = 0.6, 0.75, 0.8$ и 0.9 для соответствующих значений параметра q , при которых происходит резонанс. Амплитудная модуляция: значения коэффициента амплитудной модуляции m_a соответствуют $S_0 = 0.9$

Моделирование контура возбуждения $S(q)$ показывает, что разрешающая способность $R_{0.5}$ линейно зависит от времени возбуждения n при заданном параметре q , что иллюстрируется на рисунке 2.9. С увеличением параметра q растет разрешающая способность. Линейность зависимости $R_{0.5}$ от времени n объясняется конечным временем резонансного воздействия на ансамбль ионов. Зависимость разрешающей способности от параметра q , при котором реализуется резонанс, объясняется дисперсией между частотным параметром β и q , то есть зависимостью $\beta(q)$, представленной на рисунке 2.3. Поясним это подробно следующим образом. Найдем Фурье спектр «отрезка» синусоидального сигнала длительностью t_0 и с «периодом» $T_0 = 2\pi/\omega_0$. В комплексной форме уравнение синусоиды

$$\sin\omega_0 t = \text{Re} \left[\frac{1}{i} e^{i\omega_0 t} \right]. \quad (2.16)$$

Такое воздействие на ионы можно представить в виде бесконечной суммы гармонических воздействий в интервале частот от $-\infty$ до $+\infty$ посредством интеграла Фурье

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{t_0}{2}}^{+\frac{t_0}{2}} \left[\frac{1}{i} e^{-i\omega t} e^{i\omega_0 t} \right] dt = -\frac{it_0}{2\pi} \frac{\sin \left[\frac{1}{2} t_0 (\omega - \omega_0) \right]}{\left[\frac{1}{2} t_0 (\omega - \omega_0) \right]}. \quad (2.17)$$

Основная энергия такого конечного воздействия будет сосредоточена в интервале частот $\Delta\omega$, как это следует из (2.17)

$$\frac{1}{2} t_0 (\omega - \omega_0) \leq \pi; \Delta\omega = (\omega - \omega_0) \cong \frac{2\pi}{t_0}. \quad (2.18)$$

Время t_0 резонансного воздействия выразим через число n периодов основного ВЧ напряжения $n = t_0/T$, где $T = 2\pi/\Omega$. Пусть резонансная частота $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta$. Тогда $\Delta\omega = \Delta\beta\Omega = 2\pi\Delta\beta/T$. С другой стороны $\Delta\omega = 2\pi/nT$. Из последних равенств находим $\Delta\beta = 1/n$. Разрешающая способность R при регистрации ансамбля ионов одной массы равна (см. формулу (2.19))

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{q}{\Delta q}. \quad (2.19)$$

Используя функциональную связь между величинами β и q , находим $d\beta = (d\beta/dq)dq$. Откуда переходим к конечным приращениям $\Delta\beta = \left(\frac{d\beta}{dq}\right)\Delta q = \beta'(q)\Delta q$. С учетом, что $\Delta\beta = 1/n$, найдем $\Delta q = \frac{\Delta\beta}{\beta'(q)} = 1/n\beta'(q)$. Подставляя найденное значение Δq в уравнение (2.19), получаем окончательное выражение для разрешающей способности при квадрупольном возбуждении:

$$R = q\beta'(q)n. \quad (2.20)$$

В выражении (2.20) не ясно, по какому уровню высоты пика определена разрешающая способность. Поэтому следует ввести поправочный коэффициент C в формулу (2.20), как

$$R_{0.5} = Cq\beta'(q)n. \quad (2.21)$$

При $q \leq 0.4$ характеристический показатель β можно аппроксимировать линейной зависимостью (рисунок 2.10) от q : $\beta = q/\sqrt{2}$ [2]. В этом случае выражение (2.21) можно представить в более простой форме: $R = C\frac{q}{\sqrt{2}}n$.

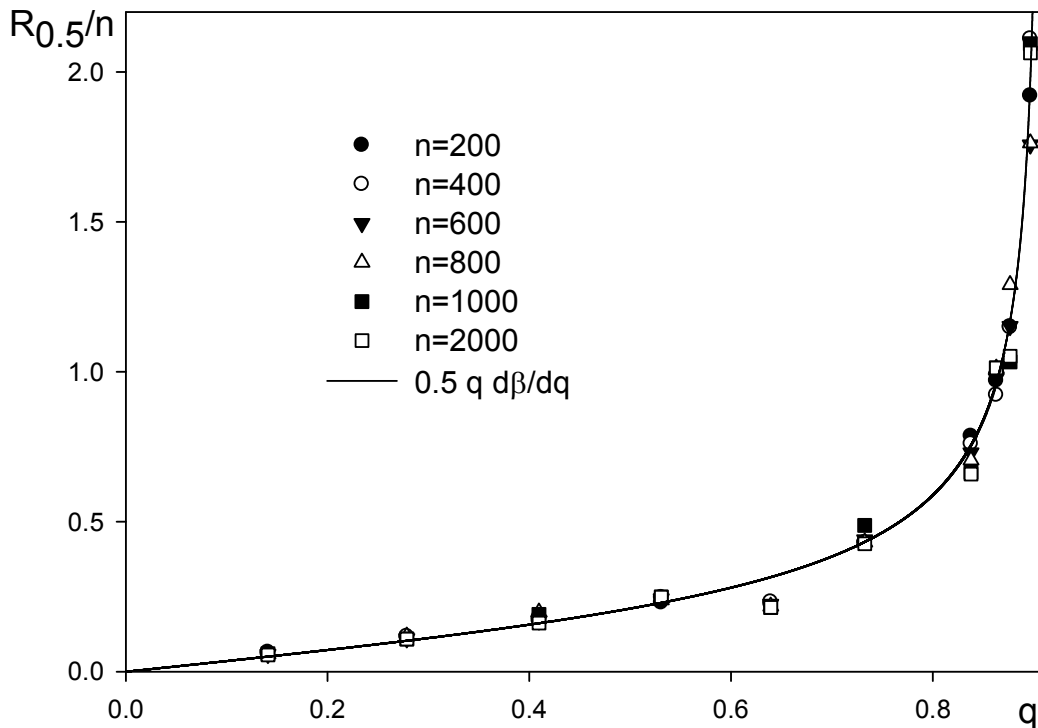


Рисунок 2.10 – Зависимость величины $0.5R_{0.5}/n$, определенной для указанных значений n , от параметра q . Амплитудная модуляция ВЧ напряжения на частоте $\nu = \beta$. Символами отмечены результаты численного эксперимента [42]

Для подтверждения теоретической формулы (2.21) численно рассчитывалась зависимость $0.5R_{0.5}/n$ от параметра q . Результаты представлены на рисунке 2.10.

Имеет место хорошее согласование теории (формула (2.21)) и численного эксперимента при подгоночном коэффициенте $C = 0.5$. Достоверность представленной зависимости подчеркивается тем, что она проверена для $n = 200, 400, 600, 800, 1000$ и 2000 периодов ВЧ поля. Рассчитанная функция $q\beta'(q)$ представлена в табличной форме в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Функция $q\beta'(q)$

q	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
$q\beta'(q)$	0.0264	0.0649	0.1031	0.1415	0.1810	0.2221	0.2657	0.3124	0.3635
q	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
$q\beta'(q)$	0.4202	0.4848	0.5604	0.6522	0.7694	0.9308	1.1830	1.6933	4.9725

Из таблицы 2.2 следует, что с увеличением параметра q функция $q\beta'(q)$ существенно не линейна и резко возрастает при приближении q к граничному значению $q = 0.9080$. С точки зрения достижения максимальной разрешающей способности желательно работать при граничных значениях q . Требуемая удельная амплитуда V/M пропорциональна q в соответствии с определением параметра $\frac{V}{m_i} = \frac{\Omega^2 r_0^2}{4e} q$. Это означает, что при одной и том же максимальной амплитуде V при работе в точках q_1 и q_2 диапазон масс расширится до $M_1 = M_2 q_2 / q_1$. Например, пусть $M_2 = 500\text{Th}$ при $q_2 = 0.8$, то резонансный вывод ионов возможен до $M_1 = 500 \cdot 0.8 / 0.1 = 4000\text{Th}$ при $q_1 = 0.1$ с потерей разрешающей способности в $1.183 / 0.0649 \cong 18$ раз. При $q \geq 0.6 - 0.7$ акцептанс ловушки падает за счет уменьшения пространственной составляющей фазового объёма. Таким образом, увеличение разрешающей способности за счет увеличения q приводит к сокращению фазового объёма ловушки и сокращению диапазона масс. Поддержание высокого значения разрешающей способности $R = M$ при малых q возможно только за счет увеличения времени возбуждения путем уменьшения скорости сканирования $V_s = \frac{\Delta M}{\Delta t}$. Разрешающая способность

связана со скоростью сканирования V_s как $R = Cq\beta'(q)f/V_s$, где $f = 2\pi/\Omega$ – частота ВЧ напряжения.

Важными параметрами квадрупольного возбуждения является требуемая глубина амплитудной модуляции m_a или относительная амплитуда q_{ex} . Как указывалось ранее, для величин m_a и q_{ex} существует узкая полоса значений в зависимости от величин n и q . На рисунке 2.11 представлены результаты детальных расчетов коэффициента амплитудной модуляции m_a от времени возбуждения n для различных резонансных частот $\nu = \beta$ и, соответственно, от величины q (неявно). Из данных рисунка 2.11 следует, что требуемая величина m_a обратно пропорциональна времени n , то есть $m_a \sim 1/n$ для всех значений частот ν и параметра q . С уменьшением частоты ν (или параметра q) при фиксированном времени возбуждения n требуемая глубина модуляции монотонно возрастает.

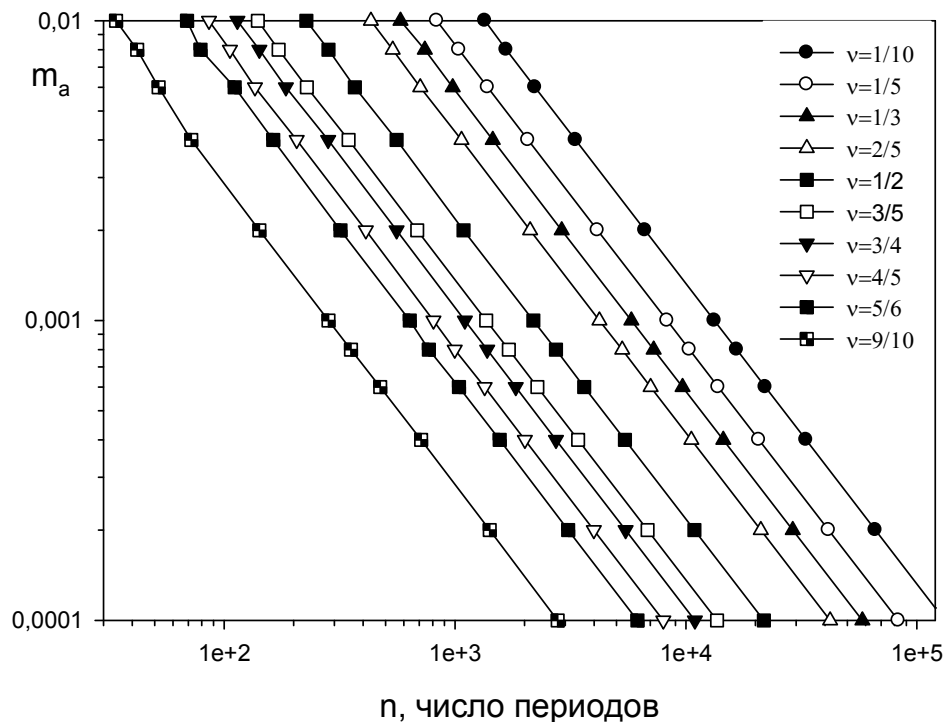


Рисунок 2.11 – Зависимости требуемого значения индекса амплитудной модуляции m_a от числа n периодов возбуждения ионов. Резонансная частота $\nu = \beta$. Амплитудная модуляция ВЧ напряжения. Фаза $\alpha = 0$, $S_0 = 0.9$

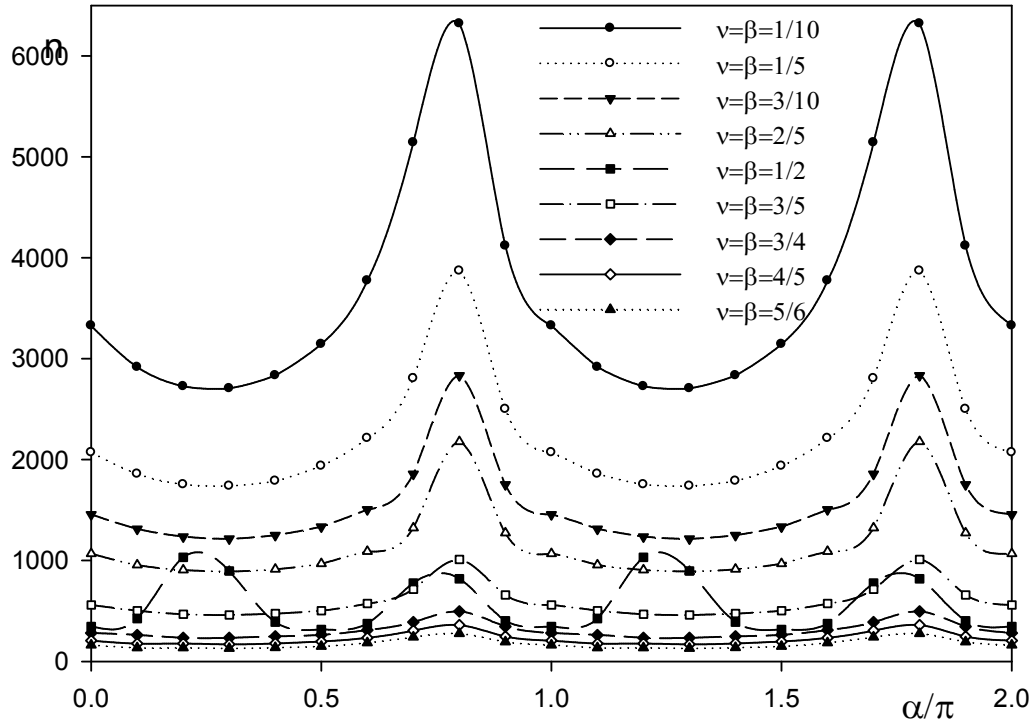


Рисунок 2.12 – Зависимости требуемого значения времени возбуждения n от фазы α сигнала амплитудной модуляции ($m_a = 0.0004$) для обеспечения уровня возбуждения $S_0 = 0.9$

На рисунке 2.12 приведены рассчитанные зависимости необходимых значений фазы α и времени n для поддержания заданного уровня возбуждения $S_0 = 0.9$ при постоянном значении глубины модуляции m_a . Можно видеть, что при малых частотах ν (или малых величинах q) влияние фазы α велико. Так, при $\alpha = 0$ требуемое время $n \approx 3300$ и при $\alpha = 3/4\pi$ величина оптимального времени возрастает до $n \approx 6300$ ВЧ периодов поля. То есть, настраивая фазу на $3/4\pi$, можно увеличить разрешающую способность приблизительно в два раза. При постоянной скорости сканирования $n = 5000 = const$ и при изменении разности фаз α от 0 до 2π форма массового пика будет сильно изрезана, поскольку $m_a \sim 1/n$ (рисунок 2.12). Сравнительно слабое влияние фазы имеет место при граничных значениях параметра q ($\beta = 5/9$). Данные рис. 2.12 указывают на то, что необходимо стабилизировать фазу $\alpha = 0$ модулирующего сигнала относительно ВЧ напряжения.

2.6 Влияние давления буферного газа

Влияние давления буферного газа N_2 на форму пика резерпина ($M = 609.3\text{Th}$) исследовалось в работах [43-45] для случая квадрупольного возбуждения путем использования дополнительного ВЧ напряжения и путем амплитудной модуляции основного ВЧ напряжения.

Взаимодействие ионов с молекулами буферного газа будем описывать силой вязкого трения [46]

$$F_f = - \frac{3.01\sqrt{2km_gT_g}}{2} \sigma n_g v, \quad (2.22)$$

где m_g – масса молекулы газа, σ – сечение взаимодействия иона с молекулой буферного газа, n_g – плотность газа, T_g – температура газа, v – скорость иона. Учтем силу вязкого трения. Для этого представим F_f в безразмерной форме. На основании второго закона Ньютона имеем:

$$\frac{d^2x}{dt^2} m_i = - \frac{3.01\sqrt{2km_gT_g}}{2} \sigma n_g v. \quad (2.23)$$

Как и ранее, введем безразмерное время $\xi = \frac{\Omega t}{2}$ и координату $\tilde{x} = x/r_0$, тогда:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\Omega^2 r_0}{4} \frac{d^2\tilde{x}}{d\xi^2}, \quad v = \frac{dx}{dt} = \frac{\Omega r_0}{2} \frac{d\tilde{x}}{d\xi}. \quad (2.24)$$

Подставляя (2.24) в уравнение (2.23) получим

$$\frac{d^2\tilde{x}}{d\xi^2} = \frac{4}{\Omega^2 r_0 m_i} \frac{3.01\sqrt{2km_gT_g}}{2} \sigma n_g \frac{\Omega r_0}{2} \frac{d\tilde{x}}{d\xi} = \frac{3.01\sqrt{2km_gT_g}}{2\pi f m_i} \frac{d\tilde{x}}{d\xi} = \eta \frac{d\tilde{x}}{d\xi}, \quad (2.25)$$

где параметр η , характеризующий вязкое трение, равен

$$\eta = \frac{3.01\sqrt{2km_gT_g}}{2\pi f m_i}. \quad (2.26)$$

Переходя к старым обозначениям x и y , и учитывая вязкое трение, получим уравнения движения ионов в квадрупольном поле с параметрическим возбуждением в безразмерном виде [43]

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} = -[2q\cos(2(\xi - \xi_0))](1 + m\cos(2\nu\xi + 2\alpha))x - \eta \frac{dx}{d\xi}; \quad (2.27)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = +[2q\cos(2(\xi - \xi_0))](1 + m\cos(2\nu\xi + 2\alpha))y - \eta \frac{d\tilde{x}}{d\xi}. \quad (2.28)$$

Уравнения (2.13) и (2.14) решались численно в среде «Mathematica 8» [87]. Моделировалось движение ионов резерпина ($m/z = 609.3$, сечение $\sigma = 280\text{\AA}^2$ [43]) в буферном газе $N_2(1 - 50\text{мТорр})$.

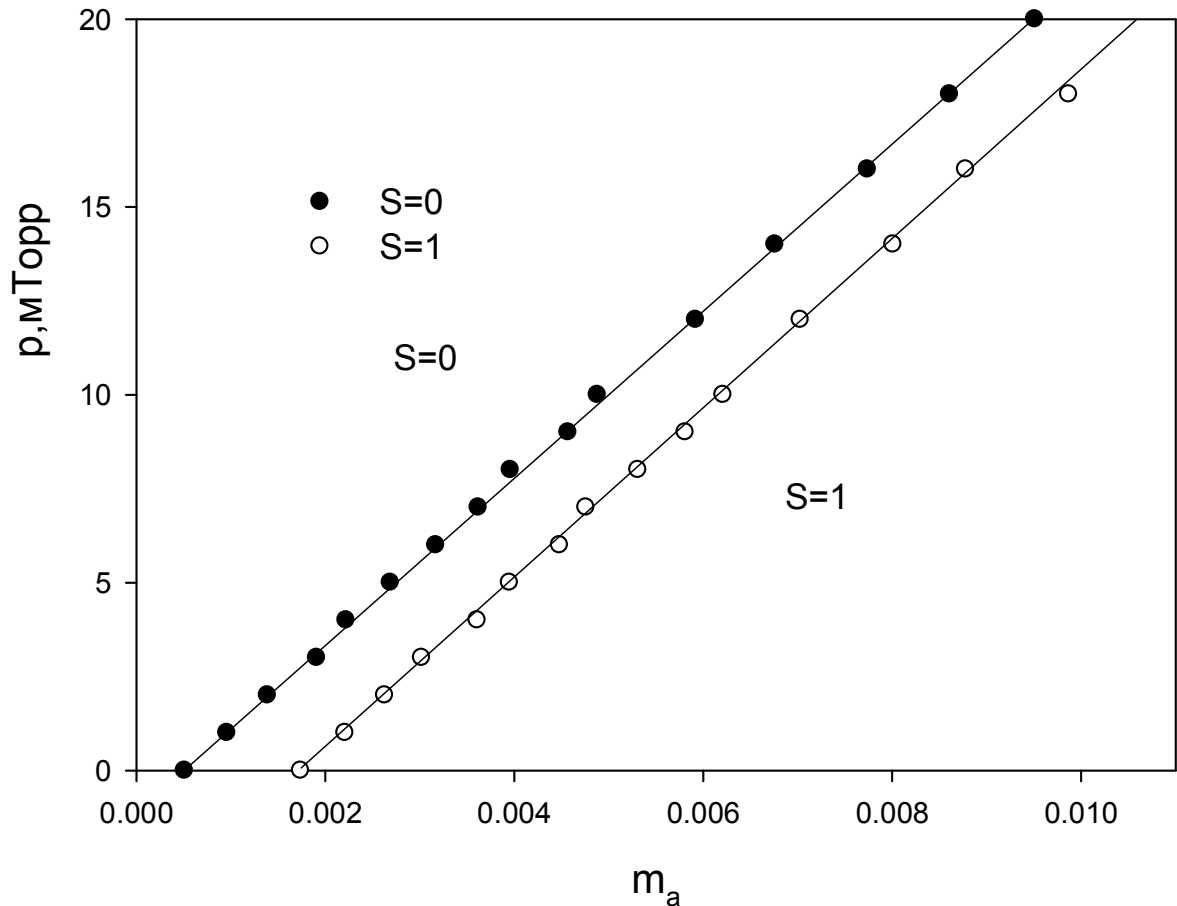


Рисунок 2.13 – Область рабочих условий на плоскости давления p и индекса амплитудной модуляции m_a . Частота модуляции $\nu = \beta = 4/5$, $n = 1000$

На рисунке 2.13 представлена полоса области рабочих давлений, ограничиваемая прямой, соответствующей высоте контура $S = 1$ (100% возбуждение) и $S = 0$, когда ни один ион не достигает амплитуды колебаний r_0 . В указанной полосе давления и глубины модуляции возможна работа ионной ловушки.

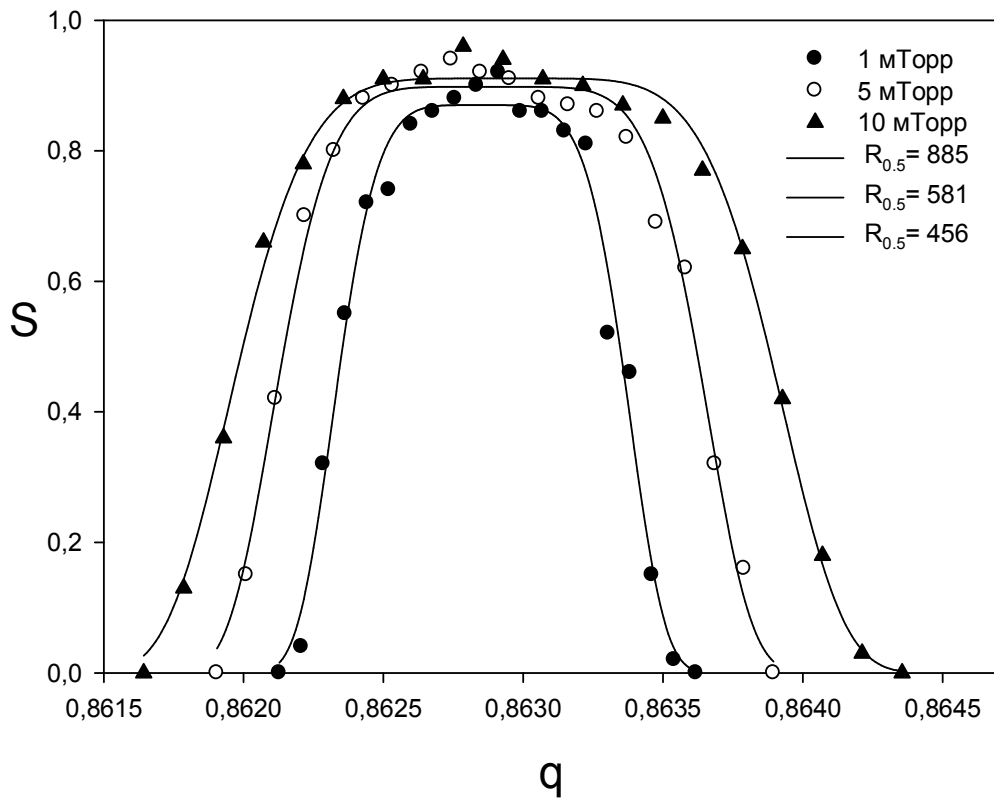


Рисунок 2.14 – Контуры возбуждения $S(q)$ при указанных значениях давления p при амплитудной модуляции ВЧ напряжения. Время возбуждения $n = 1000$ и частота модуляции $\nu = \beta = 4/5$ ($q = 0.8628835$). Число траекторий на точку кривой – 500

Форма пика при наличии буферного газа трапецеидальная и может быть аппроксимирована кривой

$$S(q) = S_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\left[\frac{q-q_0}{a}\right]^2\right), \quad (2.29)$$

где S_0 – высота нормированного пика, q_0 – подгоночный параметр. Можно видеть разброс точек относительно кривой. Для статистического сглаживания кривой необходимо увеличение числа траекторий на точку до 1000. Однако это существенно увеличивает время расчета контура до 1.5 часов. Разрешающая способность убывает довольно слабо, нелинейно с увеличением давления газа. Так, при увеличении давления в 10 раз, относительное изменение разрешения $\frac{\Delta R}{R}$ составляет 48%.

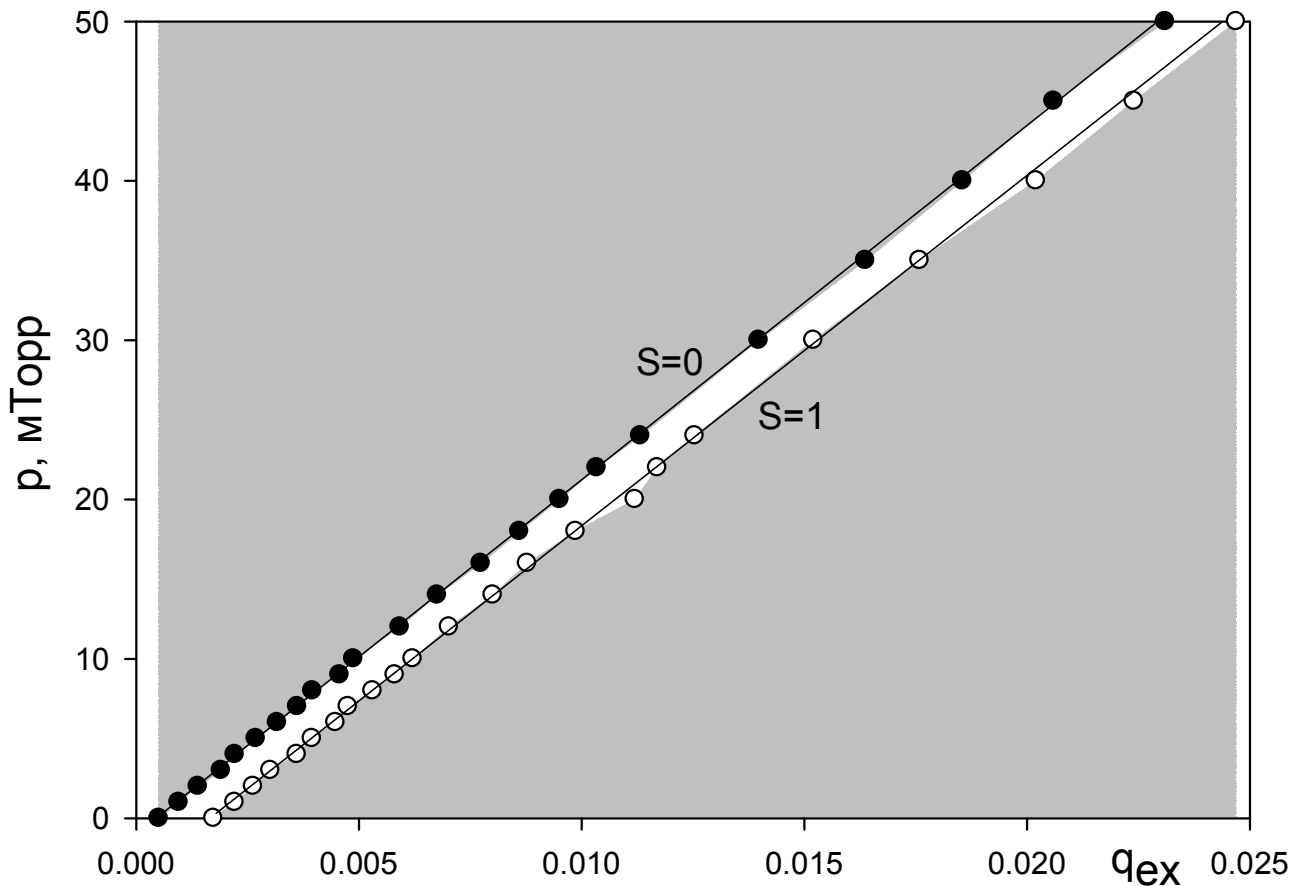


Рисунок 2.15 – Область (полоса) значений давления N_2 и относительной амплитуды q_{ex} , в которой реализуется резонансное возбуждение колебаний ионов резерпина ($M = 609Th$). $\nu = \beta = 4/5$. (Добавочное напряжение)

На рисунке 2.15 показана область на плоскости параметров давление буферного газа p , безразмерная амплитуда q_{ex} добавочного напряжения, в которой реализуется резонансная масс-селективность ионов. Границы области имеют линейную зависимость, что связано с тем, что сила вязкого трения пропорциональна давлению буферного газа. Выше прямой $S = 0$ амплитуда q_{ex} резонансного воздействия недостаточна для возбуждения колебаний ионов амплитудой более r_0 . Ниже прямой $S = 1$ имеет место «перевозбуждение», когда ионы удаляются на электроды ловушки и детектируемый сигнал снижается, разрешающая способность резко падает. Представленная область резонансного возбуждения сходна со случаем амплитудной модуляции.

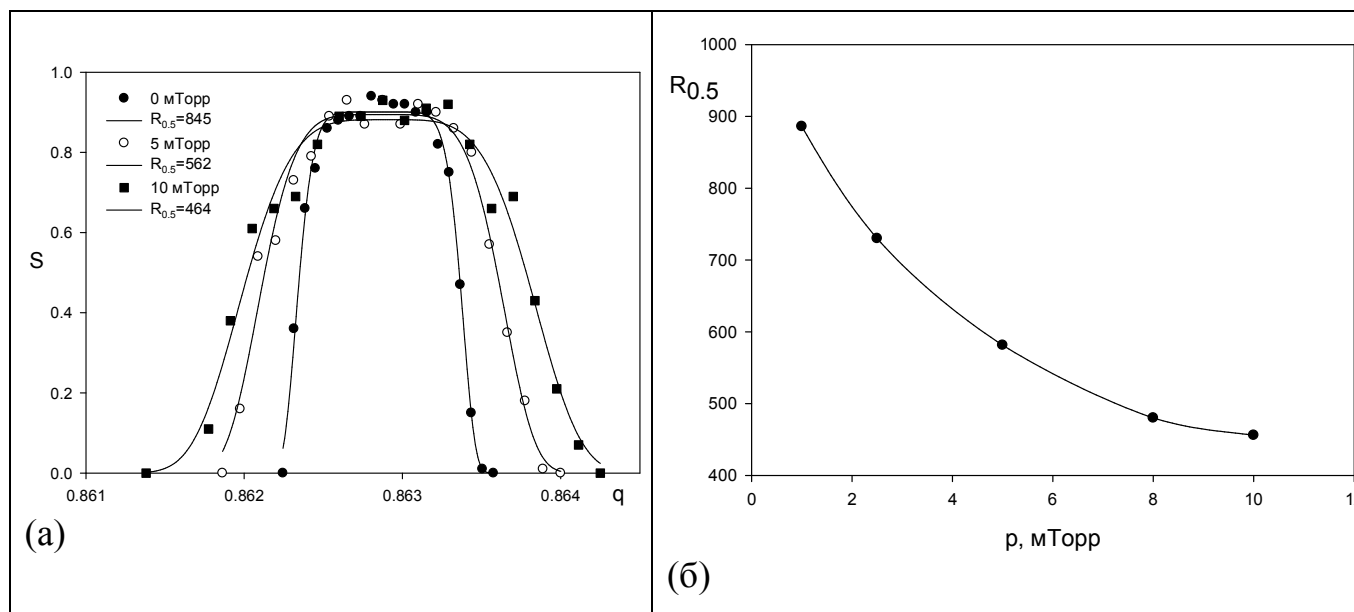


Рисунок 2.16 – (а) – контуры возбуждения для указанных давлений газа. $\nu = \beta = 3/5$; (б) – зависимость разрешающей способности $R_{0.5}$ от давления азота. $\nu = \beta = 4/5$. Добавочное напряжение

На рисунке 2.16 иллюстрируется влияние давления буферного газа на разрешающую способность $R_{0.5}$. Форма пика остается трапецеидальной. Разрешающая способность падает вдвое при изменении давления с 1мТорр до 10мТорр.

Полученные данные находятся в противоречии со случаем *дипольного* возбуждения [19]. Получено, что при аналогичных условиях давление буферного газа азота при $p = 2.815$ мТорр увеличивает разрешающую способность до 30 000, что наблюдается экспериментально [15,17]. Однако такое увеличение разрешающей способности объясняют наличием октупольной пространственной гармоника поля [10]. Различие между дипольным и квадрупольным возбуждениями состоит в том, что внешняя сила дипольного возбуждения приблизительно постоянна по оси x (в частности, в центре ловушки) в то время как, возмущающая сила в центре ловушки равна нулю и растет линейно с координатой. Возможно, это и объясняет отсутствие эффекта увеличения разрешающей способности давлением газа при квадрупольном возмущении.

2.7 Резонансное возбуждение непрерывного потока ионов

Здесь анализируется возможность непрерывной работы квадрупольного фильтра масс при использовании одной из полос нестабильности по оси q , возникающих за счет амплитудной модуляции питающего напряжения [39]. По сути, предлагается известный режим работы только с ВЧ напряжением, когда масс-сепарация осуществляется в краевом выходном поле [47-53]. Данный режим не нашел практического применения из-за наличия шумового пьедестала вследствие регистрации приосевых ионов. Чтобы устранить шумовой фон предлагается в течении времени пролета через квадруполь действовать резонансно на выделенные ионы, так, чтобы траектории этих ионов достигали амплитуду колебаний близких к r_0 на выходе квадруполя. Механизм разделения ионов по массам в краевом выходном электрическом поле фильтра масс изложен в работах [5,55].

Ионы на входе квадруполя приблизительно имеют одинаковую аксиальную кинетическую энергию, определяемую разностью потенциалов U между точкой рождения иона и осью квадруполя. Скорость сканирования должна составлять M_{max}/t , где M_{max} – максимальная масса иона и t – время пролета анализатора длиной L , $n = t/T$ - время пролета, выраженное в периодах ВЧ поля.

Выбираем типичные параметры для фильтра масс: длина стержней $L = 0.20\text{м}$, $r_0 = 4.17 \times 10^{-3}\text{м}$, ВЧ частота $f = \Omega/2\pi = 1.0\text{МГц}$. Время пролета в n может быть выражено как:

$$n = Lf \sqrt{\frac{m_i}{2eU}} = Lf \sqrt{\frac{M}{2eN_A U}} \cong 14.4 \sqrt{\frac{M}{U}}. \quad (2.30)$$

Здесь N_A – число Авогадро, e – элементарный заряд, U – разность потенциалов (В); M – масса иона (Th).

Для ионов с $m/z = 1000\text{Th}$ и осевой энергией ионов $E_z = 1.0\text{эВ}$ время пролета через анализатор - $n \cong 455$ периодов ВЧ поля. Для более низкой массы $m/z = 40\text{Th}$ время пролета ионов $n = 91$ циклов ВЧ. При постоянной разности потенциалов U ионы разной массы должны быть подвергнуты различным

амплитудам модуляции m_a , так как $m_a = c/n$ (рисунок 2.11). При $q = 0.8629$, $c = 1.27$ и формулы (2.30) можно найти:

$$m_a = \frac{c}{14.4} \sqrt{\frac{U}{M}} = 0.0882 \sqrt{\frac{U}{M}} \quad (2.31)$$

Таким образом, для массового сканирования от $m_i = 40$ до $m_i = 1000$ амплитуда модуляции должна измениться с $m_{a1} \cong 0.014$ до $m_{a2} \cong 0.0028$ при энергии ионов 1эВ.

Из графика зависимости $R_{0.5}/n$ от q (рисунок 2.10) мы оцениваем разрешение с $M = 1000\text{Th}$ за $q = 0.8629$ как $R_{0.5} \cong 1.91n \approx 869$. Разрешение может быть изменено примерно в два раза при корректировке m_a без значительной потери чувствительности (рисунок 2.7). Скорость сканирования V_s для рассматриваемого случая составляет 1000 Th s^{-1} . Требуемую ВЧ амплитуду для данного q для масс до 1000Th можно найти из уравнения (2.5). Например, при $q = 0.8629$ амплитуда $V = 1532\text{В}$. Предполагается цикличность развертки ВЧ напряжения от 60В до 1540В с прерыванием пучка ионов из источника.

Преимущества данного метода сепарации – устранение проблемы пространственного заряда в линейной ловушке, приводящего к сдвигу масс по шкале массовых чисел, а также использование только ВЧ напряжения. Недостатком является нелинейное изменение глубины модуляции по амплитуде с амплитудной разверткой. Кроме этого, по оси q формируется ряд полос неустойчивости, например, при $\nu = \beta = 3/5$ формируются полосы q , соответствующие $\beta = 1/5, 2/5$ и $3/5$. В результате должны удаляться ионы из потока соответствующих масс. Этого не будет происходить, поскольку резонанс контролируется одновременно временем n пролета и глубиной модуляции m_a (рисунок 2.11), а также рабочим параметром q . Тем не менее, представленный ВЧ режим с амплитудной модуляцией требует экспериментальной проверки.

2.8 Выводы

Масс-селективность квадрупольного процесса резонансного возбуждения колебаний ионов, характеризуемая разрешающей способностью, не зависит от резонансной частоты при заданном значении q и метода возбуждения: дополнительным ВЧ напряжением, амплитудной или частотной модуляцией ВЧ напряжения. Это объясняется тем, что различные технические методы приводят к одному результату: формированию малых дополнительных временных гармоник в спектре ВЧ поля. Разрешающая способность при любом значении q пропорциональна времени возбуждения n , потому что ширина полосы возбуждения $\Delta\nu \sim 1/n$. Разрешающая способность, контролируемая параметром q , определяется дисперсией $d\beta/dq$, которая представляет резко растущую функцию аргумента q при $q \rightarrow 0.9080$.

Требуемая глубина амплитудной модуляции m_a , при которой обеспечивается возбуждение 90% ионов заданной массы, обратно пропорциональна времени возбуждения n , то есть $m_a \sim 1/n$, при этом с ростом параметра q величина m_a убывает.

При постоянном значении уровня возбуждения $S_0 = 0.9$ и при заданной резонансной частоте ν время возбуждения n является периодической функцией фазы α модулирующего сигнала. Изменения времени n с фазой α наиболее существенны при малых значениях параметра q , определяющего массу возбуждаемого иона. Для устранения искажений спектра необходимо поддерживать постоянной фазу α .

Амплитуда q_{ex} или глубина модуляции m_a линейно возрастает с увеличением давления p буферного газа. На плоскости параметров (p, q_{ex}) и (p, m_a) область резонансных условий имеет вид полосы с линейными границами, которая разделяет на две области, в одной из которых возбуждение отсутствует, а в другой имеет место перевозбуждение, когда ионы попадают на электроды и теряются. Наличие давления буферного газа всегда приводит к потере разрешения.

Предложен способ масс-сепарации ионов в пролетном периодическом режиме, когда используется только ВЧ напряжение с амплитудной модуляцией.

Из представленного материала главы II формулируются следующие научное положение:

Разрешающая способность $R_{0.5}$ параметрического резонансного процесса возбуждения колебаний ионов в квадрупольном ВЧ электрическом поле пропорциональна времени резонансного возбуждения n и дисперсионной функции $\left(\frac{d\beta}{dq}\right)$ и выражается формулой $R_{0.5} = 0.5q \left(\frac{d\beta}{dq}\right) n = 0.5q \left(\frac{d\beta}{dq}\right) \frac{f}{V_S}$, где q – параметр уравнения Матье, β – характеристический показатель, определяющий частотный спектр колебаний ионов, n – время (выражаемое в числе n периодов $T = \frac{1}{f} = 2\pi/\Omega$ ВЧ поля) резонансного воздействия на группу ионов одной массы, V_S – скорость сканирования. При этом, при заданном значении q на всех допустимых резонансных частотах $\nu = \left(\frac{k}{P}\right)\Omega, k = 1, 2, \dots, P - 1$ разрешающая способность приближенно одинакова.

При квадрупольном возбуждении область рабочих параметров (p, q_{ex}) представляет собой растущую полосу, ограниченную линейными зависимостями $p_1 = \alpha_1 + hq_{ex}$ и $p_2 = \alpha_2 + hq_{ex}$, где α_1, α_2 и h – постоянные, зависящие от рода буферного газа, молекулярного иона и его удельного заряда.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНОГО ПАРАМЕТРА r/r_0 НА КОНТУР ВОЗБУЖДЕНИЯ

Для создания идеального квадрупольного поля требуется изготовление электродов с гиперболическим профилем с прецизионной погрешностью. На практике часто используются цилиндрические электроды. В этом случае изготовление круглых стержней технологически проще, и они могут быть собраны в квадрупольный блок (конденсатор) с микронной погрешностью. Задача определения оптимального соотношения радиуса r к «радиусу поля» r_0 , то есть $\gamma = r/r_0$, обсуждалась в течение многих лет [56-59]. Изначально предполагалось, что оптимальная величина γ соответствует конфигурации электродов, когда гексапольная компонента поля отсутствует ($A_6 = 0$). Предлагались различные соотношения γ , при которых $A_6 = 0$. Исходя из численных расчетов Дейтон и др. [56] нашли $\gamma = 1.148$, Денисон получил значение $\gamma = 1.1468$ [59]. Позже Ли-Вайтинг и Ямазаки [58] и далее Рюбен и др. [59,60] окончательно установили, что отсутствию гексапольной гармоники поля соответствует соотношение $\gamma = 1.14511$. Как оказалось, соотношение, при котором $A_6 = 0$, не является оптимальным при работе квадрупольного фильтра масс в верхней рабочей вершине диаграммы стабильности. Необходимо учитывать влияние малой 10 пространственной гармоники поля. На основе моделирования формы массового пика Шалт и др. [60-61] нашли $\gamma = 1.10$, Гибсон и Тейлор определили $\gamma = 1.12 - 1.13$ [62], Коненков и Дуглас нашли, что $\gamma = 1.128 - 1.130$ [63].

Случай дипольного масс-селективного возбуждения ионов в линейной ловушке с круглыми электродами рассмотрен авторами в работе [20], где было показано, что оптимальная величина γ находится в диапазоне 1.14 – 1.16. Используя подход, изложенный в [20], в данном разделе исследуется влияние соотношения $\gamma = r/r_0$ на форму массового пика при *квадрупольном* масс-селективном возбуждении колебаний ионов [55].

3.1 Аналитическое описание поля, создаваемого круглыми электродами

Исследуемая структура электродов и схема питания при квадрупольном возбуждении с помощью дополнительного ВЧ возбуждения показана на рисунке 3.1.

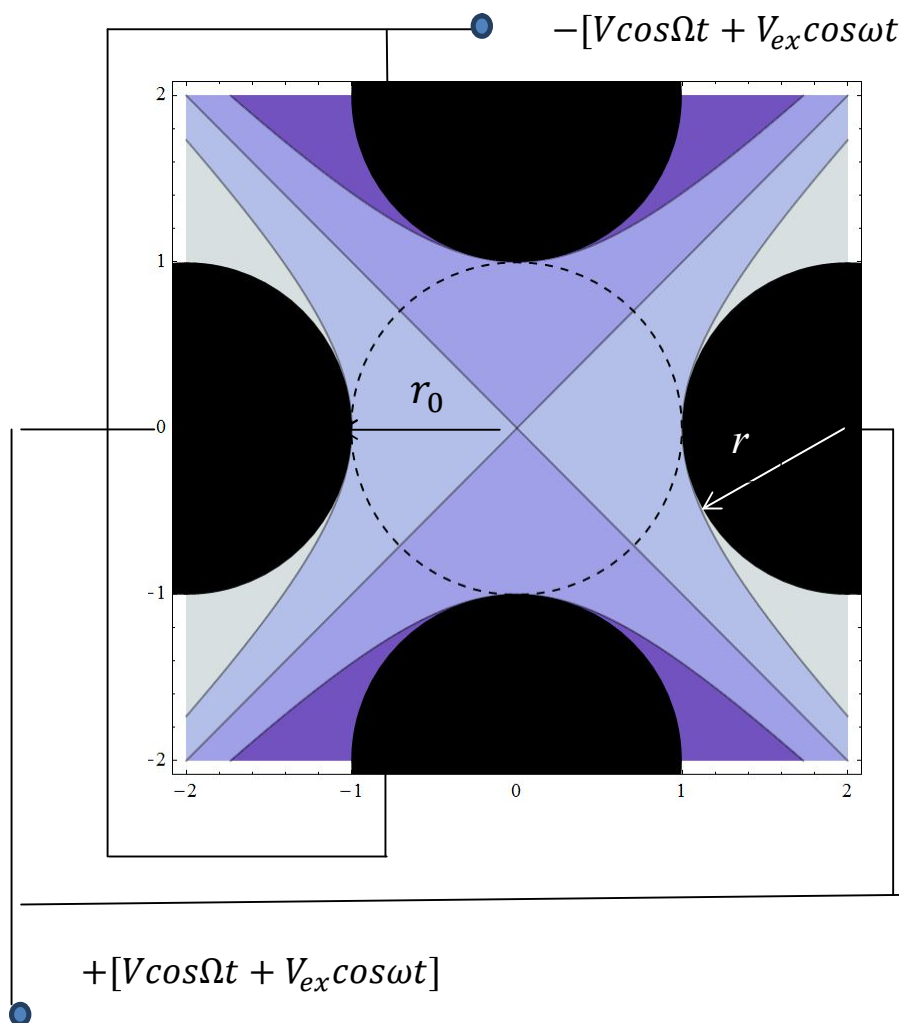


Рисунок 3.1 – Структура цилиндрических электродов линейной ловушки, характеризуемая отношением $\gamma = r/r_0$, и цепь питания при использовании добавочного ВЧ напряжения $V_{ex} \cos \omega t$

Для расчета формы массового пика или контура возбуждения будем использовать аналитическое описание электрического поля, формируемого круглыми электродами [64]. Аналитическое описание поля позволяет в явной форме определить уравнения движения, которые подлежат численному интегрированию. Построение контура возбуждения предполагает расчет большого числа траекторий (вплоть до 20 000 для построения одного контура) и

на большом интервале интегрирования ($0-10000\pi$). Решение такой задачи с помощью программного продукта SIMION требует больших временных затрат по сравнению со случаем аналитического описания поля, создаваемого четырьмя идентичными цилиндрическими параллельными электродами.

В данном исследовании используется численный метод расчета амплитуд A_k гармоник электрического поля, генерируемых круглыми электродами [64].

Распределение потенциала $\Phi(x, y)$, создаваемое четырьмя стержнями, ввиду симметрии расположения электродов, можно представить в виде

$$\Phi(x, y) = U \operatorname{Re} \sum_{k=0}^{\infty} A_k (x + iy)^k, \quad (3.1)$$

где $U = \pm 1\text{В}$ – напряжение, прикладываемое к противоположным парам электродов, A_k – амплитуды пространственных гармоник порядка k , x и y – поперечные координаты фильтра масс, $i = \sqrt{-1}$.

Обозначим координаты $z_k = x_k + iy_k$ положения центра k -го электрода, $k = 1, 2, 3, 4$ на комплексной плоскости (x, iy) . Тогда комплексный потенциал $F(z)$ в точке z можно представить в виде бесконечного ряда [68]:

$$F(z) = \sum_{k=1}^4 F_k(z), \text{ где } F_k(z) = C_{k0} \ln(z - z_k) + \sum_{j=1}^m C_{kj} (z - z_k)^{-j}. \quad (3.2)$$

Заметим, что ряд сходится в круге $|z| \leq 1$ и каждый член ряда удовлетворяет уравнению Лапласа. Неизвестные коэффициенты $C_{k,j}$ определяются из граничных условий

$$\operatorname{Re} F(z)|_{S_k} = (-1)^{k+1}; k = 1, 2, \dots, 4. \quad (3.3)$$

Это означает, что потенциал каждого электрода равен $\pm 1\text{В}$. Для численных расчётов амплитуд A_k (3.1) необходимо ограничиться конечным числом m членов ряда (3.2)

$$F_k^m(z) = C_{k0} \ln(z - z_k) + \sum_{j=1}^m C_{kj} (z - z_k)^{-j}. \quad (3.4)$$

Определим на каждой окружности S_k $m + 1$ число точек z_{kj} , равное числу коэффициентов C_{kj} в ряду (3.4). Подставляя комплексные координаты z_{kj} в граничные условия (3.3), получим систему линейных уравнений относительно неизвестных коэффициентов C_{kj} . Система уравнений решается численно и

находится явный вид функции $F_k^m(z)$ (уравнение (3.4)). Далее комплексная функция разлагается в ряд Тейлора в точке $z = 0$ (в центре квадруполья) и находится требуемая функция $\Phi(x, y)$ (3.1).

Расчет нормированных весовых коэффициентов A_k осуществлялся в кодах программного продукта «Mathematica 8». Для обеспечения точности вычисления коэффициентов A_k с погрешностью 10^{-15} число $m = 50$. Это означает, что при увеличении m значение числа в 15 разряде не меняет своего значения.

Результат представлялся в виде комплексного потенциала $\hat{\Phi}(z)$. Так для конфигурации электродов с $r/r_0 = 1.12$ и 1.13 функции $\hat{\Phi}(z)$ равны

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}(z) = & 1.0010814634648662z^2 + 0.0016708907345140132z^6 - \\ & 0.0024238204705233756z^{10} - 0.00030167992689260586z^{14} - \\ & 0.000025183117402883926z^{18} - 0.000001591780758486225z^{22} - \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

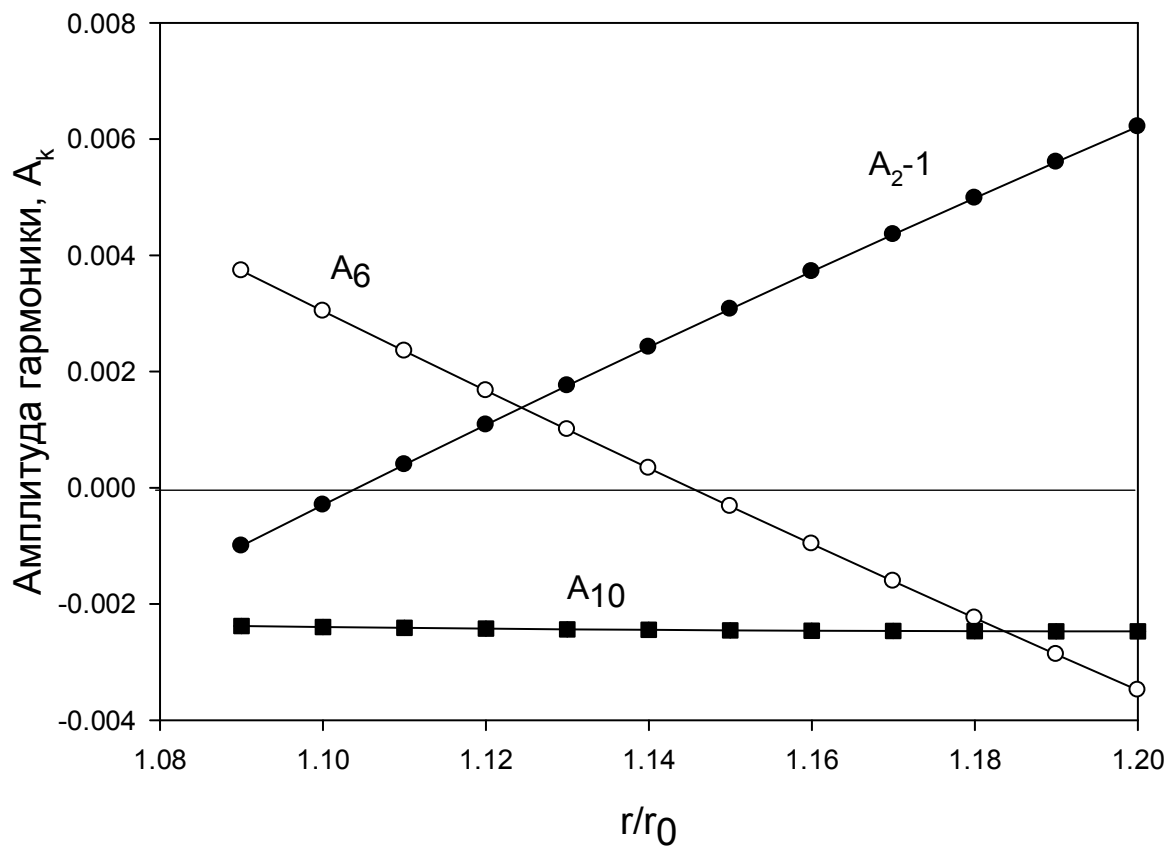
$$\begin{aligned} \hat{\Phi}(z) = & 1.001755743217267z^2 + 0.0009993339876074956z^6 - \\ & 0.0024353383877332023z^{10} - 0.00029433623332515544z^{14} - \\ & 0.000023874805634993886z^{18} - 0.000001458303146264798z^{22} - \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

Из выражений (3.5) и (3.6) следует, что проявляются пространственные гармоники: $K = 2$ – основная, квадрупольная, $K = 6$ – гексапольная, $K = 10$ – додекапольная и гармоники высших порядков: $K = 14, 18, 22, \dots$. Значения амплитуд гармоник A_k , которые используются при расчётах контура возбуждения $S(q)$, в зависимости от соотношения r/r_0 представлены в таблице 3.1

На рисунке 3.2. приведены зависимости мультипольных коэффициентов от соотношения $\gamma = r/r_0$ в интервале величин $\gamma = 1.10 - 1.20$. Можно видеть, что десятая (додекапольная) компонента A_{10} электрического поля не изменяется и отрицательна в указанном интервале величин. Амплитуда A_6 гексапольной гармоники поля линейно уменьшается с увеличением γ и достигает значения $A_6 = 0$ при $\gamma = 1.14511$. При $\gamma = 1.10$ амплитуды 10-той и 6-той гармоник приблизительно равны по модулю. Амплитуда A_2 основной квадрупольной гармоники монотонно растёт с увеличением γ .

Таблица 3.1 – Безразмерные амплитуды A_k в зависимости от соотношения r/r_0

r/r_0	A_2	A_6	A_{10}	A_{14}
1.09	0.998998	0.00373544	-0.00237789	-0.000323824
1.10	0.999703	0.00303879	-0.00239516	-0.000316433
1.11	1.00039721	0.00235066	-0.00241045	-0.000309048
1.12	1.00108146	0.00167089	-0.00242382	-0.000301679
1.13	1.00175574	0.00099933	-0.00243534	-0.000294336
1.14	1.00242027	0.00033585	-0.00244507	-0.000287025
1.15	1.00307524	-0.00031971	-0.00245309	-0.000279755
1.16	1.00372088	-0.00096748	-0.00245945	-0.000272533
1.17	1.00435739	-0.00160760	-0.00246422	-0.000265364
1.18	1.00498494	-0.00224019	-0.00246744	-0.000258256
1.19	1.00560375	-0.00286540	-0.00246919	-0.000251213
1.20	1.00621397	-0.00348333	-0.00246951	-0.000244240

Рисунок 3.2 – Зависимости амплитуд гармоник A_k , $k = 2, 6, 10$ от соотношения r/r_0

3.2 Уравнения движения ионов в мультипольных полях при квадрупольном возбуждении

Потенциал $\Phi(x, y, t)$, генерируемый четырьмя параллельными круглыми электродами линейной ловушки, равен

$$\Phi(x, y, t) = V \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{\infty} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right) \cos \Omega t \approx V \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right) \cos \Omega t, \quad (3.7)$$

где V – амплитуда ВЧ напряжения, $z = x + iy$ – комплексная координата, r_0 – радиус вписанной окружности между вершинами электродов, Ω – угловая частота ВЧ напряжения, $i = \sqrt{-1}$, A_N – амплитуда соответствующей пространственной гармоники поля. В выражении (3.7) учитываются только 3 гармоники поля – 2, 6 и 10, поскольку A_{14} на порядок меньше, чем A_{10} . Таким образом, гармониками более высокого порядка $N \geq 14$ пренебрегаем.

Рассматриваются три способа достижения резонансного параметрического возбуждения колебаний ионов; (i) использование добавочного квадрупольного ВЧ напряжения – $V_{ex} \cos \omega t$ [24,25,29], (ii) амплитудная модуляция рабочего ВЧ напряжения – $V \cos \Omega t (1 + m_a \cos \omega t)$ [32] и частотная модуляция – $V \cos [\Omega t (1 + m_f \cos \omega t)]$ [55], V_{ex} и ω – амплитуда и частота дополнительного ВЧ напряжения, m_a и m_f – индексы или параметры модуляции. Для указанных способов квадрупольного возбуждения запишем потенциалы

$$\Phi_{AD}(x, y, t) = V \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right) \cos \Omega t + V_{ex} \cos \omega t, \quad (3.8)$$

$$\Phi_{AM}(x, y, t) = V \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right) \cos \Omega t (1 + m_a \cos \omega t), \quad (3.9)$$

$$\Phi_{FM}(x, y, t) = V \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right) \cos [\Omega t (1 + m_f \cos \omega t)]. \quad (3.10)$$

На основании второго закона Ньютона уравнения движения по x и y координатам имеют вид

$$m_i \frac{d^2 x}{dt^2} = -Ze \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial x}; \quad m_i \frac{d^2 y}{dt^2} = -Ze \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial y}. \quad (3.11)$$

Далее введем безразмерные переменные времени и координат, а также параметры q , q_{ex} и ν

$$\xi = \frac{\Omega t}{2}, \tilde{x} = \frac{x}{r_0}, \tilde{y} = \frac{y}{r_0}, q = \frac{4eV}{(m_i/Z)\Omega^2 r_0^2}, q_{ex} = \frac{4eV_{ex}}{(m_i/Z)\Omega^2 r_0^2}, \nu = \omega/\Omega, \quad (3.12)$$

где Ze – заряд иона, m_i – масса иона, q – рабочий параметр, q_{ex} – параметр возбуждения, ξ – безразмерное время, \tilde{x} и \tilde{y} – безразмерные координаты, ν – безразмерная частота возбуждения.

Используя безразмерные переменные (3.12), преобразуем уравнения движения (3.10) для случая *добавочного* напряжения

$$\frac{d^2 \tilde{x}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0)] \cdot \operatorname{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N N (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}] + 2q_{ex} \cos(2\nu\xi + 2\alpha), \quad (3.13)$$

$$\frac{d^2 \tilde{y}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0)] \cdot \operatorname{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N iN (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}] - 2q_{ex} \cos(2\nu\xi + 2\alpha). \quad (3.14)$$

В случае *амплитудной модуляции* уравнения движения имеют вид

$$\frac{d^2 \tilde{x}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0)] \cdot \operatorname{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N N (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}] [1 + m_a \cos(2\nu\xi + 2\alpha)], \quad (3.15)$$

$$\frac{d^2 \tilde{y}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0)] \cdot \operatorname{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N N i (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}] [1 + m_a \cos(2\nu\xi + 2\alpha)]. \quad (3.16)$$

При *частотной модуляции* питающего напряжения уравнения движения ионов имеют вид:

$$\frac{d^2 \tilde{x}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0) + m_f \cos(2\nu\xi + 2\alpha)] * \operatorname{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N N (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}], \quad (3.17)$$

$$\frac{d^2 \tilde{y}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0) + m_f \cos(2\nu\xi + 2\alpha)] * \operatorname{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N N i (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}]. \quad (3.18)$$

В уравнениях (3.13) - (3.18) α – сдвиг фаз между модулирующим сигналом и ВЧ напряжением, ξ_0 – начальная фаза влета иона в ВЧ поле.

Для практического программирования необходим явный вид функций $N \operatorname{Re} [(x + iy)^{N-1}]$ и $N \operatorname{Re} [i(x + iy)^{N-1}]$. Для $N = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ и 14 получим

$$N=2: 2x, -2y;$$

$$N=3: 3(x^2 - y^2); 2xy;$$

$$N=4: 4(x^3 - 3xy^2); 4(3x^2y - y^3);$$

$$\begin{aligned}
N=5: & 5(x^4 - 6x^2y^2 + y^4); 5(4x^3y - 4xy^3); \\
N=6: & 6(x^5 - 10x^3y^2 + 5xy^4); 6(5x^4y - 10x^2y^3 + y^5); \\
N=7: & 7(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6); 7(6x^5y - 20x^3y^3 + 6xy^5); \\
N=8: & 8(x^7 - 21x^5y^2 + 35x^3y^4 - 7xy^6); 8(7x^6y - 35x^4y^3 + 21x^2y^5 - y^7); \\
N=9: & 9(x^8 - 28x^6y^2 + 70x^4y^4 - 28x^2y^6 + y^8); 9(8x^7y - 56x^5y^3 + \\
& 56x^3y^5 - 8xy^7); \\
N=10: & 10(x^9 - 36x^7y^2 + 126x^5y^4 - 84x^3y^6 + 9xy^8); 10(9x^8y - 84x^6y^3 + \\
& 126x^4y^5 - 36x^2y^7 + y^9); \\
N=14: & 14(x^{13} - 78x^{11}y^2 + 715x^9y^4 - 1716x^7y^6 + 1287x^5y^8 - 286x^3y^{10} + \\
& + 13xy^{12}); 14(13x^{12}y - 286x^{10}y^3 + 1287x^8y^5 - 1716x^6y^7 + 715x^4y^9 - \\
& 78x^2y^{11} + y^{13}).
\end{aligned} \tag{3.19}$$

3.3 Расчет контура возбуждения $S(q)$ при квадрупольном возбуждении

Основной характеристикой масс-селективного резонансного параметрического квадрупольного возбуждения является контур возбуждения или форма массового пика $S(q)$ [20,39]. Величина S численно равна доли ионов $S(q) = N_{ex}/N$, достигших вершин электродов за время возбуждения n периодов ВЧ основного поля при данном значении параметра q . Здесь N_{ex} – число траекторий ионов, для которых $x(t)^2 + y(t)^2 \geq r_0$ на интервале времени возбуждения $[0, n2\pi/\Omega]$, N – суммарное число траекторий ионов при заданном значении q с различными начальными условиями. Начальные поперечные координаты и скорости ионов имеют гауссово распределения, характеризуемые дисперсиями по координатам $\sigma_x = \sigma_y$, выраженных в единицах r_0 , и дисперсией по скоростям $\sigma_s \cong 4 * 10^{-4} \sqrt{T}$, выраженной в единицах $r_0\Omega/2$, где T – температура ионов с массой $m_i = 609.3\text{Th}$ [36]. Начальная фаза ξ_0 имела случайное равномерное распределение на периоде ВЧ поля $[0, \pi]$. Для определения наилучшей формы массового пика использовались следующие условия: $q = 0.85$, $\nu = \beta/2$, $\sigma_x = 0.01r_0$, $T = 1000\text{K}$, $\alpha = 0$, $n = 1000$. Программа

расчета траекторий ионов, описываемых уравнениями (3.12) –(3.15) и построения контура $S(q)$ реализована в кодах МАТЕМАТИКА-8.

Основными параметрами, влияющими на форму массового пика, являются параметр возбуждения q_{ex} и параметр модуляции m , частота возбуждения ν , которая зависит от рабочей точки q , время возбуждения n , а также соотношение $\gamma = r/r_0$. Выбор частоты $\nu = \omega/\Omega$ определялся из условия $\nu = \beta = k/P$, $k = 1, 2, \dots, P - 1$ выполнения параметрического резонанса [25,39].

3.4 Влияние соотношения $\gamma = r/r_0$ на форму массового пика

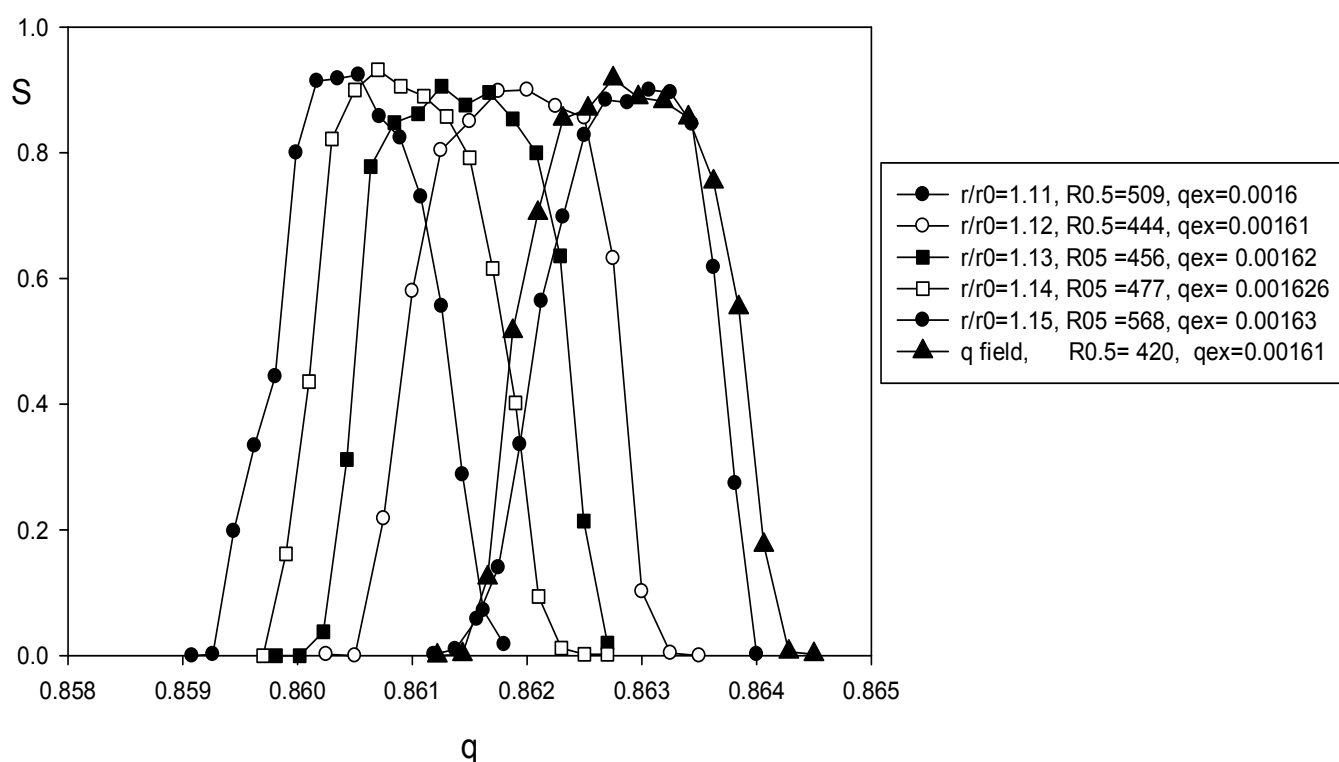


Рисунок 3.3 – Квадрупольное резонансное возбуждение колебаний ионов дополнительным ВЧ напряжением. Контур массового пика при различных значениях $\gamma = \frac{r}{r_0}$, $q = 0.862883$, $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5$, $N = 500$, $n = 500$

На рисунке 3.3 представлены контуры параметрического резонансного квадрупольного возбуждения в рабочей точке $q = 0.862883$ и относительной частоте возбуждения $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5$ для ряда значений r/r_0 . Для каждого контура указаны требуемые значения параметра возбуждения q_{ex} и разрешающая

способность $R_{0.5} = \frac{M}{\Delta M} = q/\Delta q$, определенной по полувысоте массового пика. Ширина пика Δq находилась с помощью маркера. Погрешность вычисления величины Δq определялась настройкой маркера на заданную точку кривой $S(q)$. В результате погрешность определения разрешающей способности $R_{0.5}$ составила ± 20 для условий рисунка 3.3. Число траекторий на точку контура составляет 500, что достаточно для статистического сглаживания кривой $S(q)$. Контур, помеченный черными треугольниками, соответствует идеальному полю и имеет $R_{0.5} = 420 \pm 20$.

Контур для идеального поля и для $\gamma = r/r_0 = 1.11$ приблизительно совпадают, однако разрешающая способность возрастает в последнем случае до $R_{0.5} = 510$. При этом проявляется нежелательный «хвост» со стороны малых масс пика. С увеличением соотношения γ контур смещается в сторону уменьшения параметра q , что связано с увеличением амплитуды основной гармоники A_2 (рисунок 3.2). Наилучшую форму пика обеспечивают соотношение γ в пределах $\gamma = 1.12 - 1.13$, когда форма контура симметрична и «хвосты» пиков наименьшие. При значении $\gamma = 1.14$ со стороны малых q начинает проявляться асимметрия пика и обнаруживается «пьедестал». Это приводит к снижению изотопической чувствительности. Требуемое значение параметра возбуждения q_{ex} изменяется слабо с изменением соотношения γ в представленном интервале 1.10 - 1.15.

На рисунке 3.4 показаны контуры возбуждения $S(q)$ для различных значений $\gamma = r/r_0$ для случая параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов путем частотной или фазовой модуляции основного питающего напряжения. Данные контуры характеризуют масс-селективность квадрупольного возбуждения, величина которой описывается разрешающей способностью $R_{0.5}$.

Увеличение величины γ приводит к смещению массового пика в сторону малых масс по шкале масс. При $r/r_0 = 1.10 - 1.11$ правая сторона контура более крутая и левая сторона затянута, то есть пики имеют низко массовые «хвосты». При значениях $r/r_0 = 1.12 - 1.13$ разрешающая способность приблизительно равна $R_{0.5} = 450$, как и в случае идеального поля. При этом форма пика наиболее симметрична и имеет колоколообразный вид. При $r/r_0 > 1.12$ начинают

проявляться низко массовые «хвосты», хотя разрешающая способность несколько возрастает. Результаты схожи со случаем возбуждения колебаний дополнительным ВЧ полем (рисунок 3.3).

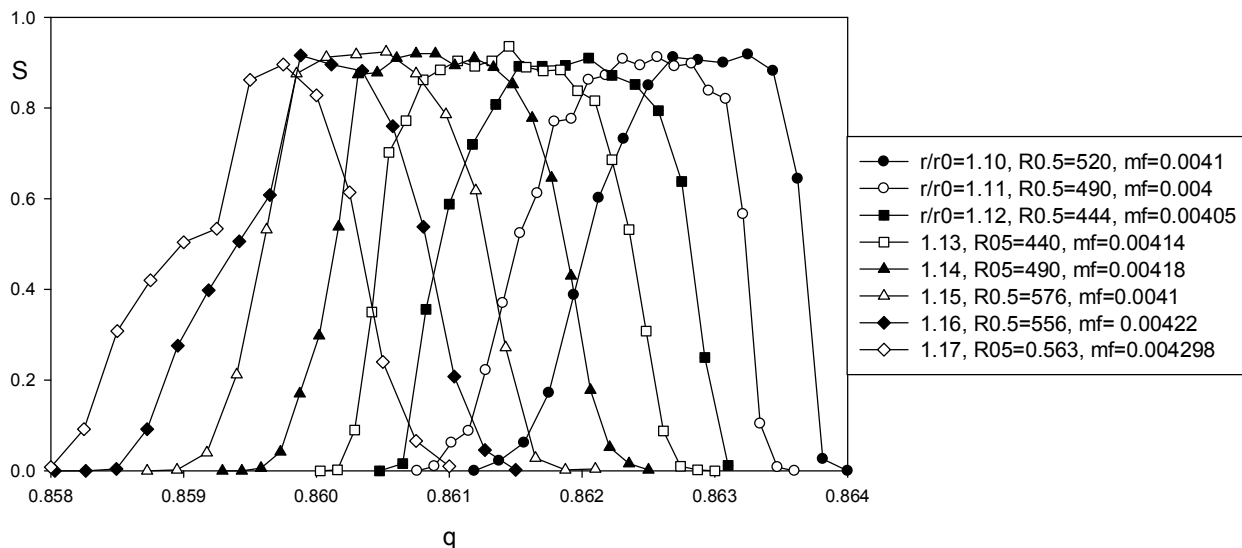


Рисунок 3.4 – Частотная модуляция основного питающего напряжения.

Контурсы массового пика при различных значениях $\gamma = r/r_0, q = 0.862883$,

$$\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5, N = 500, n = 500 \text{ ВЧ периодов}$$

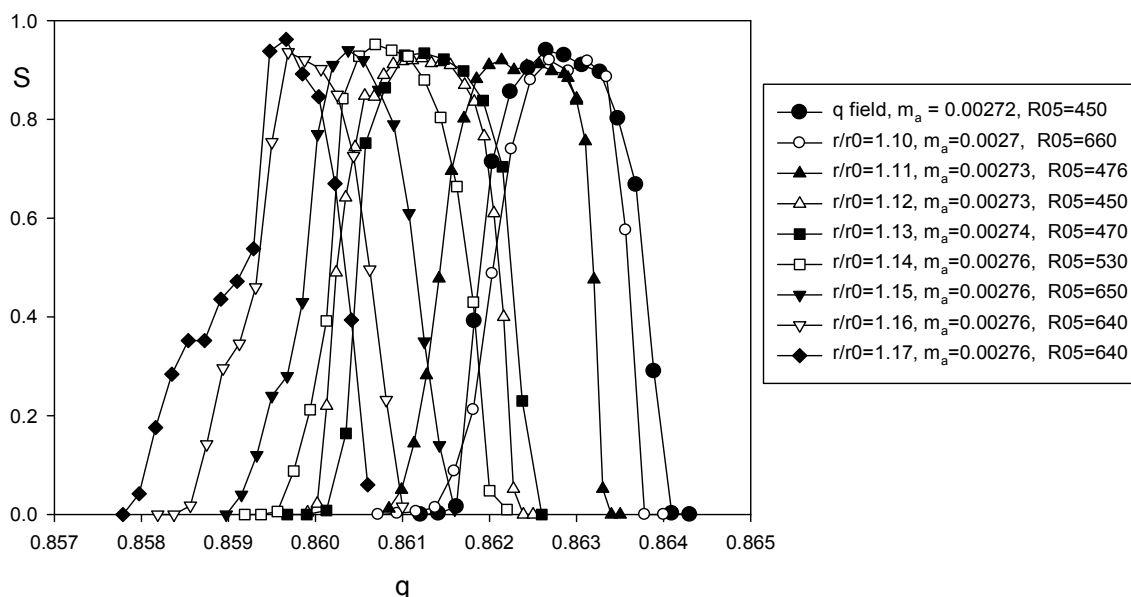


Рисунок 3.5 – Амплитудная модуляция ВЧ напряжения. Контурсы масс селективного возбуждения при различных значениях $\gamma = r/r_0, q = 0.862883$,

$$\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5, N = 500, n = 500 \text{ ВЧ периодов}$$

На рисунке 3.5 представлены результаты исследования влияния соотношения $\gamma = r/r_0$ на форму массового пика для случая амплитудной модуляции ВЧ напряжения. Как и ранее, контуры приблизительно совпадают при $\gamma = 1.10$ и идеальным квадрупольным полем. Однако при $\gamma = 1.10$ левая сторона массового пика затянута. Форма контура параметрического резонансного возбуждения наиболее совершенна – имеет колоколообразную форму и симметрична при соотношении радиусов $r/r_0 = 1.12 - 1.13$. При $\gamma > 1.13$ появляется низко массовый «хвост» и форма пика не симметрична.

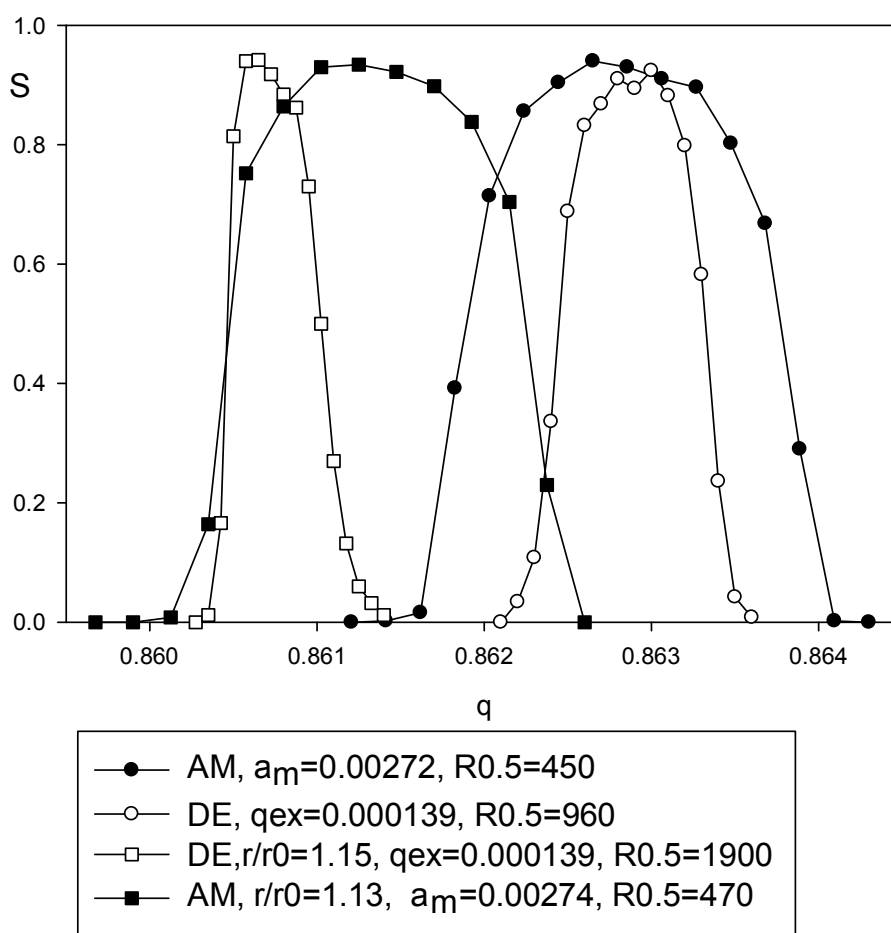


Рисунок 3.6 – Контурсы возбуждения для двух способов резонансного воздействия на ионы: квадрупольного с амплитудной модуляцией (AM) и дипольного (DE), и для ловушки с гиперболическим и цилиндрическим профилями электродов

На рисунке 3.6 для сравнения показаны контуры возбуждения при квадрупольном возбуждении (AM – амплитудная модуляция, $\nu = \beta = 4/5$) и при дипольном возбуждении (DE, $\nu = \beta/2 = 2/5$) в рабочей точке $q = 0.862883$. В случае идеального поля разрешающая способность $R_{0.5}$ для дипольного возбуждения приблизительно в два раза превосходит значение, получаемое при квадрупольной модуляции. Заметим, что это не связано с тем, что при дипольном возбуждении ионы попадают только на два противоположных электрода, а при квадрупольном на четыре. Было проверено, когда регистрация осуществляется только на два электрода $|x(t)| < r_0$, разрешающая способность практически не изменяется при квадрупольном возбуждении.

Использование цилиндрических электродов более эффективно для дипольного возбуждения, когда разрешающая способность возрастает в $1900/470 \cong 4$ раза по сравнению с квадрупольным возбуждением для заданного времени резонансного воздействия $n = 500$ периодам ВЧ поля.

3.5 Влияние гексапольной и октупольной пространственных гармоник поля на форму массового пика

В работах [36,65,66] показано, что наличие малых гексапольных [36] и октупольных [65,66] полей при работе в верхней вершине с $a = 0.237$ и $q = 0.706$ может обеспечить разрешающую способность в несколько тысяч, несмотря на искажение поля. В этом случае необходима подача требуемой полярности напряжений на противоположные электроды [36,65,66].

Распределение потенциала в квадрупольном поле с малой добавкой гексапольной компоненты дается выражением

$$\Phi(x, y) = \left[A_2 \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right) + A_3 \left(\frac{x^3 - 3xy^2}{r_0^3} \right) \right]. \quad (3.20)$$

Заметим, что уравнение (3.20) удовлетворяет уравнению Лапласа для произвольных значений A_2 и A_3 . Это означает, что можно подобрать такой профиль сечения электродов, чтобы обеспечить заданное значение амплитуд A_2 и A_3 . Полагая потенциал пары электродов $\Phi \pm 1\text{В}$, $r_0 = 1$, находим уравнение

профиля электродов, задающих квадрупольное поле с гексапольной компонентой A_3 электрического поля:

$$\pm 1 = A_2(x^2 - y^2) + A_3(x^3 - 3xy^2). \quad (3.21)$$

На рисунке 3.7 приведены профили электродов, генерирующие квадрупольное поле с амплитудой $A_2 = 1$ и гексапольное поле с амплитудой гармоники $A_3 = \pm 0.02$. При изменении знака коэффициента A_3 структура электродов поворачивается на 90° .

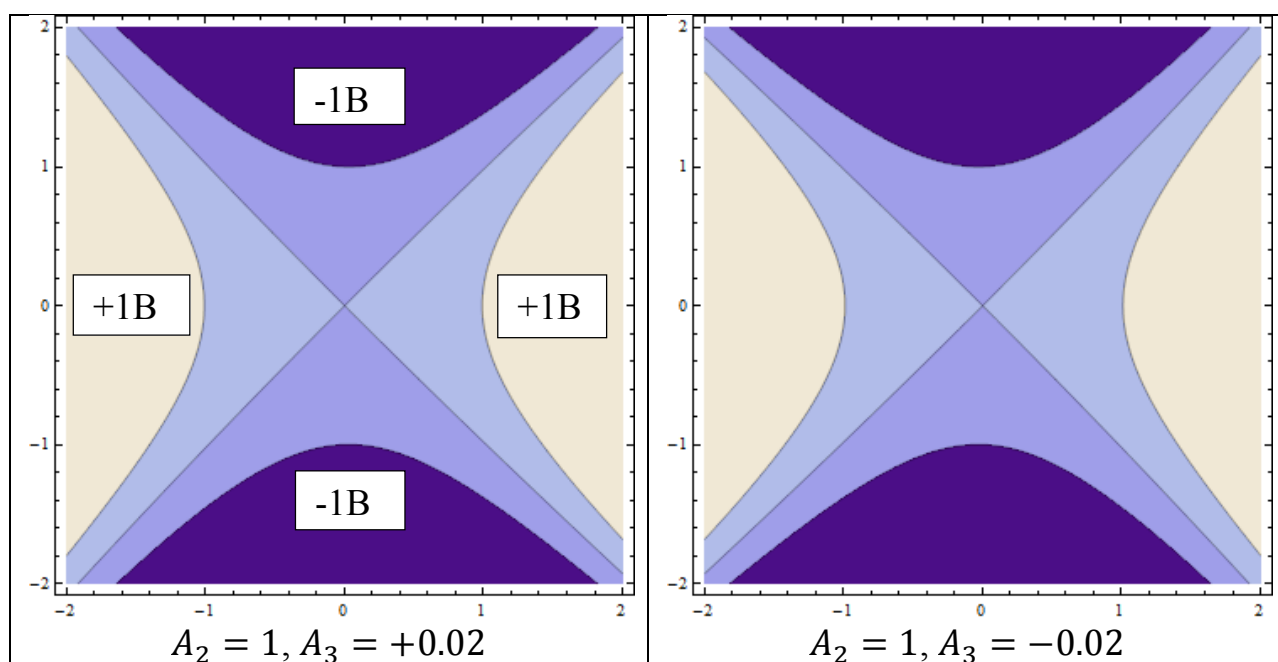


Рисунок 3.7 – Профиль электродов, создающих квадрупольное поле с $A_2 = 1$ и гексапольное поле с амплитудой гармоники $A_3 = \pm 0.02$, при подаче на противоположные электроды напряжения $V = \pm 1V$

На рисунке 3.8. показано влияние гексапольной гармоники поля с амплитудой $A_3 = \pm 0.02$ на форму массового пика при квадрупольном возбуждении путем добавочного ВЧ напряжения. Наличие третьей гармоники приводит к искажению формы пика: пик асимметричен и затянут со стороны больших значений q .

На рисунке 3.9 показаны контуры квадрупольного возбуждения для $A_3 = 0, 0.01, 0.02$ и 0.03 . С увеличением A_3 требуемая амплитуда возбуждения

возрастает. Практически изменение контура не наблюдается вплоть до значения $A_3 = 0.01$. При $A_3 > 0.01$ контур деформируется, пик уширяется и появляется «хвост» со стороны высоких масс (больших значений q).

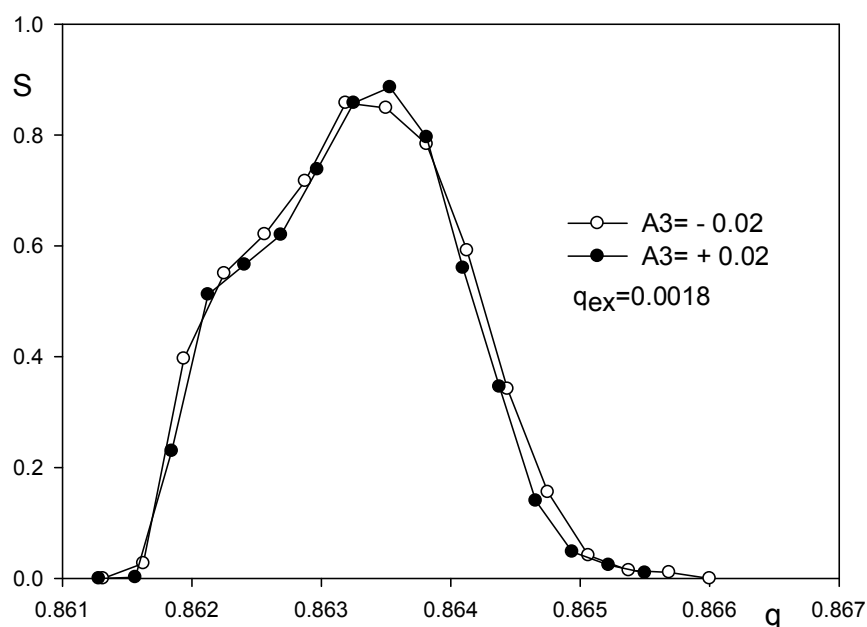


Рисунок 3.8 – Форма пика при наличии гексапольной компоненты с амплитудой $A_3 = \pm 0.02$, $q = 0.862883$, $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5$, $N = 500$, $n = 500$ ВЧ периодов

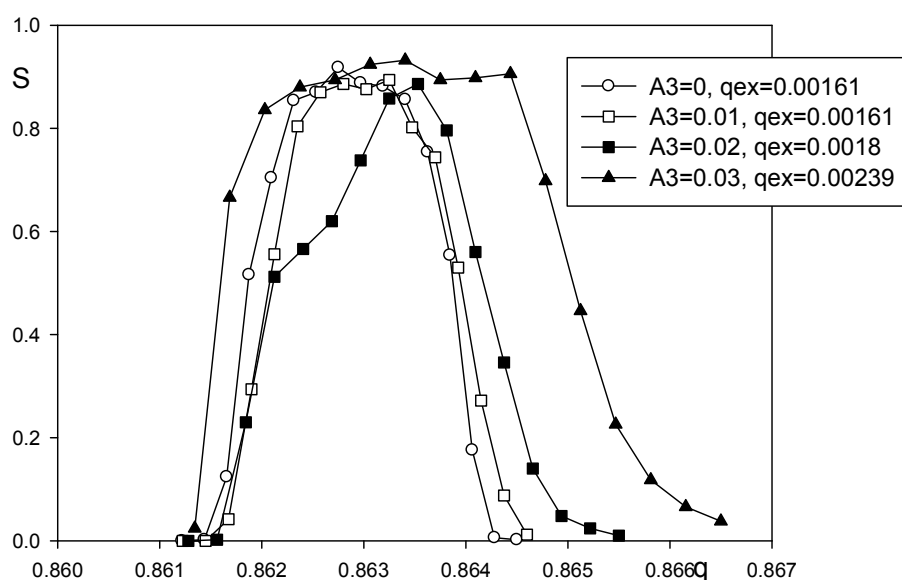


Рисунок 3.9 – Контур возбуждения при указанных значениях амплитуды A_3 , $A_2 = 1$, $q = 0.862883$, $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5$, $N = 500$, $n = 500$ ВЧ периодов

На рисунке 3.10 показана структура электродов квадруполья с октупольной компонентой поля амплитудой $A_4 = 0.04$. Асимптоты с нулевым потенциалом повернуты на малый угол и противоположные электроды асимметричны.

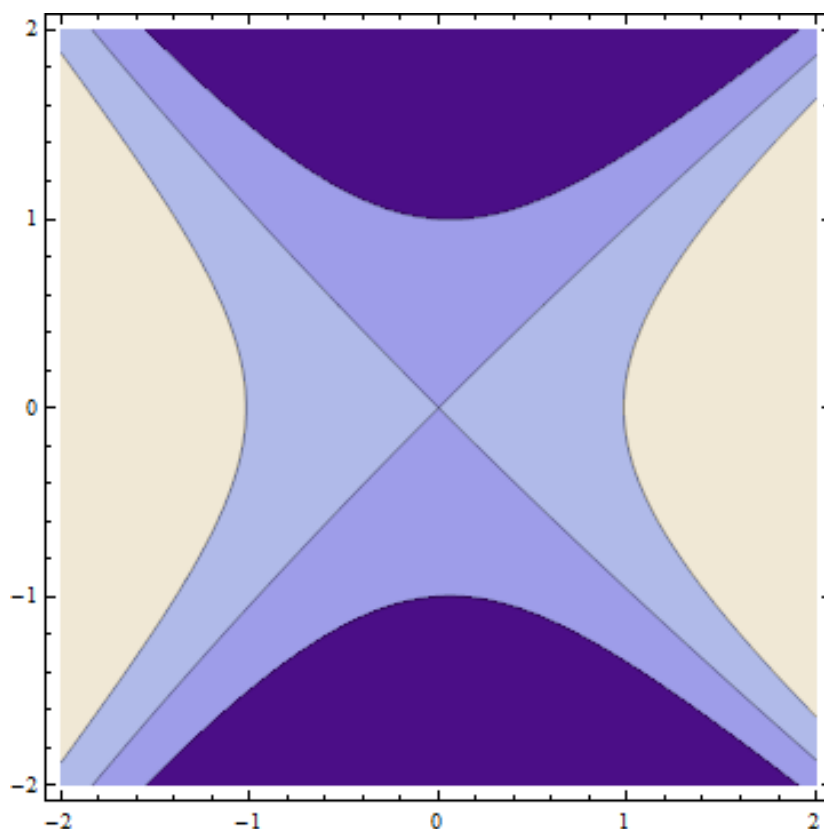


Рисунок 3.10 – Профиль электродов, создающих поля с квадрупольной $A_2 = 1$ и октупольной $A_4 = +0.04$ компонентами электрического поля

На рисунке 3.11 иллюстрируется влияние на контур возбуждения $S(q)$ величины амплитуды A_4 октупольной гармоники при квадрупольном возбуждении дополнительным ВЧ полем с относительной частотой $\nu = \beta = 4/5$ ($q = 0.862883$). Можно видеть, что при малых значениях $A_4 = 0.0025$ происходит уширение массового пика, при этом сохраняется хорошая симметричная форма. При увеличении A_4 до значения 0.004 пик резко сужается и разрешающая способность достигает $R_{0.5} = 800$. При дальнейшем увеличении амплитуды A_4 до значения 0.005 начинает проявляться затянутость пика в сторону увеличения параметра q , при этом происходит смещение контура по оси q . Таким образом, при добавке октупольной малой компоненты можно достичь увеличения разрешающей способности $R_{0.5}$ приблизительно в два раза.

3.6 Выводы

Независимо от способа параметрического резонансного квадрупольного возбуждения путем амплитудной или частотной модуляции, а также использования дополнительного ВЧ напряжения, оптимальное соотношение $r/r_0 = 1.12 - 1.13$, когда форма пика симметрична и проявление «хвостов» пиков относительно мала. Наиболее эффективно использование круглых стержней для дипольного возбуждения при соотношении радиусов $r/r_0 = 1.14 - 1.16$. Возможно, что такое anomальное различие связано с тем, что при квадрупольном возбуждении вынуждающая резонансная сила пропорциональна смещению иона ($F_{ex} \sim x$), а при дипольном возбуждении вынуждающая сила не зависит от положения иона.

Наличие «чистой» гексапольной компоненты электрического поля всегда ухудшает качество контура возбуждения вплоть до $A_3 = 0.01$. Влияние октупольной гармоники поля на форму массового пика более сложно: при малых значениях $0 < A_4 < 0.003$ происходит уширение пика, а при $A_4 \geq 0.004$ разрешающая способность возрастает вдвое по сравнению со случаем идеального поля, однако при этом проявляется «хвост» со стороны больших масс.

На основании результатов данной главы формулируется *третье научное положение*:

для представленных технических способов квадрупольного резонансного возбуждения в ВЧ электрическом поле: дополнительным ВЧ напряжением, амплитудной или частотной (фазовой) модуляцией ВЧ напряжения, оптимальное соотношение $r/r_0 = 1.12 - 1.13$ обеспечивает наилучшую колоколообразную форму пика без сильного проявления «хвостов» контура возбуждения.

ГЛАВА 4 ТАНДЕМНЫЙ ФИЛЬТР МАСС С ВЧ ПИТАНИЕМ

Основная идея этой части работы связана с использованием добавочного режекторного фильтра масс для удаления осевых тяжелых ионов, пропускаемых анализатором, работающим в так называемом ВЧ режиме вблизи границы $q = 0.908$ (RF only mode separation) [47-52]. Режим работы в ВЧ режиме основан на резонансном удалении легких масс ионов на границе первой области стабильности $q = 0.908$, тяжелые приосевые ионы удаляются либо энергетическим фильтром, либо осевым плоским круглым электродом. Несмотря на достигнутые высокие характеристики сепарация ионов в таком ВЧ режиме не нашла практического применения из-за присутствия шумового пьедестала (~ 1000 ионов/сек), вызываемого проникающими через краевое поле тяжелыми ионами.

4.1 Режекторный фильтр масс

Описание работы режекторного фильтра масс впервые представлено в работе [34]. Основное назначение такого фильтра масс – это не пропускание ионов в полосе масс $[M_b - \infty]$. Удаление тяжелых ионов достигается путем использования квадрупольного резонансного параметрического возбуждения на малой частоте $\nu = 1/10$. В результате такого воздействия вблизи $q = 0$ образуется широкая полоса неустойчивости $q = 0 - 0.2$.

С этой целью было изучено влияния частоты, амплитуды дополнительного ВЧ напряжения, параметров гауссова источника ионов (энергии ионов, разброса ионов по начальным положениям и скоростям входного пучка) на контур пропускания режекторного фильтра масс. Это необходимо для определения условий работы, когда реализуется резкая граница пропускания [45]. Интегрирование системы нелинейных уравнений движения производилось численным методом Рунге-Кутты – Ньюстрёма – Дорманда-Принса (RK-N-DP) 6(7) порядка. Использовалась программа DOPRIN, которая предназначена для решения задач небесной механики [63].

Начальные поперечные положения ионов моделировались случайным гауссовым распределением с дисперсией $\sigma_x = \sigma_y$ по x и y координатам. Начальные поперечные скорости определялись тепловым распределением и безразмерные дисперсии разброса ионов по скоростям $\sigma_s = \sigma_{sx} = \sigma_{sy}$ при температуре ионов T_i определялись распределением Максвелла.

Пропускание $T = N_{tr}/N$ определяет долю ионов, прошедших квадрупольное поле за заданное число n периодов $2\pi/\Omega$ ВЧ поля, N_{tr} – число ионов, имеющих траектории с амплитудой менее r_0 , N – число ионов, которые попадают на круглую входную апертуру фильтра масс со случайным распределением начальных координат и скоростей. Начальные условия следующие: 100 фиксированных фаз влета ионов в ВЧ поле с дискретностью 0.1π на интервале $(0, P\pi)$ для 40 случайно распределенных точек по входной апертуре. В результате одной точке на кривой $T(q)$ соответствуют 4000 рассчитанных траекторий по x и y координатам.

Важной характеристикой режекторного фильтра масс является граничное значение параметра q_b , начиная с которого фильтр пропускает ионы с минимальной массы $m_b = 4eV/q_b\Omega^2 r_0^2$.

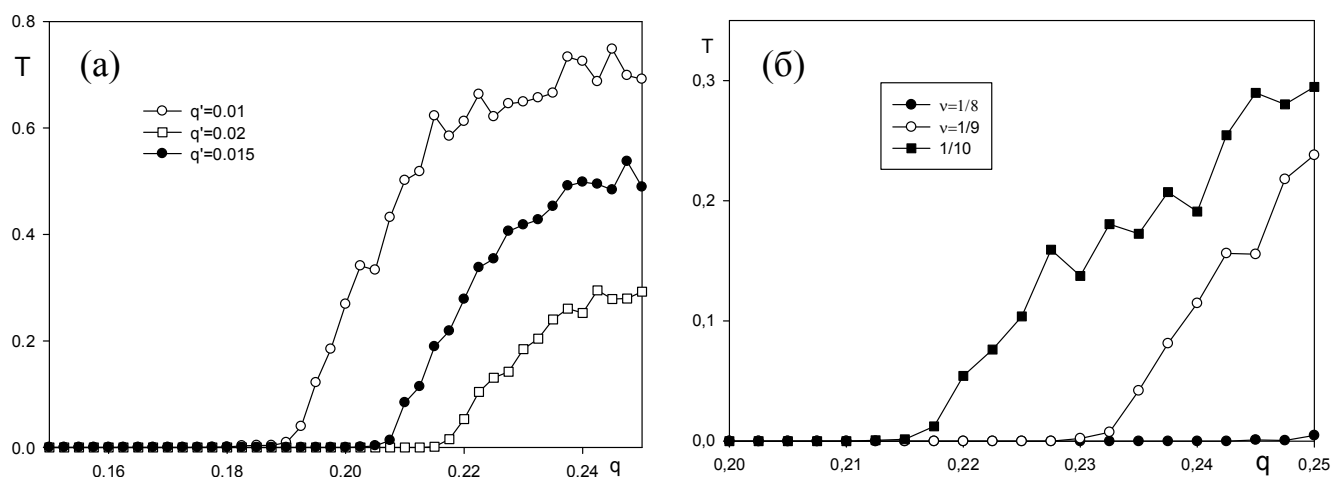


Рисунок 4.1 – Влияние параметров возбуждения q' (а) и ν (б) на граничное значение параметра q_b при указанных значениях параметров источника ионов:

$$n = 50, \sigma_x = 0.2, \sigma_s = 0.03$$

На рисунке 4.1а приведены зависимости коэффициента пропускания T от параметра q фильтра масс для трех значений параметра $q' = 0.01, 0.015$ и 0.02 при отношении частот $\nu = 1/10$. Соответственно граничные значения q_b имеют значения: $0.019, 0.205$ и 0.215 . Каждой точке на кривых $T(q)$ соответствует расчет 4000 траекторий. По мере увеличения q' величина пропускания T уменьшается в максимуме. Влияние отношения частот $\nu = \omega/\Omega$ на границу пропускания показано на рисунке 4.1б при тех же параметрах источника ионов. Уменьшение соотношения $\nu = \omega/\Omega$ приводит к увеличению полосы $[0, q_b]$ и, соответственно, диапазона удаляемых масс ионов $[m_{max}, m_b]$. При этом пропускание фильтра в области стабильности уменьшается. Заметим, что $q = 0$ математически соответствует массе иона $m_{max} = \infty$.

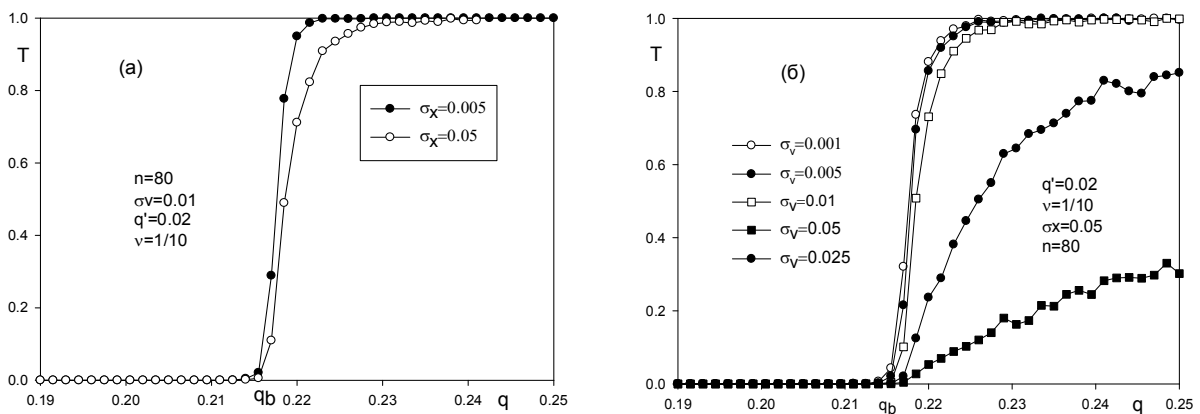


Рисунок 4.2 – Влияние на край кривой пропускания параметров источника ионов: (а) – дисперсии начальных координат и (б) – дисперсии начальных скоростей при условиях параметрического возбуждения: $q' = 0.02, \nu = 1/10$

На рисунке 4.1а приведены зависимости коэффициента пропускания T от параметра q фильтра для величин дисперсии σ_x гауссова пучка ионов при постоянной дисперсии $\sigma_v = 0.01$ ионов по поперечным скоростям и указанных параметрах возбуждения колебаний ионов. Можно видеть, что с ростом дисперсии ионов σ_x резкость края пропускания (характеризуемая величиной dT/dq) убывает с увеличением радиального размера входного пучка ионов. С увеличением радиуса пучка падает пропускание в области стабильности. На рисунке 4.2б представлены кривые $T(q)$ при постоянной дисперсии $\sigma_x = 0.05$

начальных положений и различных величинах σ_v дисперсии по начальным скоростям.

Результаты представленной работы показывают возможность создания режекторного фильтра масс для эффективного удаления тяжелых масс ионов на основе параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов. Это достигается путем использования дополнительного ВЧ напряжения низкой частоты $\nu = 1/10$ от частоты основного напряжения и малой амплитуды $V' = V(q'/qb)$. Величина граничного параметра $q_b \approx 0.2$ достигается при значениях параметров возбуждения $q' = 0.015-0.02$ и $\nu = 1/8-1/10$, когда резкость края пропускания наибольшая.

4.2 Расчет тандемного фильтра масс

Оценим параметры ВЧ генератора тандемного фильтра масс. На рисунке 4.3 показана схема питания составного анализатора, включающего режекторный фильтр масс Q1 и основной ВЧ фильтр масс Q2, работающий вблизи границы $q = 0.908$.

Выбираем длины электродов из имеющихся анализаторов Q1 и Q2: $L_1 = 15\text{см}$ и $L_2 = 15\text{см}$ (или 5см). Диаметр стержней $d = 8.000\text{мм}$. Радиус поля $r_0 = 4.000/1.126 = 3.552\text{мм}$. Находим требуемую удельную амплитуду ВЧ напряжения на квадруполе Q2

$$\frac{V_2}{M} = \frac{q_0 4\pi^2 f^2 r_0^2}{4eN_A} = \frac{0.907 \cdot 9.8696 \cdot 10^{12} \cdot 12.6167 \cdot 10^{-6}}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6.02 \cdot 10^{26}} f^2 = 1.1726 f^2 \text{ [В/а.е.м.]},$$

где $f = 2\pi/\Omega$ - частота в МГц. Для $f = 1\text{МГц}$ $V_{2\text{max}} = 1173\text{В}$ и для $f = 0.8\text{МГц}$ $V_{2\text{max}} = 1173 \cdot 0.64 = 750\text{В}$. Сепарация ионов осуществляется в квадруполе Q2. Рассчитываем требуемую удельную амплитуду ВЧ напряжения на квадруполе Q1. Для этого используем данные рисунка 4.1, где находим граничное значение $q_1 \leq 0.2$ для соотношения $\nu = \omega/\Omega = 1/10$. Напряжение $V_{1\text{max}}$ на частоте $f = 1\text{МГц}$ на квадруполе Q1 находим из соотношения

$$V_{1\text{max}} = \frac{q_1}{q_0} V_{2\text{max}} = \frac{0.2}{0.907} V_{2\text{max}} = 0.22 \cdot V_{2\text{max}} = 0.22 \cdot 1200 = 265\text{В}.$$

Напряжение $V_{2max} = 265\text{В}$ получаем на Q_1 с помощью емкостного делителя, *подстраиваемого* C_1 и C_2 (рисунок 4.3). Таким образом, на частоту 1МГц требуется только один генератор с выходной амплитудой 1200В («земля – пик»).

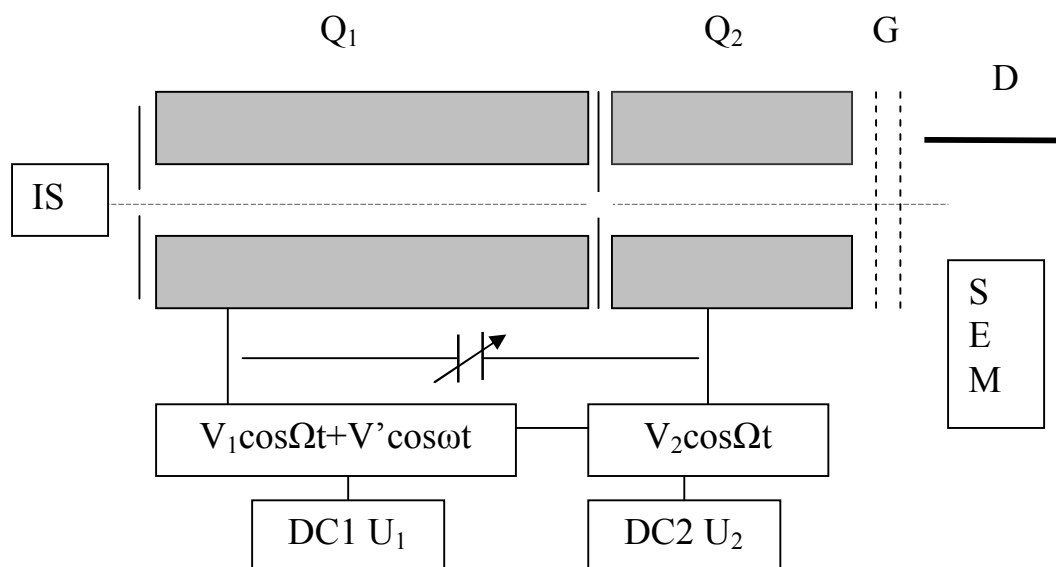


Рисунок 4.3 – Тандемный ВЧ анализатор. Квадруполь Q_1 устраняет тяжелые ионы с массами от M_1 до ∞ . Квадруполь Q_2 работает на границе $q_0 = 0.907$ ($a = 0$) и сепарация ионов осуществляется в выходном краевом поле с энергетическим сеточным фильтром G на $\Delta E = 3\text{эВ}$. D – дефлектор и конверсионный электрод, на который подается -20кВ , SEM – электронный умножитель

Выбираем параметры низкочастотного генератора с амплитудной разверткой.

Частота $f' = 0.1f = 100\text{кГц}$, амплитуда $V'_{max} = \frac{q'}{q_1} V_{2max} = \frac{0.05}{0.2} V_{2max} = 0.25 \cdot 265 = 66.3\text{В}$ для $M = 1000\text{а.е.м.}$ величина 66.3В – не жесткая, V_{1max} может быть увеличена до 100В . При сканировании по массам необходимо поддерживать только соотношение амплитуд. На электроды Q_1 подаем низкочастотное НЧ напряжение через отдельный трансформатор. Либо используем резонанс напряжений на последовательном LC контуре, где L – индуктивность резонансной катушки, C – емкость квадруполь Q_1 . Используется амплитудная развертка по

массам: все три напряжения $V_1:V_2:V' = 1200:250:100$ должны поддерживаться при линейной шкале масс. Настройка на форму пика и максимум пропускания осуществляется изменением напряжения V_2 с помощью емкостного делителя и напряжения V' с НЧ генератора. Таким образом, требуется создание ВЧ генератора с частотой 1МГц и линейно изменяющейся амплитудой от 4 до 1200В и НЧ генератора с частотой 100кГц и линейно изменяющейся амплитудой от 0.1 до 100В, причем отношение амплитуд во всем диапазоне должно составлять $1(100\text{кГц}):12(1\text{МГц}) = 1/12 \pm 0.001$.

4.3 Описание экспериментальной установки

Экспериментальная установка включает в себя масс-спектрометр с составным анализатором, вакуумную камеру, откачную систему и блоки электроники. В процессе создания прибора был решен ряд вопросов технического свойства, позволяющих повысить стабильность работы генератора радиочастотного напряжения, прикладываемого к электродам анализатора, и помехозащищенность системы регистрации данных. Схема тандемного анализатора показана на рисунке 4.4.

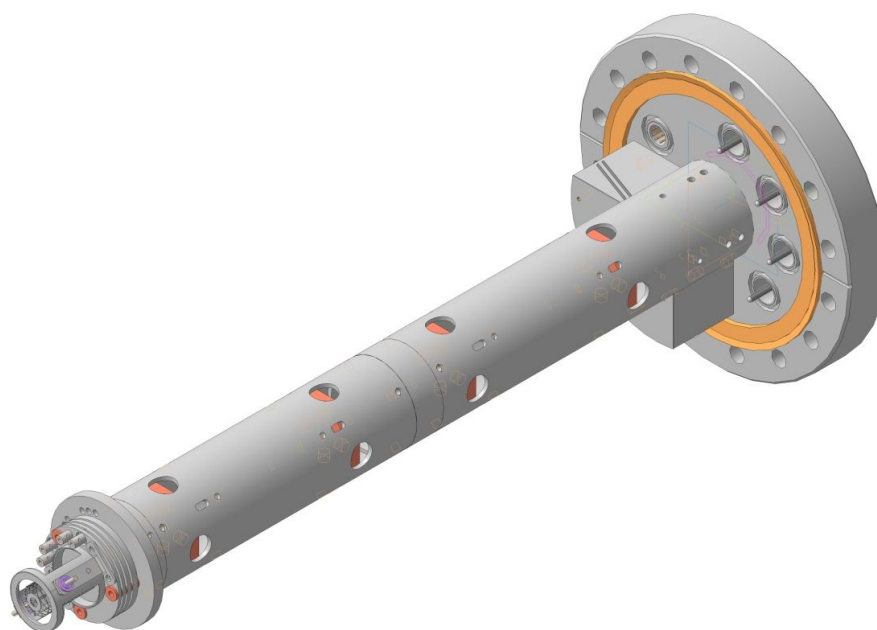


Рисунок 4.4 – Схема экспериментального макета тандемного квадрупольного фильтра масс

Тандемный анализатор содержит источник ионов с прямым электронным ударом, два одинаковых последовательно расположенных фильтра масс Q1 и Q2, промежуточную диафрагму, энергоанализатор, состоящий из двух диафрагм, покрытых сетками, вторичный электронный умножитель ВЭУ-6 (ООО ВТЦ «Баспик», г. Владикавказ). Конструктивный параметр квадруполей r/r_0 определен из результатов теоретических исследований, описанных в третьей главе диссертации, и равен 1.126. Диаметр и длина стержней – 8мм и 150мм, соответственно. Расстояние между торцами стержней соседних квадруполей равно 1мм. В случае использования диафрагмы это расстояние соблюдается между торцами стержней и близлежащей поверхностью диафрагмы.

Квадруполь Q1 используется в качестве режекторного фильтра масс и устраняет тяжелые ионы с массами от M_1 до ∞ . Квадруполь 2 работает на границе $q_0 = 0.907(a = 0)$, и сепарация ионов осуществляется в выходном краевом поле с энергетическим сеточным фильтром на $\Delta E = 3\text{эВ}$.

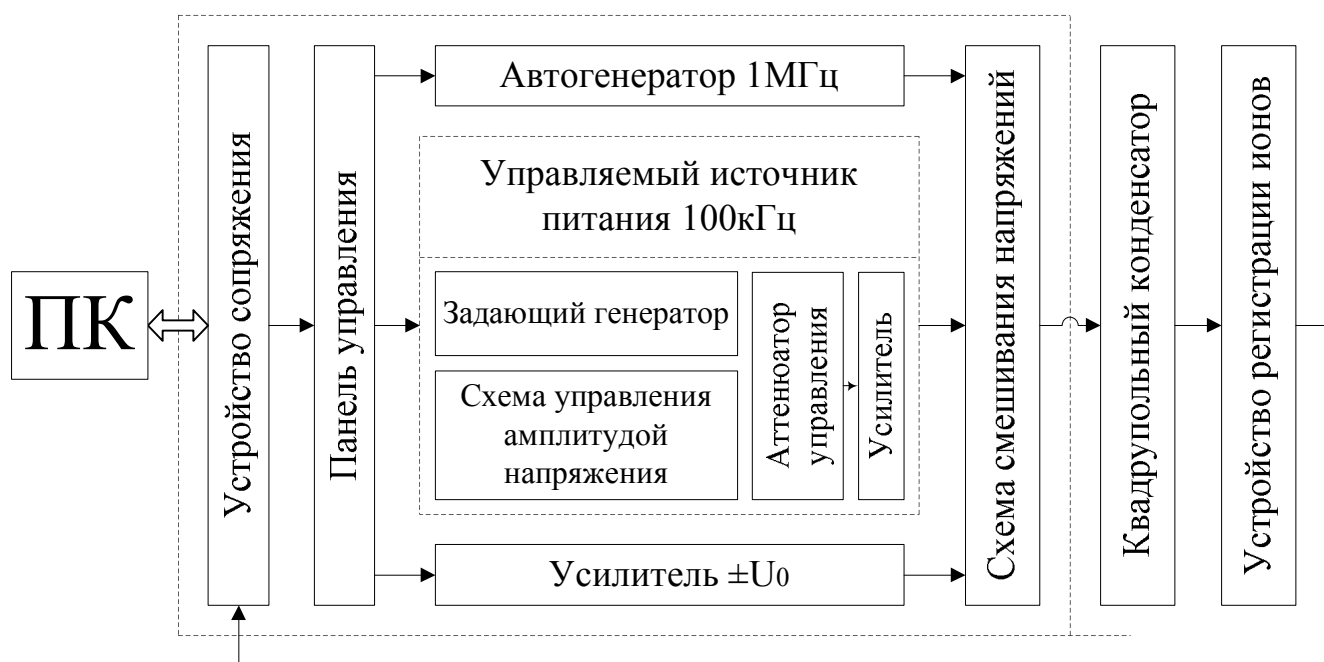


Рисунок 4.5 – Блок-схема ВЧ генератора

Принципиальная схема генератора представлена на рисунке 4.5.

Пилообразный сигнал, формирующийся на выходе одного из ЦАПов устройства сопряжения, поступает на управляющие входы автогенератора 1МГц,

источника питания 100кГц и усилителя $\pm U_0$. Далее сформированные сигналы через схему смешивания подаются на стрелки квадруполя. Таким образом осуществляется сканирование или развертка спектра.

В качестве интерфейса, обеспечивающего взаимодействие между оператором и экспериментальной установкой, использовалось устройство сопряжения (рисунок 4.6) от серийного масс-спектрометра КМС-01/250 (ООО «Шибболет», г.Рязань).

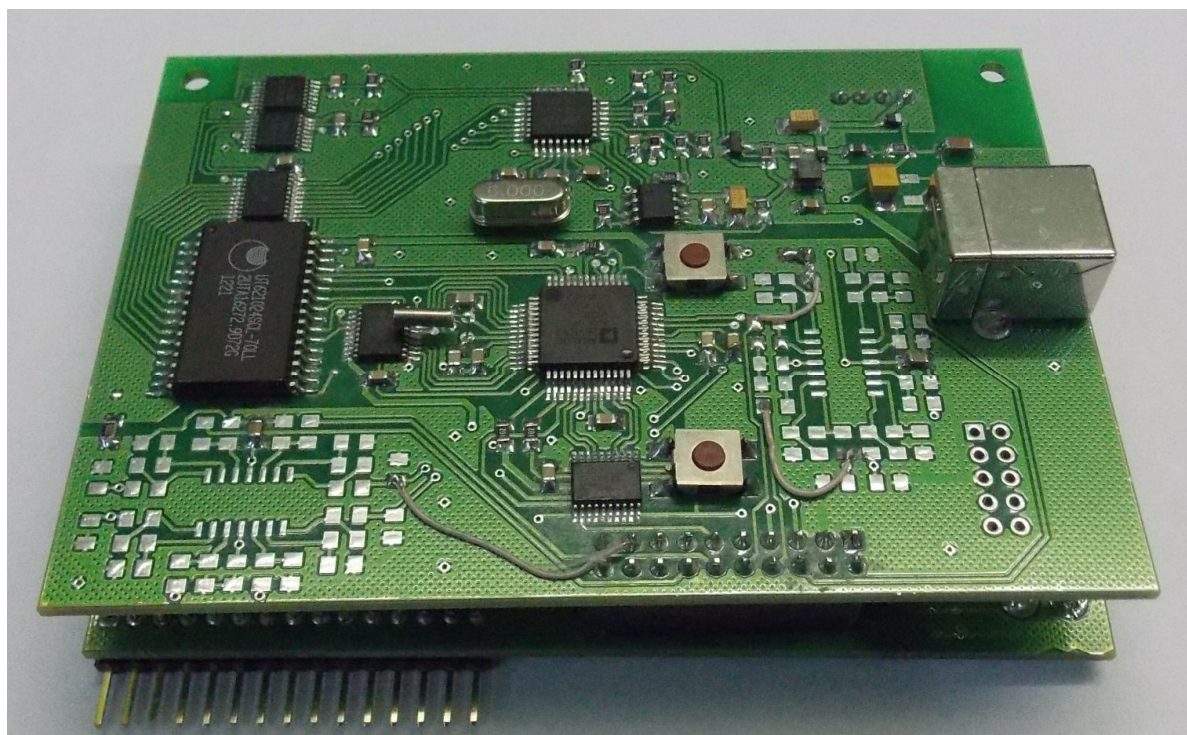


Рисунок 4.6 – Устройство сопряжения КМС

Устройство сопряжения КМС обеспечивает: формирование опорного ВЧ сигнала амплитудой 0,5В и частотой от 1 до 4 МГц; выдачу двух «пилообразных» сигналов с максимальным значением напряжения до 2,5В; счет импульсов от сигнального контакта ВЭУ. Связь с устройством обеспечивается посредством USB интерфейса. При экспериментах использовалась лишь половина возможностей устройства сопряжения, т.е. один сигнал развертки спектра и счет импульсов. Связь с интерфейсом осуществляется через программное обеспечение, разработанное в среде C++ builder 6 специально для этих целей. Окно программной оболочки представлено на рисунке 4.7.

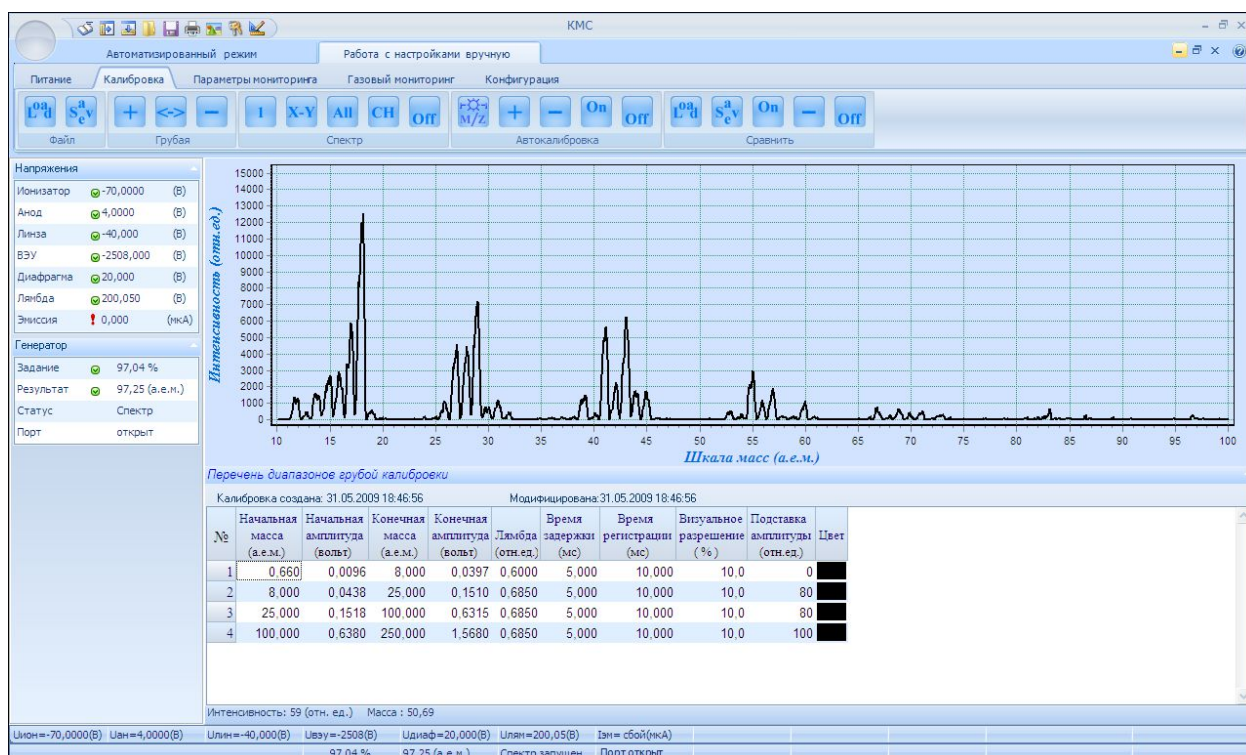


Рисунок 4.7 – Рабочее окно программы

Вакуумная система экспериментальной установки включает в себя вакуумную камеру и пост откачки. При исследовании различных режимов работы анализатора масс использовались две конструкции вакуумной камеры: цельная и двухкомпонентная. Оба варианта камеры изготовлены на предприятии ООО «Шибболет» (г. Рязань). Основным средством обеспечения вакуума является откачной пост TPS-Compact (Turbo Pumping System) фирмы Agilent Technologies, включающий в себя форвакуумный безмасляный спиральный насос IDP-3 и турбомолекулярный насос Turbo-V 301 Navigator. В данном случае скорость откачки по азоту достигает 250 л/с. При использовании двухкомпонентной вакуумной камеры в качестве дополнительного откачного поста использовалась комбинация насосов: форвакуумного Hitachi и турбомолекулярного Varian, общей производительностью 300 л/с. Контроль за «глубиной» вакуума осуществлялся при помощи вакуумметра Varian FRG-700. Поступление аналитических смесей в вакуумную камеру осуществлялось при помощи ручного натекателя.

4.4 Экспериментальное исследование тандемного фильтра масс с параметрическим резонансным возбуждением колебаний ионов

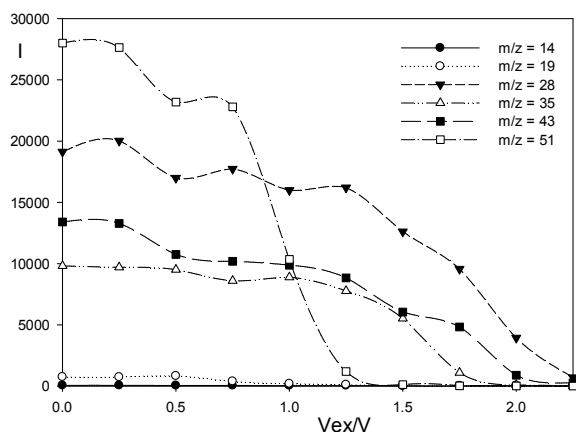
Для экспериментальной проверки работы режекторного фильтра масс Q_1 квадруполь Q_2 работал в обычном режиме сепарации вблизи вершины первой области стабильности. Для питания квадруполя использовался стандартный генератор от масс-спектрометра КМС-01/250. На квадруполь Q_1 поочередно подавался ВЧ сигнал амплитудой $V_1 = 6В$ и $V_2 = 10В$ и частотой $\Omega/2\pi = 1МГц$. Также на электроды Q_1 подавалось дополнительное напряжение $V_{ex}\cos\omega t$ с частотой $f_1 = 2\pi/\omega = 100кГц$. В эксперименте изменялась амплитуда V_{ex} , что в значительной степени влияло на изменение интенсивностей выбранных массовых пиков. Таким образом, фильтр Q_1 настраивался на удаление сначала более тяжелых масс. Результаты измерений приведены на рисунках 4.8 и 4.9.

Для экспериментальных условий рассчитано время пребывания указанных ионов в поле анализатора Q_1 , выраженное в числе n периодов ВЧ напряжения, которое представлено в таблице 4.1. U_z – осевая кинетическая энергия ионов с заданными величинами m/z .

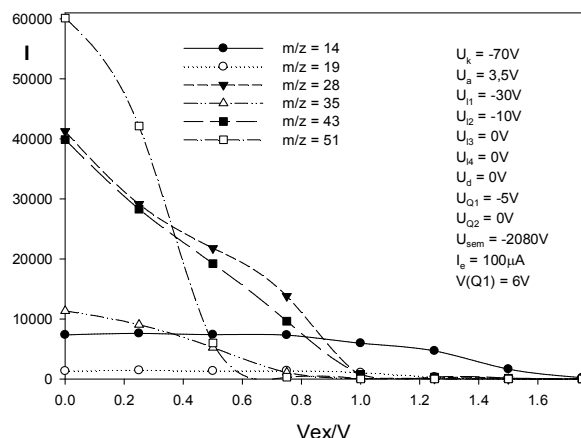
Таблица 4.1 – Значения числа периодов n пребывания ионов в квадруполе Q_1

U_z , эВ	m/z	14	19	28	35	43	51
8.5	n	33	34	47	53	59	64
3.5	n	52	61	74	82	91	99

Значения числа n периодов ВЧ поля пролета ионами режекторного фильтра Q_1 приведено в таблице 1 для указанных величин масс ионов. Из рисунка 6 следует, что граница режекции (удаления) вблизи $q \approx 0.2$ размыта вследствие конечного времени n взаимодействия ионов с ВЧ квадрупольным полем. В соответствии с данными таблицы 1 кривые $I(V/V_{ex})$ должны более резко спадать для тяжелых масс ионов. Отличие качественно отражено на экспериментальных зависимостях при сравнении рисунка 4.8 ($E_z = 8.5эВ$) и рисунка 4.9 ($E_z = 3.5эВ$).

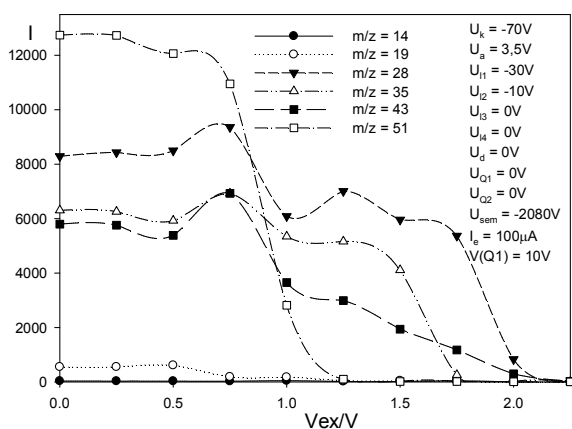


(a)

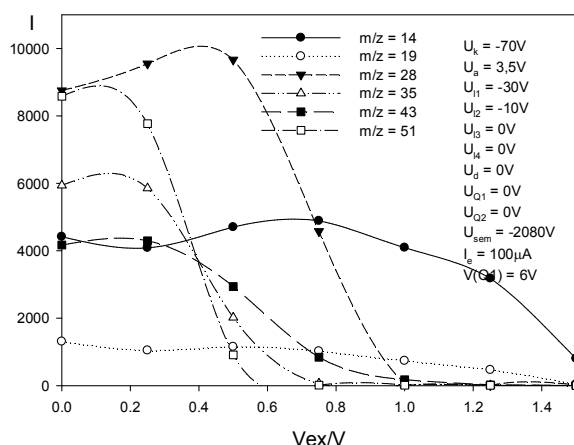


(б)

Рисунок 4.8 – Зависимости выходного сигнала I (имп./сек) от отношения напряжений V_{ex}/V для различных масс ионов m/z . (а) - $V(Q1) = 10В$, (б) - $V(Q1) = 6В$



(a)



(б)

Рисунок 4.9 – Зависимости выходного сигнала I (имп./сек) от отношения напряжений V_{ex}/V для различных масс ионов m/z . (а) - $V(Q1) = 10В$, (б) - $V(Q1) = 6В$

Эффект удаления ионов за счет действия квадрупольного параметрического резонанса находит подтверждение по последовательности удаления масс ионов (рис. 4.8-4.9). При малых соотношениях V_{ex}/V удаляются сначала в фильтре Q1 ионы больших масс. Например, видно из рисунка 4.8б и рисунка 4.9б, что при $(V_{ex}/V)_1 \approx 0.0125$ удаляются ионы массой $M_1 = 51Th$, при $(V_{ex}/V)_2 \approx 0.0175$ –

ионы с массой $M_2 = 35\text{Th}$ и при $(V_{ex}/V)_3 \approx 0.02$ при $M_3 = 28\text{Th}$. Величины V_{ex}/V определялись по экстраполяции кривых IV_{ex}/V к нулю (рисунок 4.8 и рисунок 4.9). Граница отсечки для данного типа иона сильно размыта. Исходя из определений параметров q_{ex} и q находим связь между параметрами q_{ex} и q в виде $q_{ex} = q(V_{ex}/V)$.

Таблица 4.2 – Массовые числа ионов и соответствующие параметры

M	51	35	28
V_{ex}/V (эксперимент)	0.0125	0.0175	0.02
q	0.153	0.22	0.28
q_{ex}	0.0019	0.22	0.28

Для ионов с массовыми числами $M = 51, 35$ и 28 соответствующие параметры q равны: $q_1 = 0.153$, $q_2 = 0.22$ и $q_3 = 0.28$. По формуле $q_{ex} = q(V_{ex}/V)$ находим соответствующие значения q_{ex} , используя экспериментально найденные значения отношений V_{ex}/V , $q_{ex1} = 0.0019$, $q_{ex2} = 0.0038$ и $q_{ex3} = 0.0056$.

Из определения параметров $q_{ex} = q \cdot (V_{ex}/V)$ и $q = 4eV/m\Omega^2 r_0^2$ получаем

$$\frac{q_{ex1}}{q_{ex2}} = \frac{M_2 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_1}{M_1 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_2}. \quad (4.1)$$

Экспериментально определенные величины $\left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_1$ и $\left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_2$ соответствуют ионам с массами M_1 и M_2 . Проверим соотношение (4.1).

$$\frac{q_{ex1}}{q_{ex2}} = \frac{19}{38} \cong 0.50; \quad \frac{M_2 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_1}{M_1 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_2} = \frac{35 \cdot 0.0125}{51 \cdot 0.0175} \cong 0.49; \quad (4.2)$$

$$\frac{q_{ex1}}{q_{ex3}} = \frac{19}{56} \cong 0.34; \quad \frac{M_3 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_1}{M_1 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_3} = \frac{28 \cdot 0.0125}{51 \cdot 0.02} \cong 0.34; \quad (4.3)$$

$$\frac{q_{ex2}}{q_{ex3}} = \frac{38}{56} \cong 0.68; \quad \frac{M_3 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_2}{M_2 \left(\frac{V_{ex}}{V}\right)_3} = \frac{28 \cdot 0.0175}{35 \cdot 0.02} \cong 0.7. \quad (4.4)$$

Таким образом, обнаруженная граница отсечки $\left(\frac{V_{ex}}{V}\right)$ по экспериментально определенным зависимостям рисунков 4.1 и 4.3 ($V = 10\text{В}$), подтверждает теорию параметрического резонанса вблизи малых значений $q = 0-0.2$ (формула (4.1)).

Из анализа экспериментальных данных следует, что фильтр масс Q1 действительно удаляет тяжелые ионы, то есть является режекторным фильтром тяжелых масс ионов. Однако следует заметить, что удаление квадрупольным возбуждением ионов происходит при напряжениях V_{ex} на порядок меньших ($q_{ex} \approx 0.006$) от предсказанной $q_{ex} \approx 0.06$ (рис. 4.1). Причем с увеличением массы иона требуемая амплитуда V_{ex} для удаления ионов падает. Так, для удаления ионов с массой $M_1 = 51$ амплитуда дополнительного ВЧ возбуждения с частотой 100кГц составляет 1.25В, для ионов с массой $M_2 = 35 - 1.75\text{В}$, ионов с массой $M_3 = 28 - 2.0\text{В}$. Падение амплитуды V_{ex} связано с тем, что при постоянном ВЧ напряжении с уменьшением массы иона значение параметра q возрастает. Стоит так же отметить, что в условиях эксперимента (таблица 4.1) транспортная кинетическая энергия слабо влияет на величину требуемой V_{ex} (рисунок 4.8 и рисунок 4.9).

4.5 Выводы

Экспериментально удалось установить заградительное действие префильтра Q1 и реализовать сепарацию ионов в тандемном фильтре масс. Однако было установлено, что граница отсечки сильно затянута. Причиной тому является большой разброс по начальным координатам и поперечным входным скоростям, что иллюстрируется на рисунке 4.2. Применение квадрупольного возбуждения эффективно при хорошо сфокусированном входном пучке ионов. Это означает, что необходимо использование охлаждения вводимого пучка ионов. Кроме этого, работа только в ВЧ режиме предполагает сепарацию с низкими энергиями 2-3 эВ [50-55], когда эффективность используемого источника ионов сильно падает. Работа над реализацией идеи требует продолжения.

ГЛАВА 5 ФОРМА ПИКА В ВЕРХНЕМ ОСТРОВЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПРИ АМПЛИТУДНОЙ МОДУЛЯЦИИ ВЧ НАПРЯЖЕНИЯ

5.1 Постановка задачи и метод ее решения

В данной главе исследуется форма массового пика фильтра масс, работающего в верхнем острове стабильности. Параметрическое резонансное квадрупольное возбуждение посредством амплитудной модуляции ВЧ напряжения приводит к расщеплению первой области стабильности на острова стабильности [4,23]. Наличие малых временных гармоник по сравнению с основной гармоникой ВЧ электрического поля дает дробление исходной диаграммы стабильности. На практике хорошими сепарирующими свойствами обладает верхний остров [31,32,36]. В работе [31] экспериментально показана относительно высокая разрешающая способность $R_{0.5} = 2950$ фильтра масс с цилиндрическими электродами. Электродная структура обеспечивала плохое качество поля, характеризуемое наличием смеси чётных и нечетных пространственных гармоник электрического поля. В обычном режиме сепарации ионов форма пика ионов резерпина с $m/z = 609.3$ сильно уширена и деградирована, то есть работа с таким анализатором не возможна. Для преодоления несовершенства поля использовалось квадрупольное возбуждение колебаний ионов путем использования дополнительного ВЧ возбуждения с относительной амплитудой $q' \approx 0.003$ и частотой $f = 33.333\text{кГц}$.

В работах [4,32] предполагалось неявно, что период начальной фазы влета ионов в ВЧ поле равен одному периоду T_0 рабочего ВЧ напряжения. Однако в диссертации Страшнова Ю.С. [85] показано, что периодичность параметров эллипса захвата КФМ при работе в острове стабильности составляет PT_0 , где P выражается через относительную частоту возбуждения $\nu = k/P$, где $k = 1, 2, \dots, P - 1$ и P – целое число. Это означает, что начальная фаза влета ξ_0 изменяется на интервале $[0 - PT_0]$. Кроме этого требуется учет состава пространственных гармоник, генерируемых круглыми электродами.

Как и ранее, для построения формы массового пика $T(q)$ нами используется траекторный метод [19,20] с учетом указанных выше обстоятельств. На основе численного моделирования формы пика исследовалось влияние частоты модуляции ν , времени сепарации n на разрешающую способность при фиксированном эмиттансе источника ионов

5.2 Острова стабильности

Положения верхнего острова стабильности на плоскости (a, q) параметров рассчитывались методом, изложенным в работах [4,32]. Метод основан на численном интегрировании уравнений движения ионов [4,32]:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} - [a - 2q\cos 2\xi * (1 + m\cos 2\nu\xi)]x = 0; \quad (5.1)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} + [a - 2q\cos 2\xi * (1 + m\cos 2\nu\xi)]y = 0 \quad (5.2)$$

на интервале $[0 - P\pi]$ с начальными условиями $x_0 = 0, \dot{x}_0 = 1$ и $x_0 = 1, \dot{x}_0 = 0$, а также $y_0 = 0, \dot{y}_0 = 1$ и $y_0 = 1, \dot{y}_0 = 0$. Матрица преобразования M начальных координат u_0 и скоростей \dot{u}_0 за интервал $[0 - P\pi]$ при заданных параметрах (a, q) равна

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (5.3) \text{ и } \begin{bmatrix} u \\ \dot{u} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}_{P\pi} \begin{bmatrix} u_0 \\ \dot{u}_0 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

Если след матрицы M равен $m_{11}(a, q) + m_{22}(a, q) = 2$, то точка a, q соответствует границе острова стабильности. Заметим, что матрица M не зависит от начальной фазы влета ξ_0 . Численное интегрирование уравнений (5.1) и (5.2) на интервале времени $[0 - P\pi]$ осуществлялось методом Рунге-Кутты-Нёстрема-Принса 6(7) порядка [32].

На рисунке 5.1 показаны положения верхнего острова стабильности для указанных значений относительной частоты модуляции $\nu = \omega/\Omega$ при глубине модуляции $m = 0.03$. Слева на рисунке приведена диаграмма стабильности для $\nu = 4/5$, а также линия сканирования $a = 2\lambda q$, пересекающая верхний остров. Верхний остров отделен от остальных мощными полосами нестабильности

(отмечены белым цветом), которые следуют вдоль $\beta_x = 0.8$ изолиний $\nu = 4/5$ $\beta_x = 0.8$ и $\beta_y = 0.2$ невозмущенной зоны. С увеличением частоты ν при постоянной глубине модуляции $m = 0.03$ с $\nu = 0.5$ до $\nu = 0.8$ четырёхугольник (остров) стабильности находится в пределах невозмущенной зоны, при этом две стороны следуют границам исходной зоны. При $\nu \geq 0.9$ верхний остров резко уменьшает свою площадь и выходит за рамки исходной зоны. Наша задача состояла в определении параметров острова, в котором разрешающая способность и пропускание – наибольшие при одном и том же эмиттансе источника ионов.

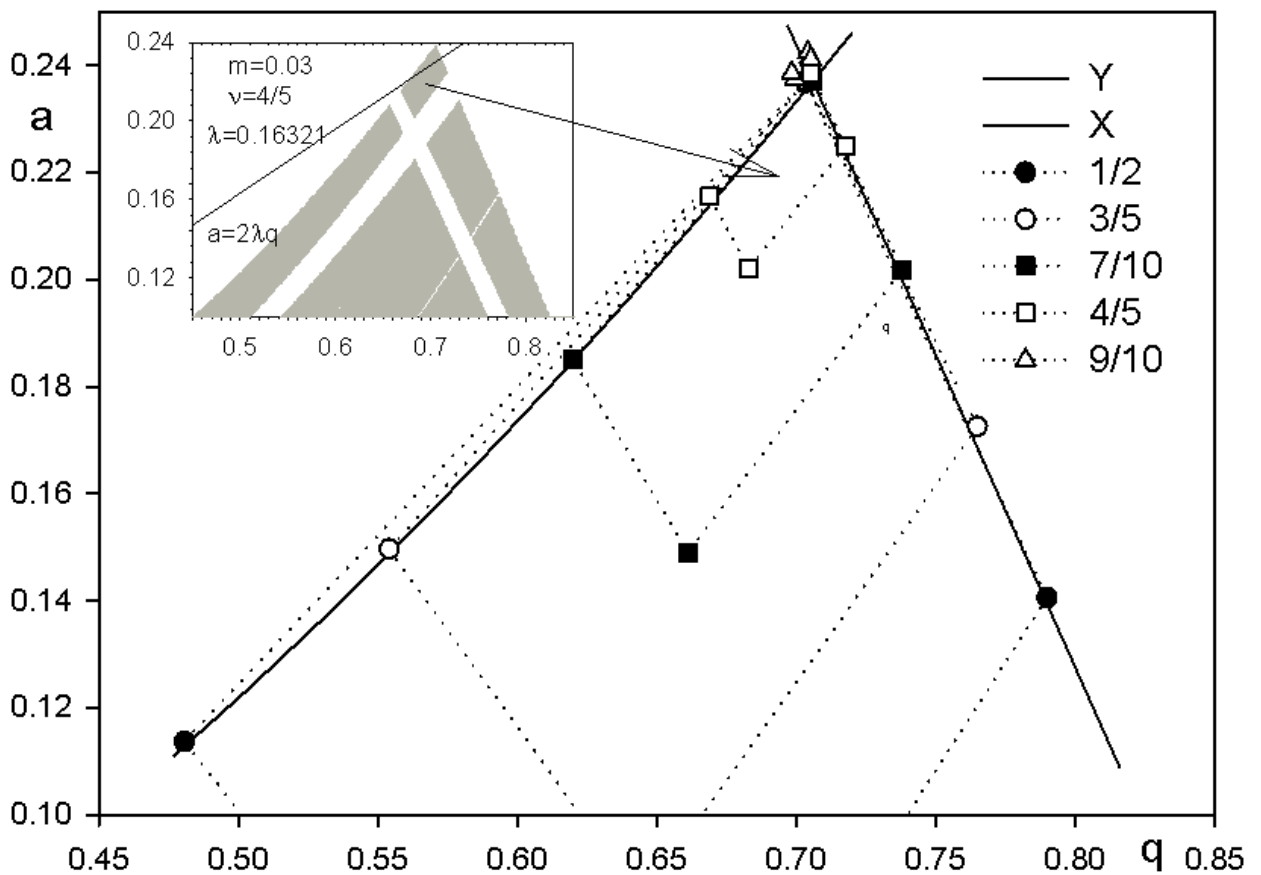


Рисунок 5.1 – Острова стабильности на плоскости a, q параметров для частот модуляции: $\nu = 1/2, 3/5, 7/10, 4/5$ и $9/10$ ($m = 0.03$)

5.3 Уравнения движения ионов

При написании уравнений движения учитывается входное краевое поле, а также наличие пространственных гармоник поля, генерируемых цилиндрическими электродами. Используется модель краевого поля,

предложенная Хантером и Макинтошем [76,77]. Состав пространственных гармоник соответствует соотношению $\gamma = \frac{r}{r_0} = 1.13$ [20]. С учетом указанного, уравнения движения ионов [45] в безразмерном виде можно написать как

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + g(\xi)f(z)Re [\sum_{N=2}^{10} NA_N (x + iy)^{N-1}] = 0; \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} + g(\xi)f(z)Re [\sum_{N=2}^{10} NA_N i(x + iy)^{N-1}] = 0; \quad (5.5)$$

$$g(\xi) = a - q \cos 2(\xi - \xi_0)[1 + m \cos(2\nu\xi + 2\alpha)]; \quad (5.6)$$

$$f(Z) = 1 - \exp(-2.13Z - 1.55Z^2); \quad (5.7)$$

$$Z = \frac{z_f}{\pi n_f} \xi; \quad (5.8)$$

$$a = \frac{8eU}{m_i \Omega^2 r_0^2}; q = \frac{4eV}{m_i \Omega^2 r_0^2}; \xi = \frac{\Omega t}{2}. \quad (5.9)$$

Здесь x и y – поперечные координаты фильтра масс, ξ – безразмерное время, $g(\xi)$ – временная функция, описывающая форму прикладываемого напряжения к электродам, $f(Z)$ – функция аксиальной координаты Z [76,77], которая моделирует нарастание потенциала во входном краевом поле, Z выражается в единицах r_0 ; $z_f = 1.5$ – аксиальная протяженность краевого входного поля; n_f – время пролета ионом краевого поля, выраженное в числе периодов ВЧ поля; ξ_0 – начальная фаза влета иона в ВЧ поле; A_N – нормированные амплитуды пространственных гармоник; e и m_i – заряд и масса иона; U и V – постоянного и амплитуда переменного напряжений, α – сдвиг фаз между ВЧ напряжением и модулирующим сигналом, m – индекс амплитудной модуляции. Как следует из уравнений (5.7) и (5.8) функция $f(Z)$ практически является функцией времени ξ . Это справедливо в том случае, когда скорость иона постоянна в краевом поле. Скорость иона приближенно постоянна, когда потенциалы оси квадруполя и входной диафрагмы одинаковы (например, заземлены) и радиус входной диафрагмы мал по сравнению с r_0 .

5.4 Контур пропускания КФМ для идеального поля

Форма массового пика описывается контуром пропускания $T(q)$, где $T = N_{tr}/N$ – доля ионов, прошедших фильтр масс при заданной величине q , где N_{tr} – число ионов, прошедших через анализатор. N – число стартовавших ионов на входной заземленной диафрагме с заданным распределением начальных координат и скоростей, а также начальных фаз влета. Эмиттанс источника ионов описывается гауссовым случайным распределением поперечных координат с дисперсией $\sigma_x = 0.015r_0$ и скоростей с дисперсией $\sigma_v = 0.0041\pi r_0 f$ ($f = 2\pi/\Omega$) [56]. Начальные фазы брались фиксированными для $\xi_0 = 0, \pi P/20, 2\pi P/20, \dots, 19\pi P/20$, где число P определяется знаменателем дроби $\nu = \omega/\Omega = k/P$. В итоге мы получаем 2000 траекторий на одну точку кривой $T(q)$. Время пролета ионов через краевую область было выбрано равным $n_f = 2$ ВЧ периодам, поскольку при такой осевой скорости $V_z = \frac{1.5r_0 2\pi}{\pi n_f \Omega} \cong \frac{1.5r_0}{\Omega}$ потери ионов минимальны [69].

На рисунке 5.2 приведены контуры пропускания КФМ в режиме работы острова стабильности в верхней вершине для трех частот амплитудной модуляции $\nu = 1/10$ (а), $\nu = 9/10$ (б) и $\nu = 1/2$ (в) для указанных величин $\lambda = U/V$. Можно видеть, что для источника ионов с указанными параметрами наибольшее пропускание при $\nu = 1/2$, когда границы исходной зоны стабильности не сильно изменяются амплитудной резонансной модуляцией. Контур $T(q)$ уширяется в основном в сторону малых значений q при изменении параметра λ вследствие того, что линия сканирования $a = 2\lambda q$ пересекает $-$ границу под значительно меньшим углом, чем x -границу острова стабильности.

На рисунке 5.3 показаны зависимости коэффициента пропускания для случая идеального поля и трех значений частот амплитудной модуляции $\nu = 1/2, 1/10$ и $9/10$. Знание параметра $\lambda = U/V$ необходимо при создании ВЧ генератора. Величины λ существенно различаются для трех частот и определяются положением островов на плоскости a, q уравнения Матье (рисунок 5.1).

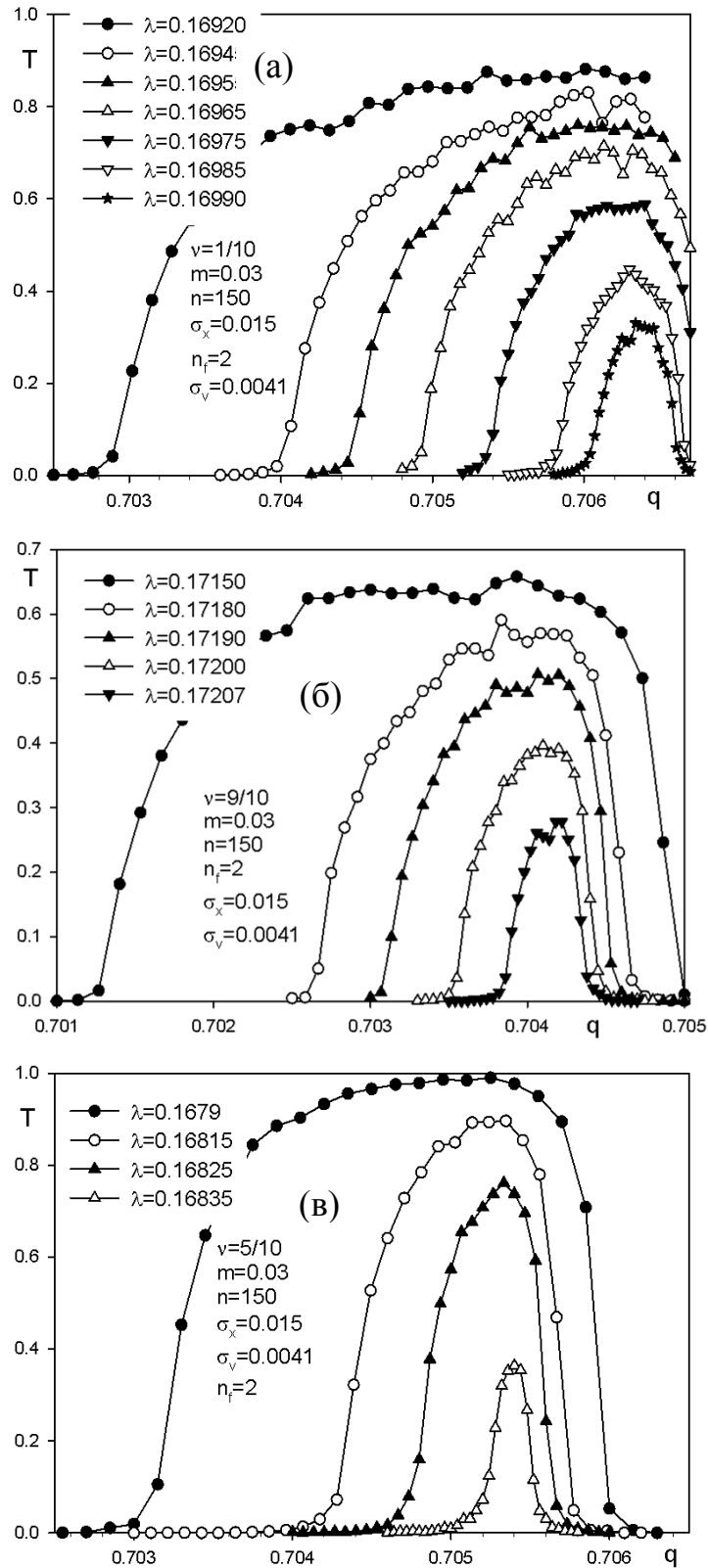


Рисунок 5.2 – Контуры пропускания для трех частот иодуляции: $\nu = 1/10$ (а), $\nu = 9/10$ (б) и $\nu = 1/2$ (в) для указанных величин λ . Параметры источника ионов: дисперсия начальных координат $\sigma_x = 0.015r_0$, дисперсия начальных скоростей $\sigma_v = 0.0041\pi f r_0$; время пролета ионами краевого поля $n_f = 2.0$ периода ВЧ поля

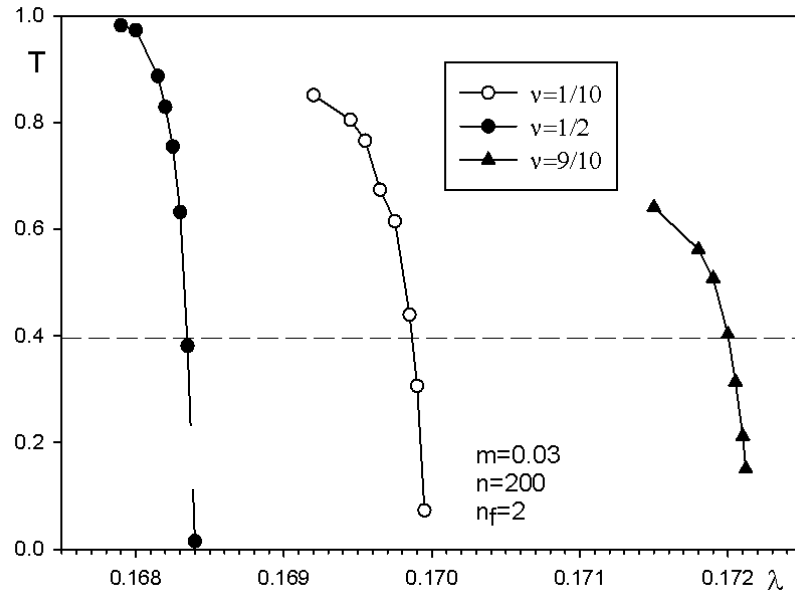


Рисунок 5.3 – Зависимости коэффициента пропускания T от параметра λ для трех значений частот $\nu = 1/2$, $1/10$ и $9/10$. $n = 150$ периодов ВЧ поля

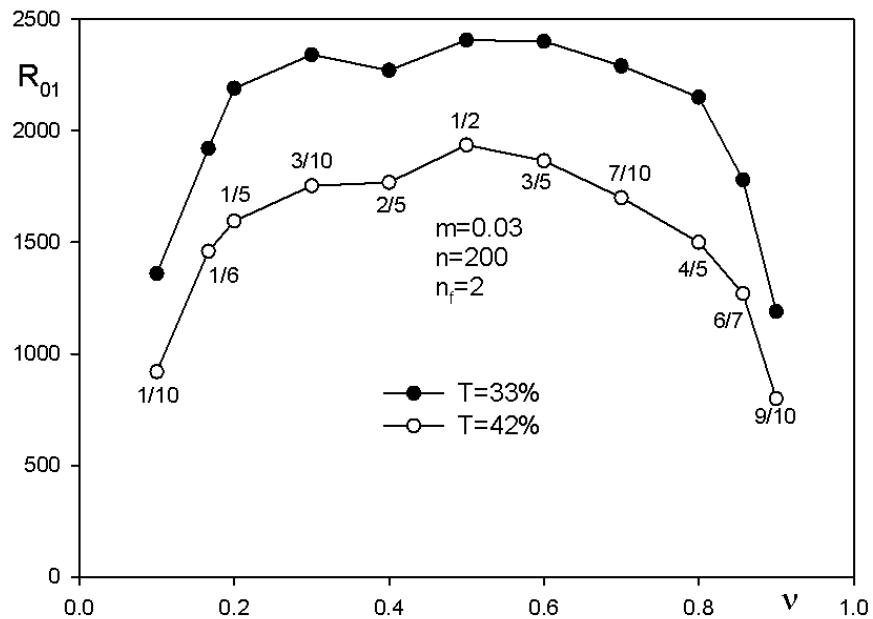


Рисунок 5.4 – Зависимости разрешающей способности $R_{0.1}$, определенной по 10% уровню пика, от частоты модуляции ν для двух значений коэффициента пропускания $T = 33\%$ и 42% при указанных условиях: $n = 200$ периодов ВЧ поля, времени $n_f = 2$ периода пребывания ионов в краевом поле, глубине модуляции $m = 0.03$

Для сравнительных целей была рассчитана разрешающая способность $R_{0.1}$, определенная по 10% уровню высоты пика, от относительной частоты модуляции ν для двух значений пропускания $T = 33\%$ и 42% . Зависимости $R_{0.1}(\nu)$ показаны на рисунке 5.4 для условий режима работы квадруполя: глубина модуляции $m = 0.03$, время сепарации $n = 200$ периодов ВЧ поля, времени пролета ионами краевого поля $n_f = 2$ периода. Видно, что с увеличением разрешающей способности пропускание анализатора падает. Это общее свойство всех масс анализаторов. Здесь обнаруживается новое обстоятельство, что при частотах модуляции $\nu \approx 0.5$ достигается максимум разрешающей способности $R_{0.1} \cong 2400$ при коэффициенте пропускания $T = 33\%$ при оптимальном времени пролета ионами краевого поля за $n_f = 2$ периода. Для $\nu \approx 0.5$ исходные границы (рисунок 5.1) не сильно изменяются при данной глубине модуляции $m = 0.03$ по сравнению, когда $\nu = 1/10$ и $\nu = 9/10$.

Влияние времени пролета n , выраженного в ВЧ периодах поля, на форму массового пика для различных частот модуляции иллюстрируется на рисунке 5.5а и рисунке 5.6б. На рисунке 5.5а для сравнения показаны массовые пики при работе в верхней вершине четырехугольников стабильности и модуляции ВЧ напряжения частотами $\nu = 9/10$, $\nu = 1/2$ и $\nu = 1/10$. Путем подбора параметра $\lambda = U/V$ контуры пропускания $T(q)$ рассчитывались так, чтобы высота пиков составляла приблизительно 40%. Это важное условие для сравнения разрешающей способности при работе в различных островах стабильности. Положения пиков по оси q смещены относительно $q = 0.7060$ исходной зоны стабильности.

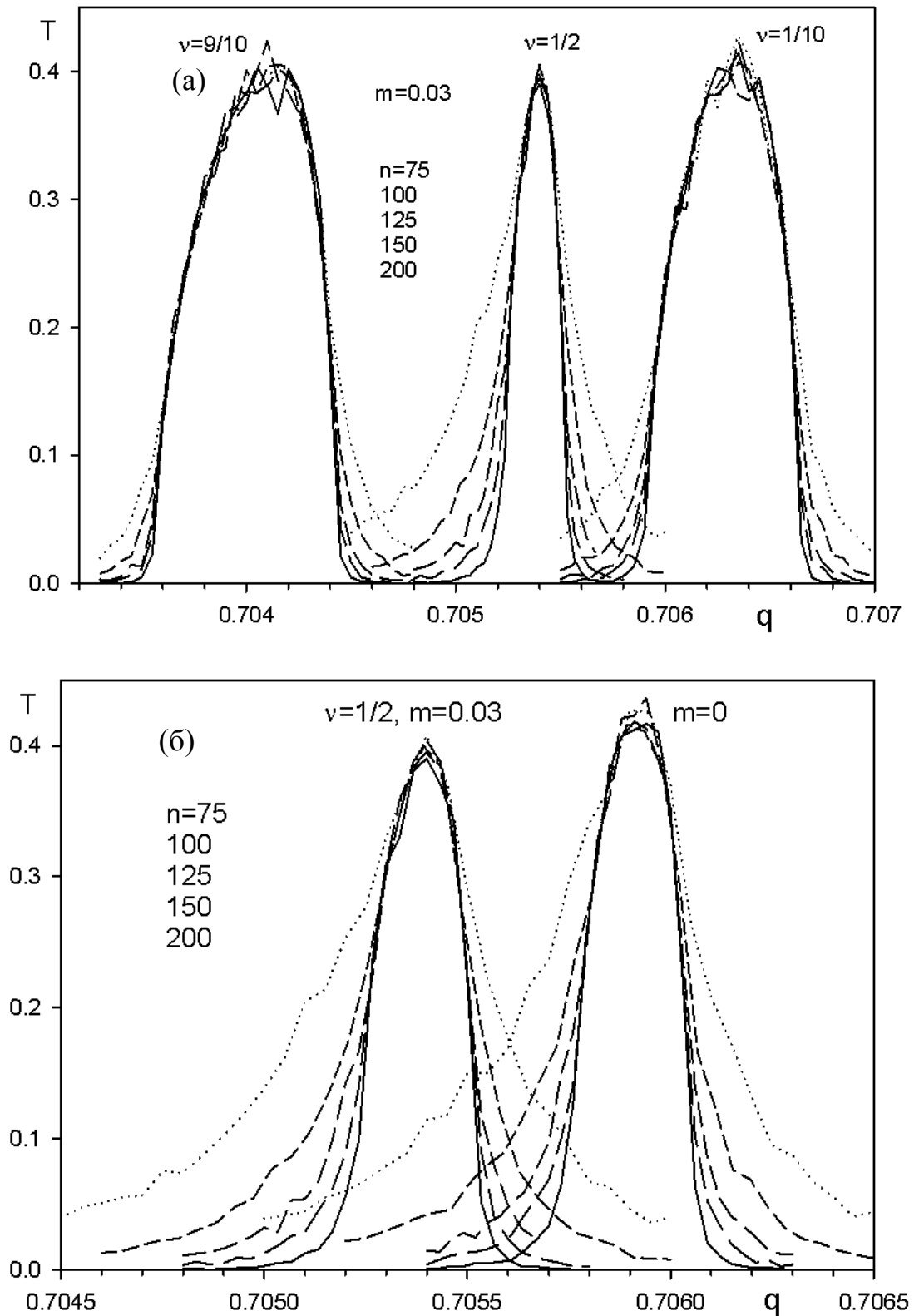


Рисунок 5.5 – Влияние времени сортировки n на форму пика в режиме работы островов: (а) $\nu = 1/10$, $\nu = 9/10$ и $\nu = 1/2$; (б) $\nu = 1/2$ и обычный режим сепарации ионов ($m = 0$). Время сортировки ионов $n = 75, 100, 125, 150$ и 200 ВЧ периодов

Видно, что при заданной величине пропускания $T = 40\%$ разрешающая способность $R_{0.5}$ приблизительно в три раза больше для частоты модуляции $\nu = 1/2$. Уменьшение времени сепарации n приводит к уширению контура пропускания $T(q)$, что обусловлено размыванием границ островов стабильности. Математические границы соответствуют условию $n = \infty$. В данных условиях уже при $n \geq 200$ практически не изменяется контур пропускания и не уменьшается разрешающая способность. Наиболее сильно хвосты контура проявляются для случая $\nu = 1/2$ относительно контуров $\nu = 1/10$, $\nu = 9/10$.

На рисунке 5.5б представлены контуры пропускания $T(q)$ для двух режимов сепарации: с модуляцией ВЧ напряжения ($m = 0.03$) и без модуляции ($m = 0$, обычный режим). При одном и том же источнике ионов и коэффициенте пропускания (приблизительно 40%) ширина контура при модуляции несколько уже, чем в случае работы невозмущенной зоны стабильности. Влияние времени сортировки ионов на уширение пика приблизительно одинаково.

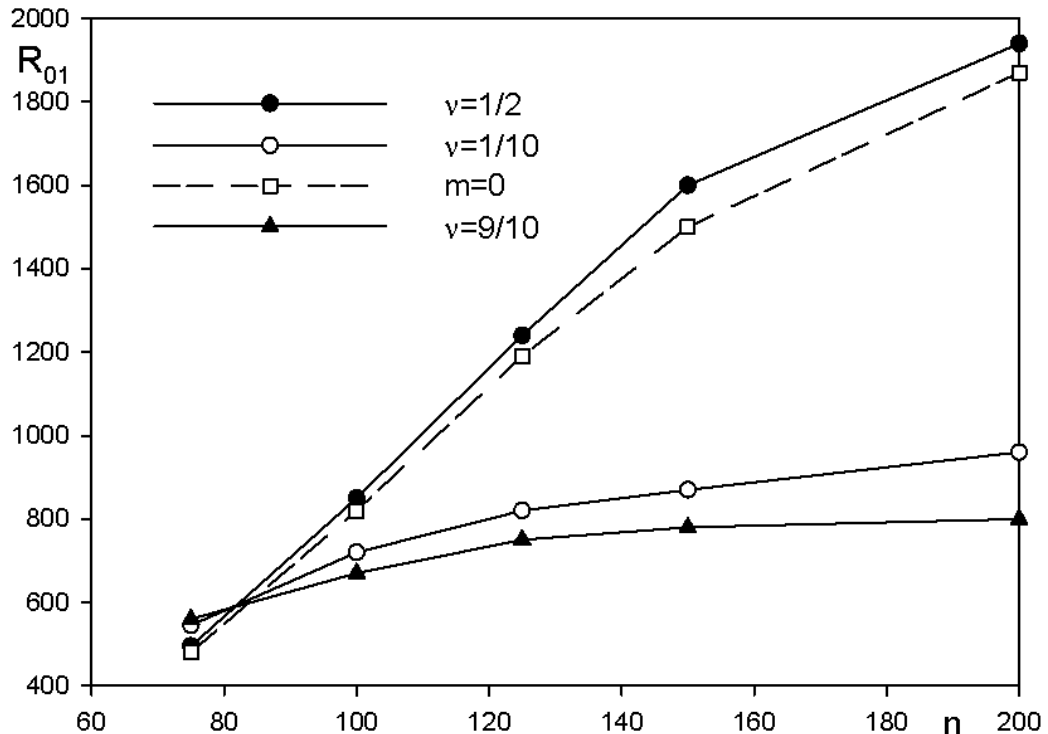


Рисунок 5.6 – Зависимость разрешающей способности $R_{0.1}$ от числа периодов n сортировки ионов для трех режимов работы: $\nu = 1/2$, $\nu = 1/10$, $\nu = 9/10$ и $m = 0$.

Коэффициент пропускания $T = 40\%$, $n_f = 2.0$ периода ВЧ поля ($T = 2\pi/\Omega$)

На рисунке 5.6 приведены зависимости разрешающей способности $R_{0,1}$ от времени n сортировки ионов при одном и том же эмиттансе источника ионов и постоянном коэффициенте пропускания $T \cong 40\%$. Разрешающая способность быстро выходит на насыщение при частотах модуляции $\nu = 1/10$ и $\nu = 9/10$, когда с изменением n разрешение меняется слабо. Рост разрешающей способности с увеличением n значителен для $\nu = 1/2$ и $m = 0$ (обычный) режим. При этом эффект значительней при работе в верхней вершине острова стабильности ($\nu = 1/2$) по сравнению обычным режимом работы квадрупольного фильтра масс.

Стоит отметить, что экспериментально определенная зависимость $R(n)$ [79] отличается от приведенной выше зависимости (рисунок 5.6). При измерениях транспортная энергия фиксируется для выбранной массы иона. Затем ионная оптика настраивается на максимум пропускания. Далее предельное разрешение достигается путем изменения наклона линии сканирования $a = 2\lambda q$. В результате пропускание уменьшается. На следующем шаге изменяется энергия ионов и следовательно время пролета анализатора путем изменения ускоряющей разности потенциалов. Затем процедура измерений повторяется. В результате получаем зависимость предельной разрешающей способности от времени сепарации n . Таким образом в таких экспериментах не фиксируется эмиттанс источника ионов, а также коэффициент пропускания фильтра масс. Поддерживать пропускание постоянным представляет трудную экспериментальную задачу.

5.5 Форма пика фильтра масс с круглыми электродами

Использование круглых (цилиндрических) электродов вместо электродов с гиперболическим профилем приводит к потере разрешающей способности [1,2]. Причиной этого является резонансное возбуждение колебаний ионов в присутствии пространственных гармоник, создаваемых круглыми электродами. Геометрия квадрупольного анализатора масс характеризуется параметром $\gamma = r/r_0$. При моделировании массового пика было взято $\gamma = 1.13$.

Результаты численного моделирования для фильтра масс показаны на рисунке 5.7.

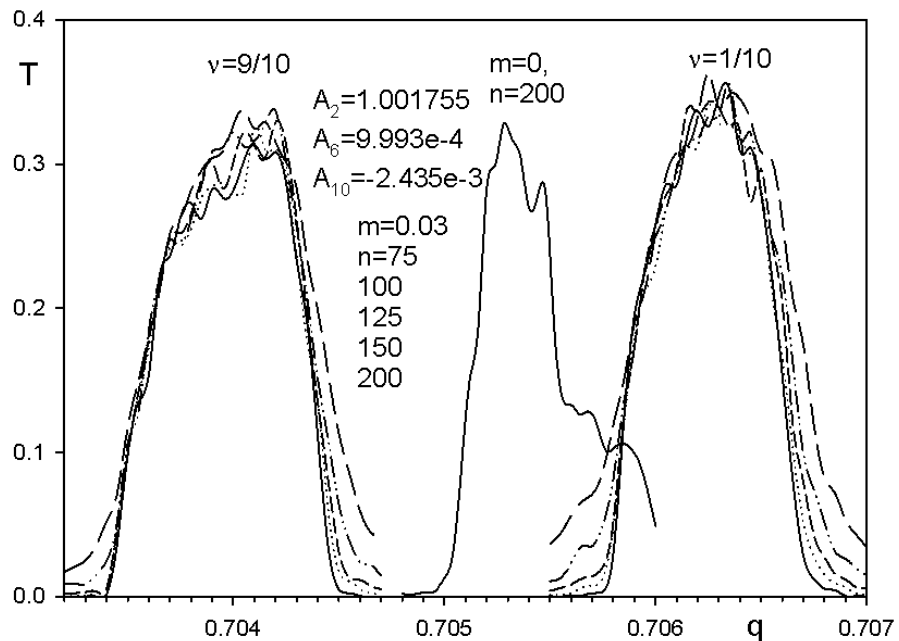


Рисунок 5.7 – Контуры пропускания (массовые пики) фильтра масс с круглыми электродами для трех режимов работы: модуляция ВЧ напряжениями с частотами $\nu = 1/10$, $\nu = 9/10$ и обычный режим ($m = 0$)

Можно видеть, что при наличии низкочастотной ($\nu = 1/10$) модуляции и высокочастотной ($\nu = 9/10$) амплитудной модуляции уширение пика незначительно при относительно больших изменениях времени сепарации n от 75 до 200 периодов ВЧ поля. Применение круглых электродов и при сохранении того же уровня пропускания приводит к сильному искажению формы пика и потере разрешения, что и оправдывает использование островов стабильности для практических применений [32,36,66,78].

Эффект подавления «хвостов» массовых пиков при использовании круглых стержней и амплитудной модуляции, когда $\nu = \beta$ близка к границе стабильности, можно объяснить совпадением условием параметрического резонанса на мультипольных пространственных гармониках электрического поля.

5.6 Выводы

В сравнении с обычным режимом сепарации при идеальном гиперболическом распределении потенциала применение амплитудной модуляции ($\nu = 1/2$) дает слабое увеличение разрешающей способности при одном и том же значении пропускания фильтра масс. Использование амплитудной модуляции с малым индексом $m = 0.03$ и частотами $\nu = 1/10$ и $\nu = 9/10$ позволяет эффективно подавлять «хвосты» пиков и устранять искажения формы массового пика, вызванные применением цилиндрических электродов. Кроме этого, достигать относительно высокой разрешающей способности ($R_{0.1} = 1000$) при малом времени $n \cong 100$ периодов сортировки ионов.

На основании результатов главы V формулируем четвертое научное положение:

В случае идеального квадрупольного поля амплитудная модуляция на частоте $\omega = \Omega/2$ дает незначительное увеличение разрешающей способности с $R_{0.5} = 1500$ до $R_{0.5} = 1600$ при одном и том же коэффициенте пропускания (40%) и одном и том же времени сортировки $n = 150$, а также при одних и тех же условиях ввода ионов в анализатор. Использование амплитудной модуляции с малым индексом $m = 0.03$ и частотами $\omega = \Omega/10$ и $\omega = 9\Omega/10$ позволяет эффективно подавлять «хвосты» пиков и устранять искажения формы массового пика, вызванные применением цилиндрических электродов.

Заключение

Детальное исследование процесса квадрупольного параметрического возбуждения колебаний ионов в линейной ионной ловушке обнаружило:

- масс-селективность процесса резонансного возбуждения колебаний ионов, характеризуемая разрешающей способностью, не зависит от резонансной частоты при заданном значении q и метода возбуждения: дополнительным ВЧ напряжением, амплитудной или частотной модуляцией ВЧ напряжения;
- разрешающая способность $R = M/\Delta M$ при любом значении q пропорциональна времени возбуждения n и определяется дисперсией $d\beta/dq$, которая представляет резко растущую функцию аргумента q при $q \rightarrow 0.9080$;
- требуемая глубина амплитудной модуляции m_a , при которой обеспечивается возбуждение 90% ионов заданной массы, обратно пропорциональна времени возбуждения n , то есть $m_a \sim 1/n$, при этом с ростом параметра q величина m_a убывает;
- требуемая амплитуда q_{ex} или глубина модуляции m_a линейно возрастает с увеличением давления p буферного газа. Наличие буферного газа приводит к уменьшению разрешающей способности;
- предложен способ масс-сепарации ионов в пролетном периодическом режиме, когда используется только ВЧ напряжение с амплитудной модуляцией.

Установлено, что независимо от способа параметрического резонансного квадрупольного возбуждения путем амплитудной или частотной модуляции, а также использования дополнительного ВЧ напряжения, оптимальное соотношение $r/r_0 = 1.12 - 1.13$, когда форма пика симметрична и проявление «хвостов» пиков относительно мала. Наличие малых контролируемых гексапольных и октупольных гармоник электрического поля не приводит к увеличению разрешающей способности.

Экспериментальное исследование тандемного фильтра масс показало, что граница режекторного фильтра масс Q1 размыта. Для обеспечения работоспособности тандемного фильтра масс необходимо предварительное охлаждение ионов.

Исследование режима сепарации в острове стабильности, инициированном амплитудной модуляцией ВЧ напряжения, показало, что в сравнении с обычным режимом сепарации при идеальном гиперболическом распределении потенциала ($\nu = 1/2$), дает слабое увеличение разрешающей способности при одном и том же значении пропускания фильтра масс. Использование амплитудной модуляции с малым индексом $m = 0.03$ и частотами $\nu = 1/10$ и $\nu = 9/10$ позволяет эффективно подавлять «хвосты» пиков и устранять искажения формы массового пика, вызванные применением цилиндрических электродов. Кроме этого, достигать относительно высокой разрешающей способности ($R_{0.1} = 1000$) при малом времени $n \cong 100$ периодов сортировки ионов.

Полученные научные данные будут использованы при создании линейной ионной ловушки в качестве масс-селективного детектора газового хроматографа или спектрометра ионной подвижности на предприятии «Шибболет». Режим работы в верхнем острове стабильности, характеризуемый высокой изотопической чувствительностью, найдет применение при создании вторичного ионного масс-спектрометра для элементного анализа полупроводниковых структур.

Наиболее перспективным является исследование острова стабильности, формируемого в результате использования дипольного возбуждения.

Автор выражает благодарность директору ООО «Шибболет» (г. Рязань) Евгению Яковлевичу Черняку за материальное обеспечение и за обучение технике эксперимента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Dawson P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications* // American Institute of Physics, Woodbury (NY) — 1995. — P. 13-15.
2. March R.E.; Todd J.F.J. *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*. Second edition. // A. John Wiley & Sons, Inc. — 2005. — P. 81.
3. McLachlan N. W. *Theory and Application of Mathieu Functions* // Clarendon Press: Oxford — 1947. — P. 1–402.
4. Konenkov N.V.; Sudakov M.U.; Douglas D.J. *Matrixs Methods for the Stability Diagrams in Quadrupole MassSpectrometry* // *Int. J. Mass Spectrom.* — 2001. — Vol. 13. — P. 597–613.
5. Hager J.W. *A new linear ion trap mass spectrometer*. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2002. — Vol. 16. — P. 512-526.
6. Schwartz J.C.; Senko M.W.; Syka J.P. *A Two-Dimensional Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer*. // *J.Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2002. — Vol. 13. — P. 659-669.
7. Fischer. E. *Die dreidimensionale stabilisierung von ladungsträgern in einem vierpolfeld*. // *Zeitschrift fur Physik.* — 1959. — P. 1-26.
8. Goeringer D.E.; Whitten W.B.; Ramsey J.M.; McLuckey, S.A.; Glish, G.L. *Theory of High-Resolution Mass Spectrometry Achieved via Resonance Ejection in the Quadrupole IonTrap*. // *Anal. Chem.* — 1992. — Vol. 64. — P. 1434–1439.
9. Xu W.; Song Q.; Smith S.A.; Chappell W.J.; Ouyang Z. *Ion Trap Mass Analysis at High Pressure: A Theoretical View*. // *J Am Soc Mass Spectrom.* — 2009. — Vol. 20. — P. 2144–2153.
10. Makarov A. A. *Resonance Ejection from the Paul Trap: A Theoretical Treatment Incorporating a Weak Octopole Field*. // *Anal. Chem.* — 1996. — Vol. 68. — P. 4257–4263.
11. Whitten, W.B.; Reilly, P.T.; Ramsey, J.M. *High-pressure ion trap mass spectrometry*. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2004. — Vol. 18. — P. 1749–1752.
12. Collings B.A.; Stott W.R.; Londry F.A. *Resonant Excitation in a Low-Pressure Linear Ion Trap*. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2003. — Vol. 14. — P. 622–634.

13. Arnold N.S.; Hars G.; Meuzelaar H.L.C. Extended theoretical considerations for mass resolution in the resonance ejection mode of quadrupole ion trap mass spectrometry. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 1994. — Vol. 5. — P. 676–688.
14. Dehmelt H.G. Radiofrequency spectroscopy of stored ions // *Advances Atom. Mol. Phys.* — 1967. — Vol. 3. — P. 53–72.
15. Douglas D.J.; Berdnikov A.S.; Konenkov N.V. The effective potential for ion motion in a radio frequency quadrupole field revisited. // *Int. J. Mass Spectrom.* — 2014. — Vol. 20. — (August, in print).
16. March R.E. Ion trap mass spectrometry. // *Int J. of Mass Spectrom. and Ion Process.* — 1992. — 118/119. — P. 71–135.
17. Schwartz J.C.; Syka J.E.P.; Jardine I. High resolution on a quadrupole ion trap mass spectrometer. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 1991. — Vol. 2. — P. 198–210.
18. Remes P.M.; Syka J.E.P.; Kovtoun V.V.; Schwartz J.C. Insight into the resonance ejection process during mass analysis through simulations for improved linear quadrupole ion trap mass spectrometer performance. // *Int. J. of Mass Spectrom.* 2014. — Vol. 370. — P. 44–57.
19. Douglas D.J.; Konenkov N.V. Mass selectivity of dipolar resonant excitation in a linear quadrupole ion trap. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2014. — Vol. 28. — P. 430–438.
20. Douglas D.J.; Konenkov N.V. Mass resolution of linear quadrupole ion traps with round rods. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2014. — Vol. 28. — P. 2252–2258.
21. Devant G. Patent FR 2,620, 568. — 1989.
22. Kozo M. US Patent 5,227,629. 1— 993.
23. Kozo M.J. Development of Quadrupole Mass Spectrometers and Ion Optical Devices. // *Mass Spectrom. Soc. Jpn.* — 2009. — Vol. 57. № 1. — P. 23–29.
24. Alfred R.L., Londry F.A., March R.E. Part IV. Theory of Quadrupolar Excitation. // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1993. Vol. 124. P. 171–185.
25. Sudakov M.Yu.; Konenkov N.V.; Douglas D.J.; Glebova T. Excitation Frequencies of Ions Confined in a Quadrupole Field with Ouadrupole Excitation // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2000. — Vol. 11. — P. 11–18.

26. Физический энциклопедический словарь/ под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия. 1983. С. 520.
27. Collings B. A.; Douglas D. J. Observation of Higher Order Quadrupole Excitation Frequencies in a Linear Ion Trap. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2000. — Vol. 11. P. 1016–1022.
28. Zhao X.; Ryjkov V. L.; Schuessler H. A. Parametric excitations of trapped ions in a linear rf ion trap. // *Physical Review A.* — 2002. — Vol. 66. 063414. — P. 1–7.
29. Konenkov N.V.; Cousins L.M.; Baranov V.I.; Sudakov M.Yu. Quadrupole Mass Filter Operation with Auxiliary Quadrupole Excitation: Theory and Experiment // *Int. J. Mass Spectrom.* — 2001. — Vol. 208. — P. 17–27.
30. Gershman D.J.; Block B.P.; Rubin M.; Benna M.; Mahaffy P.R.; Zurbuchen T.H. Comparing the performance of hyperbolic and circular rod quadrupole mass spectrometers with applied higher order auxiliary excitation. // *Int. J. of Mass Spectrom.* — 2012. — Vol. 319–320. — P. 17–24.
31. Zhao X.-Z.; Xiao Z.; Douglas D.J. Overcoming Field Imperfections of Quadrupole Mass Filters with Mass Analysis in Islands of Stability. // *Anal. Chem.* — 2009. — Vol. 81. — P. 5806–5811.
32. Konenkov N.V.; Korolkov A.N.; Machmudov M.M. Upper Stability Island of the Quadrupole Mass Filter with Amplitude Modulation of the Applied Voltages. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2005. — Vol. 16. — P. 379–387.
33. Luo C.; Jiang D.; Ding C.-F.; Konenkov N.V. Mass Peak Shape Improvement of a Quadrupole Mass Filter when Operating with a Rectangular Wave Power Supply. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2009. — Vol. 23, no. 17. — P. 2793–2801.
34. Luo C.; Jiang D.; Ding C.-F. Tandem RF-only quadrupole mass filter with quadrupolar excitation. // *International Journal of Mass Spectrometry.* — 2009. — Vol. 286, iss. 2-3. — P. 89–94.
35. Gerlich D. Inhomogeneous RF Fields: a Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions. // *Adv. In Chem. Phys. Series*, vol. LXXXII, ISBN 0-471-53258-4 CD, John Wiley & Sons Inc., — 1992. Vol. . — P. 1–176.

36. Konenkov N.V.; Londry F.; Ding C.-F.; Douglas D. J. Linear Quadrupoles with Added Hexapole Fields. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2006. — Vol. 17. — P. 1063–1073.
37. Zhao X.; Granot O.; Douglas D.J. Quadrupole excitation of ions in linear quadrupole ion traps with added octopole fields. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2008. — Vol. 19. — P. 510–519.
38. Moradian A.; Douglas D.J. Mass Selective Axial Ion Ejection from Linear Quadrupoles with Added Octopole Fields. // *J Am Soc Mass Spectrom.* — 2008. — Vol. 19. — P. 270–280.
39. Douglas D.J., Polyakov A.S.; Konenkov N.V. Quadrupolar ion excitation for radiofrequency-only mass filter operation. // *Eur. J. Mass Spectrom.* — 2014. — Vol. 20. — P. 207–214.
40. Migulin V.V.; Medvedev V.I.; Mustel E.P.; Paryigin V.N. Base of theory oscillations // *Nauka.* — Moscow, 1978.
41. Abramowitz M.; Stegun I. A. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables // *National Bureau of Standards Applied Mathematics.* — Washington, 1964.
42. Londry F.A.; Hager J.W. Mass selective axial ion ejection from a linear quadrupole ion trap. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2003. — Vol. 14. — P. 1130.
43. Поляков А.С.; Серегин К.Е.; Коненков Н.В. Влияние на форму массового пика давления буферного газа в линейной ионной ловушке при амплитудной модуляции ВЧ напряжения. // *Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании»*, Рязань. — 2014. — С. 7–9.
44. Поляков А.С.; Бобровский К.И.; Коненков Н.В. Квадрупольное возбуждение в ионной ловушке с помощью дополнительного вч напряжения при наличии буферного газа. // *Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании»*, Рязань. — 2014. — С. 4–6.
45. Поляков А.С.; Корольков А.Н.; Коненков Н.В. Форма контура при квадрупольном возбуждении колебаний ионов в линейной ионной ловушке. //

- Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании», Рязань. — 2014. — С. 10–12.
46. Michaud A.L.; Frank A.J.; Ding C.; Zhao X.; Douglas D.J. Ion excitation in a linear quadrupole ion trap with an added octopole field. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2005. — Vol. 16. — P. 835.
47. Brinkmann U. A modified quadrupole mass filter for the separation of ions of higher masses with high transmission // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* — 1972. — Vol. 9, Issue 2. — P. 161–166.
48. Holme A.E.; Sayyid S.; Leck J.H. A detailed study of the quadrupole mass filter operating with no d.c. component of the rods // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* — 1978. — Vol. 26, Issue 2. — P. 191–204.
49. Yang J.; Leck J.H. Operation of the quadrupole mass-spectrometer in the ac mode // *Vacuum.* — 1982. — Vol. 32, Issues 10–11. — P. 691–694
50. Dawson P.H. Performance characteristics of an rf-only quadrupole // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* — 1985. — Vol. 67, Issue 3. — P. 267–276.
51. Dawson, P.H. Quadrupole mass filters using modulated voltages // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* — 1986. — Vol. 70, Issue 2. — P. 237–241.
52. Dawson P.H. Quadrupole mass filters using modulated voltages // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* — 1985. — Vol. 67, Issue 3. — P. 267–276
53. Ross D.N.; Leck J.H. A novel quadrupole mass spectrometer operating with no dc voltage component on the rods // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* — 1983. — Vol. 49, Issue 1. — P. 1–9.
54. Hager J.W. Performance Optimization and Fringing Field Modifications of a 24-mm Long RF-only Quadrupole Mass Spectrometer // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 1999. — Vol. 13. — P. 740–748.
55. Поляков А.С.; Коненков Н.В.; Бердников А.С. Форма массового пика линейной ионной ловушки с цилиндрическими электродами при квадрупольном резонансном возбуждении колебаний ионов. // *Научное приборостроение.* — 2014. — Том 24, № 3. — С. 49–61.

56. Dayton I.E.; Shoemaker F.C.; Mozley R.F. The measurement of two-dimensional fields. Part II: Study of a quadrupole magnet. // *Rev. Sci. Instr.* — 1952. — Vol. 25. — P. 485.
57. Denison D.R. Operating parameters of a quadrupole in a grounded cylindrical housing // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1971. — Vol. 8. — P. 266.
58. Lee-Whiting G.E.; Yamazaki L. Semi-analytical calculations for circular quadrupoles. // *Nucl. Instrum. Methods.* — 1971. — Vol. 94. — P. 319.
59. Reuben A.J.; Radchik A.V.; Smith G.B.; Vagov A.V. Exact fields in in multi-electrode ion optics. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 1994. — Vol. 8. — P. 939.
60. Reuben A.J.; Smith G.B.; Moses P.; Vagov A.V.; Woods M.D.; Gordon D.B.; Munn R.W. Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields. // *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc.* — 1996. — Vol. 153. — P. 43–59.
61. Schulte J.; Shevchenko P.V.; Radchik A.V. Nonlinear field effects in quadrupole mass filters. // *Rev. Sci. Instrum.* — 1999. — Vol. 70. — P. 3566.
62. Gibson J.R.; Taylor S. Numerical investigation of the effect of electrode size on the behavior of quadrupole mass filters // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2001. — Vol. 15. — P. 1960.
63. Douglas D.J.; Konenkov N.V. Influence of the 6th and 10th spatial harmonics on the peak shape of a quadrupole mass filter with round rods. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2002. — Vol. 16. — P. 1425.
64. Konenkov A.N.; Douglas D.J.; Konenkov N.V. Spatial harmonics of linear multipoles with round electrodes. // *Int. J. Mass Spectrom.* — 2010. — Vol. 289. — P. 144–149.
65. Sudakov M.Yu.; Douglas D.J. Linear quadrupoles with added octopole fields // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2003. — Vol. 17. — P. 2290.
66. C.-F. Ding, N.V. Konenkov, D.J. Douglas. Quadrupole mass filters with octopole fields. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003, 17, 2495.
67. Douglas D.J., Frank A.J.; Mao D. Linear Ion Traps In Mass Spectrometry // *Mass Spectrometry Reviews.* — 2005. — Vol. 24. — P. 1–29.
68. Fulford J.E.; Nhu-Hoa D.; Hughes R.J.; March R.E.; Bonner R.F.; Wong G.J. Radio-frequency mass selective excitation and resonant ejection of ions in a three-

- dimensional quadrupole ion trap // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1980. — Vol. 17, Issue 4. — P. 829–835.
69. Коненков Н.В.; Махмудов М.Н.; Страшнов Ю.С. Акцептанс квадрупольного фильтра масс в верхнем острове стабильности при бигармоническом питании. // *ЖТФ*. — 2009. — Т. 79, вып. 5. — С. 95–100.
70. Коненков Н.В.; Поляков А.С.; Черняк Е.Я. Экспериментальное исследование ВЧ квадруполя с параметрическим резонансным возбуждением колебаний ионов. // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы». 8 – 11 октября 2013г. — С. 122.
71. Коненков Н.В.; Поляков А.С.; Черняк Е.Я. Квадрупольное возбуждение ионов в линейной ионной ловушке путем модуляции ВЧ напряжения. // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы». 8 – 11 октября 2013г. — С. 113.
72. Williams S.M.; Siu K.W.M.; Londry F.A.; Baranov V.I. Resonant Excitation by Linear Ion Trap Simulations. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* — 2007. — Vol. 18. — P. 578–587.
73. Douglas D.J.; Berdnikov A.S.; Konenkov N.V. The Effective Potential of a Radio Frequency Linear Quadrupole Ion Trap. // 20th International Mass Spectrometry Conference. August 24-29, 2014. Geneva, Switzerland. Abstract book. — P. 162.
74. Douglas D.J.; Berdnikov A.S.; Konenkov N.V. Mass Selectivity with Dipole Excitation of Ions in a Linear Quadrupole Ion Trap with Round Rods. // 20th International Mass Spectrometry Conference. August 24-29, 2014. Geneva, Switzerland. Abstract book. — P. 163.
75. Soyk M.W.; Zhao Q.; Houk R.S.; Badman E.R. A Linear Ion Trap Mass Spectrometer with Versatile Control and Data Acquisition for Ion/Ion Reactions. // *J Am Soc Mass Spectrom.* — 2008. — Vol. 19. — P. 1821–1831
76. Hunter K.L.; McIntosh B.J. An Improved Model of the Fringing Fields of a Quadrupole Mass Filter // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* — 1989. — Vol. 87, no.1. — P. 157 – 164.

77. McIntosh B.J.; Hunter K.L. Influence of Realistic Fringing Fields on the Acceptance of a Quadrupole Mass Filter // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* — 1989. — Vol. 87, no.1. — P. 165 – 179.
78. Douglas D.J.; Glebova T.A.; Konenkov N.V.; Sudakov M.Y. Field Spatial Harmonics of the Quadrupole Mass Filter with Round Rods // *Journal of Technical Physics (Russ.)*. — 1999. — Vol. 69, no. 10. — P. 96–101.
79. Du Z.; Douglas D.J.; Konenkov N.V. Elemental analysis with quadrupole mass filters operated in higher stability regions // *J. Anal. At. Spectrom.* — 1999. — Vol. 14, no. 7. — P. 1111–1119.
80. Taylor S.; Gibson J.R. Prediction of the effects of imperfect construction of a QMS filter // *J. Mass Spectrom.* — 2008. — Vol. 43, no. 1. — P. 609–616.
81. Prohorov A.M., *Physical Encyclopedia Vocabulary*. Moscow. — 1983. — P. 520.
82. Dayton I.E.; Shoemaker F.C.; Mozley R.F. The measurement of two-dimensional fields. Part II: Study of a quadrupole magnet. // *Rev. Sci. Instr.* — 1952. — Vol. 25. — P. 485–490.
83. Denison D.R. Operating parameters of a quadrupole in a grounded cylindrical housing. // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1971. — Vol. 8. — P. 266–269.
84. Gershman D.J.; Block B.P.; Rubin M. et al. Higher order parametric excitation modes for spaceborne quadrupole mass spectrometers. // *Rev. Sci. Instrum.* — 2011. — 125109, — P. 1–15.
85. Страшнов Ю.В. Акцептанс квадрупольного фильтра масс с параметрическим квадрупольным возбуждением колебаний ионов : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.04/Страшнов Юрий Владиславович. — С.-Петербург, 2011. — 160 с.
86. NVIDIA Corporation, *CUDA C Programming Guide*, (2012). www.nvidia.com
87. Prog. Mathematica. URL: (<http://www.wolfram.com>).
88. Prog. Simion. URL: (<http://www.simion.com>).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Копия акта внедрения

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ШИББОЛЕТ»**

РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО,
СЕРВИСНОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ
АНАЛИТИЧЕСКОГО,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО И КОНТРОЛЬНО-
ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ,
ПРОЕКТИРОВАНИЕ.

ПОЧТОВЫЙ АДРЕС: 390023, Г. РЯЗАНЬ
ПР-ЗД ЯБЛОЧКОВА Д.5, КОРПУС 19
ТЕЛ./ФАКС: (4912) 21-83-56
e-mail: info-shibbolet@yandex.ru
ИНН: 6230002959
Р/СЧ.: 40702810600010001559 В
ПРИО-ВНЕШТОРГБАНКЕ Г. РЯЗАНИ.
БИК: 046126708
К/СЧ.: 30101810500000000708

Исх. № 58 от « 08 » октября 2015г.

АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертационной работы
Полякова Алексея Сергеевича «Особенности квадрупольного возбуждения
колебаний ионов в линейной ионной ловушке»

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Полякова А.С. «Особенности квадрупольного возбуждения колебаний ионов в линейной ионной ловушке» использованы при разработке масс-селективного детектора для газового хроматографа на основе составного квадрупольного фильтра масс.

Объектами внедрения являются:

1. Математическая модель для исследования и расчета влияния физических и аппаратных параметров на аналитические характеристики составного квадрупольного масс-спектрометра, в том числе режекторного фильтра масс.
2. Способ формирования полосы пропускания из пересечения двух зон стабильности траекторий ионов.
3. Конструкция двухэлектродного сеточного коллекторного узла детектирования ионов для устранения шумового «пьедестала», обусловленного движением тяжелых ионов.

Директор ООО «Шибболет»
к.ф.-м. н



Черняк Е.Я.