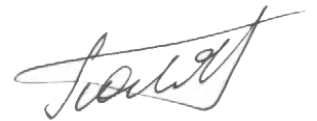


*На правах рукописи*



**Поляков Алексей Сергеевич**

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

01.04.04 – физическая электроника

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина».

Научный руководитель: **Коненков Николай Витальевич**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор Рязанского государственного  
университета имени С.А. Есенина, г. Рязань

Официальные оппоненты: **Галль Николай Ростиславович**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, заведующий лабораторией физики  
адсорбционно-десорбционных процессов ФТИ  
имени А.Ф.Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

**Мамонтов Евгений Васильевич**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры промышленной  
электроники Рязанского государственного  
радиотехнического университета, г. Рязань

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Национальный исследовательский ядерный  
университет «МИФИ», г. Москва

Защита состоится «23» июня 2016г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, учебный корпус 4, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru).

Автореферат разослан «\_\_» апреля 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
Д212.229.01, доктор техн. наук, профессор



Коротков А.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 используется 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 *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, 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, в частности не установлена зависимость разрешающей способности линейной ловушки от рабочего параметра  $q$ , от частоты возбуждения  $\nu$ , допустимой

амплитуды квадрупольного напряжения от параметра  $q$ , а также влияния давления буферного газа на условия возбуждения.

Одной из задач работы являлась разработка и создание тандемного фильтра масс, ВЧ генератора, вакуумной установки и адаптации 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, характеризуемой отношением  $\gamma = r/r_0$ , для случая квадрупольного возбуждения. Поэтому следующей задачей работы являлось моделирование формы контура квадрупольного возбуждения для различных значений параметра  $\gamma$  с целью установления диапазона изменения, в котором обеспечивается наилучшая разрешающая способность и форма контура возбуждения.

Актуальной задачей также является определение условий возбуждения рабочего острова стабильности путем амплитудной модуляции ВЧ напряжения, исходя из условия максимума произведения коэффициента пропускания  $T$  на разрешающую способность  $R_{0.5}$ .

### **Научная новизна**

Впервые установлено, что разрешающая способность процесса квадрупольного 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).

### **Практическая значимость работы**

- детально исследован процесс квадрупольного резонансного возбуждения колебаний ионов и условия его реализации;
- установлена зависимость разрешающей способности квадрупольного фильтра 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,  $\beta$  – 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  $\alpha_1, \alpha_2$  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, оптимальное 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 международных научно-практических конференциях «Инновации в науке, производстве и образовании» (Рязань, РФ, 2011, 2013, 2014).

## 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. 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,  $\omega_0$  – основная временная гармоника колебаний ионов,  $\omega_s$  – частота дипольного возбуждения,  $f = \frac{U_m e}{2r_0 m}$  – амплитуда вынуждающей силы,  $U_m$  – амплитуда дипольного возбуждения.

Дугласом и др. 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  $\beta_x$  и  $\beta_y$  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:

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

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

(1) с возбуждением добавочным напряжением

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

(2) с амплитудной модуляцией ВЧ напряжения

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

(3) 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  $\Omega$  – 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;  $\xi = \Omega t/2$ ;  $\nu = \omega/\Omega$ ,  $\omega$  – резонансная частота,  $\alpha$  – сдвиг фаз между ВЧ напряжением и модулирующим сигналом,  $m_a$  и  $m_f$  – параметры амплитудной и частотной модуляции.

Условие параметрического резонанса имеет вид:

$$\frac{\omega}{\Omega} = \frac{1}{K} |2n + \beta|, K = 1, 2 \dots, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3)$$

где  $|2n + \beta|\Omega/2$  – частота свободных колебаний ионов,  $K$  – порядок резонанса и отличается от случая дипольного возбуждения. Наиболее сильно резонанс проявляется на наименьших (секулярных) частотах колебаний, когда движение иона *периодично*. В результате этого реализуются резонансы на частотах  $\nu = \beta\Omega$  для  $\beta = \frac{m}{P}, \frac{m-1}{P}, \dots 1/P$  для  $m < P$ ,  $m$  и  $P$  – целые числа.



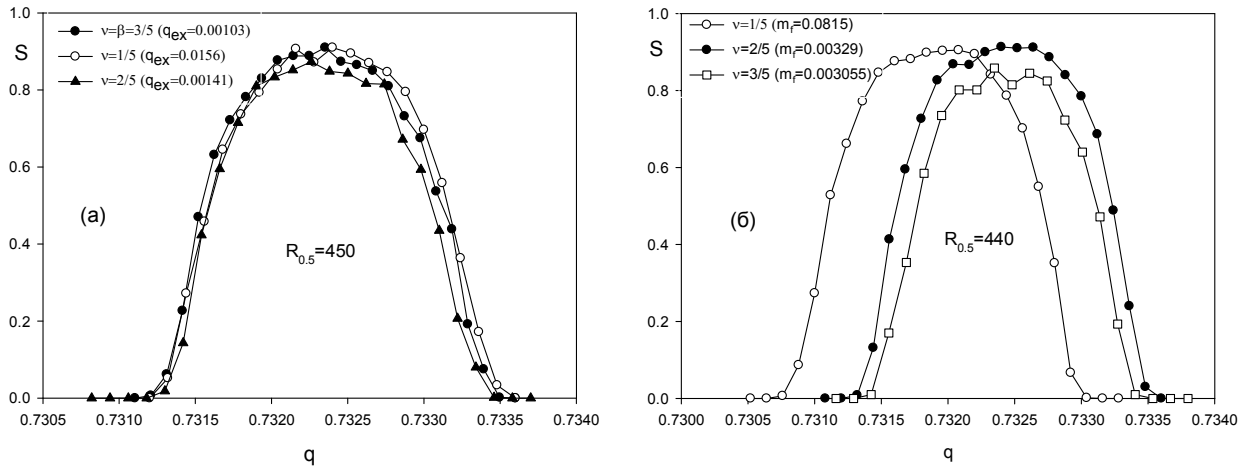


Рисунок 1 – Контуры возбуждения на трех частотах  $\nu = 3/5$ ,  $2/5$  и  $1/5$  при одном и том же уровне возбуждения  $S_0 = S(q_0) \cong 0.9$ ,  $q_0 = 0.7324$ .  $n = 1000$ . а – дополнительное ВЧ напряжение, б – частотная модуляция.

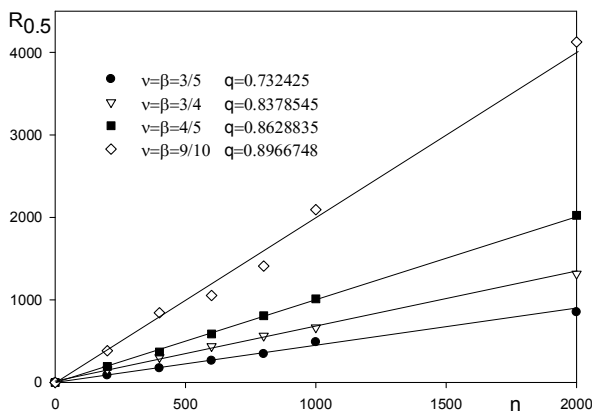


Рисунок 2 – Зависимости разрешающей способности  $R_{0.5}$  от времени возбуждения  $n$  для различных резонансных частот  $\nu = 3/5$ ,  $3/4$ ,  $4/5$  и  $9/10$ . (амплитудная модуляция)

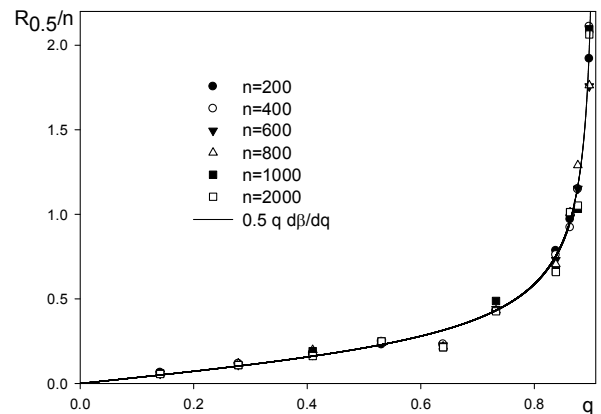


Рисунок 3 – Зависимость величины  $R_{0.5}/n$ , определенной для указанных значений  $n$ , от параметра  $q$ . (амплитудная модуляция)  $\nu = \beta$ .

Контуры возбуждения (рис. 1.а) сходны с результатами для случая частотной модуляции (рис. 1.б), что говорит о единой природе квадрупольного возбуждения. 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  $q = 0.732425$  ( $\beta = 3/5$ ). Частота возбуждения  $\nu$  слабо влияет на разрешающую способность.

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 рис. 2. С увеличением параметра  $q$  растет разрешающая способность. Линейность зависимости  $R_{0.5}$  от времени  $n$  объясняется конечным временем резонансного воздействия на ансамбль ионов. Установлено, что для квадрупольного возбуждения разрешающая способность определяется дисперсией  $d\beta/dq$  между частотой возбуждения и массой иона и пропорциональна времени возбуждения  $n$   $R_{0.5} = Cq\beta'(q)n$ , что подтверждается согласием теоритически рассчитанной зависимостью  $R_{0.5}/n = 0.5q\beta'(q)$  и результатами численного моделирования (рис. 3). Разрешающая способность приблизительно в два раза меньше, чем для случая дипольного возбуждения. Установленная зависимость  $R_{0.5}(q)$  (рис. 3) позволяет сформулировать первое научное положение.

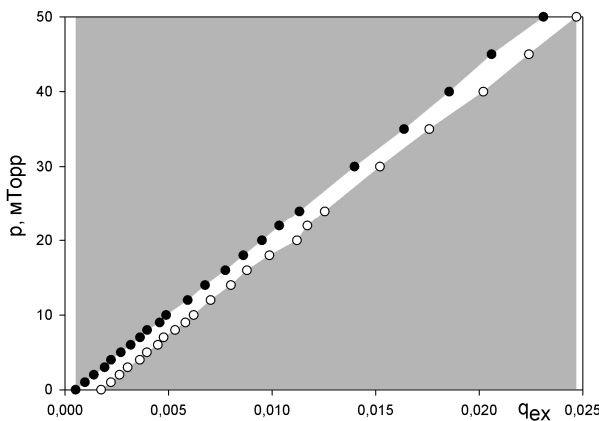


Рисунок 4 – Область (полоса) значений давления  $N_2$  и относительной амплитуды  $q_{ex}$ , в которой реализуется резонансное возбуждение колебаний ионов резерпина ( $M=609Th$ ).  $v=\beta=4/5$ .

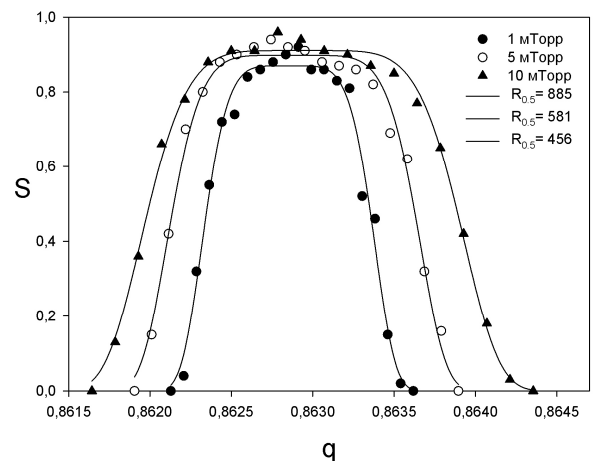


Рисунок 5 –  $S(q)$  при указанных значениях давления  $p$ .  $v = \beta = 4/5$  ( $q = 0.8628$ ).  $n = 1000$  (амплитудная модуляция)

На рис. 4 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, 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. С ростом давления разрешающая способность падает (рис. 5).

Решение задачи определения оптимального соотношения радиуса электрода  $r$  к «радиусу поля»  $r_0$  то есть  $\gamma = r/r_0$  представлено в **главе III**. Для решения поставленной задачи используется численный метод расчета амплитуд  $A_k$  гармоник электрического поля, генерируемого круглыми электродами. Комплексный потенциал  $F(z)$  в точке  $z$ , создаваемый 4 круглыми с электродами с центрами  $z_k$  представим в виде сходящегося бесконечного ряда:

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

Неизвестные коэффициенты  $C_{k,j}$  определяются из граничных условий  $\text{Re}F(z)|_{S_k} = (-1)^{k+1}; k = 1, 2, \dots, 4$ . Распределение потенциала  $\Phi(x, y)$ , создаваемое четырьмя стержнями ввиду симметрии расположения электродов, можно представить в виде  $\Phi(x, y) = \text{URe} \sum_{K=0}^{\infty} A_K (x + iy)^K$

Проявляются пространственные гармоники при  $k = 2, 6, 14, 18, \dots$ . При известных значениях амплитуд  $A_k$  уравнения движения ионов в мультипольных полях имеет:

$$\frac{d^2 \tilde{x}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0)] * \text{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N N (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}] + 2q_{ex} \cos(2\nu\xi + 2\alpha) \quad (5)$$

$$\frac{d^2 \tilde{y}}{d\xi^2} = -q \cos[2(\xi - \xi_0)] * \text{Re}[\sum_{N=2}^{10} A_N iN (\tilde{x} + i\tilde{y})^{N-1}] - 2q_{ex} \cos(2\nu\xi + 2\alpha) \quad (6)$$

Влияние соотношения  $\gamma = r/r_0$  на контур возбуждения, рассчитываемый на основе численного интегрирования уравнений (5) и (6), иллюстрируется на рис. 6 для случая частотной модуляции.

Из результатов моделирования контура возбуждения  $S(q)$  (рис.6) следует, что независимо от способа параметрического резонансного квадрупольного возбуждения путем амплитудной или частотной модуляции, а также использования дополнительного ВЧ напряжения оптимальное соотношение  $\gamma = \frac{r}{r_0} = 1.12 - 1.13$ , когда форма пика симметрична и проявление «хвостов» пиков относительно мала. Это является основанием формулировки положения 3. Наличие гексапольной ( $k = 6$ ) и октупольной ( $k = 8$ ) гармоники поля малой амплитуды не приводит к увеличению разрешающей способности.

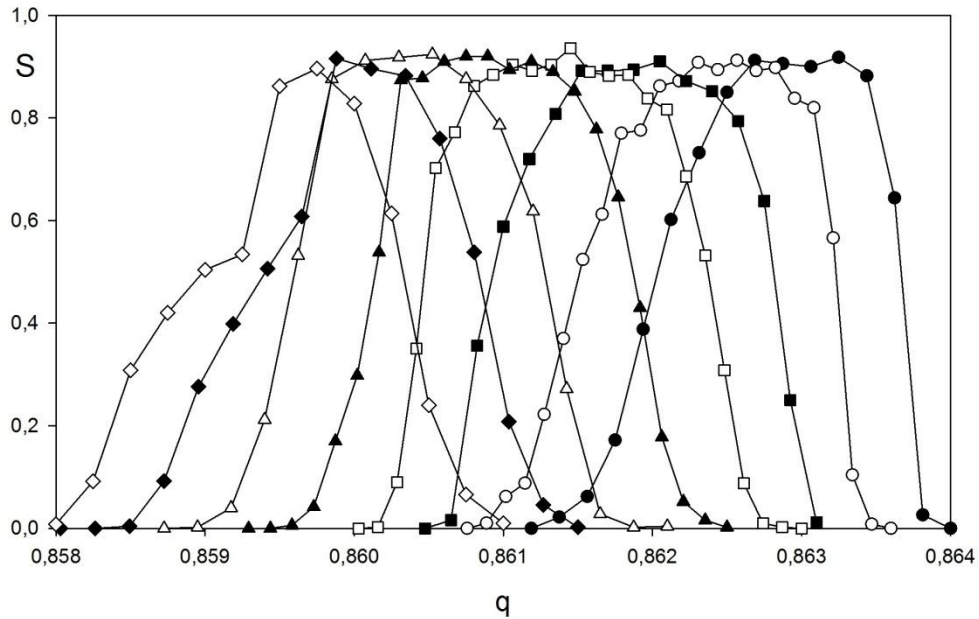


Рисунок 6 – Контуры возбуждения  $S(q)$  для различных значений  $\gamma = r/r_0$ .  
 $q = 0.8628$ .  $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5$ .  $N = 500$ .  $n = 500$  ВЧ периодов: (—●—) –  
 $\gamma = 1.10$ ; (—○—) –  $\gamma = 1.11$ ; (—■—) –  $\gamma = 1.12$ ; (—□—) –  $\gamma = 1.13$ ; (—▲—)  
 –  $\gamma = 1.14$ ; (—△—) –  $\gamma = 1.15$ ; (—◆—) –  $\gamma = 1.16$ ; (—◇—) –  $\gamma = 1.17$ .

**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 ионов тяжелых масс. Второй – основной анализатор Q2 работает вблизи граничной точки  $q = 0.908$ , когда эффект масс-сепарации обнаруживается из-за действия выходной краевой области. Экспериментально удалось подтвердить заградительное действие префильтра Q1 и реализовать сепарацию ионов в тандемном фильтре масс. Как показал эксперимент, граница отсечки сильно затянута. Причиной тому является большой разброс по начальным координатам и поперечным входным скоростям, обусловленный конфигурацией ионного источника.

**В пятой главе** представлены результаты исследования формы массового пика фильтра масс, работающего в верхнем острове стабильности. Рассматривается случай амплитудной модуляции. Острова стабильности показаны на рис. 7. для ряда частот возбуждения  $\nu = \beta$ .

Вследствие взаимной ориентации линии сканирования  $a = 2\lambda q$  и четырехугольника стабильности левая часть контура пропускания  $T(q)$  затянута относительно координаты рабочей вершины.

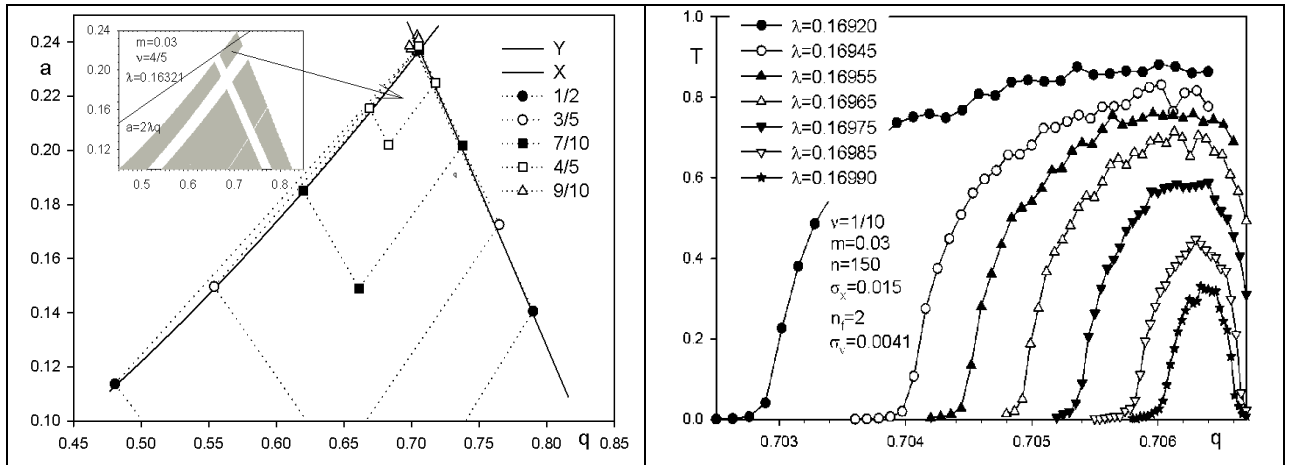


Рисунок 7 – Острова стабильности на плоскости  $a, q$  параметров для частот модуляции:  $\nu = 1/2, 3/5, 7/10, 4/5$  и  $9/10$  ( $m = 0.03$ ). Контур пропускания для частоты модуляции  $\nu = 1/10$ . Параметры источника ионов: дисперсия начальных координат  $\sigma_x = 0.015r_0$ , дисперсия начальных  $\sigma_y = 0.0041\pi fr_0$ ; время пролета ионами краевого поля  $n_f = 2.0$  периода ВЧ поля.

В сравнении с обычным режимом сепарации при идеальном гиперболическом распределении потенциала применение амплитудной модуляции (рис. 8а,  $\nu = 1/2$ ) 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, устранять искажения формы массового пика, вызванные применением цилиндрических электродов и достигать относительно высокой разрешающей способности ( $R_{0,1} = 1000$ ) при малом времени  $n \cong 100$  периодов сортировки ионов.

Из рисунка 8б (кривая  $m = 0$ ) видно, что использование цилиндрических электродов при повышенной разрешающей способности ( $R_{0,5} = 1000$ ) и значительном времени  $n = 200$  сортировки ионов приводит к сильному искажению формы пика. Работа в верхнем острове стабильности при  $\nu = 9/10$  и  $1/10$  устраняет влияние вредных гармоник поля, причем уширение пика слабо зависит от времени сортировки  $n$ . Отметим, что сравнительные данные получены при одном и том же источнике ионов и равном коэффициенте пропускания  $T = 40\%$ . Обнаруженные положительные свойства верхнего острова стабильности позволяют сформулировать четвертое научное положение.

В **заключении** сформулированы основные выводы по результатам проведенных исследований.

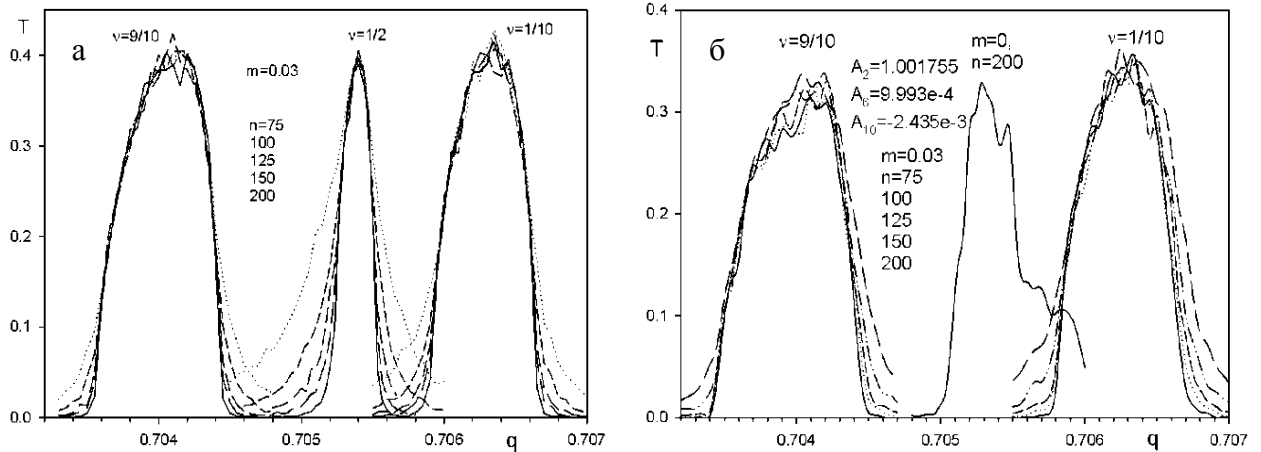


Рисунок 8 – Контуры пропускания  $T(q)$  для различных значений числа периодов  $n$  ВЧ поля: а – идеальное поле для частот модуляции  $\nu = 9/10$ ,  $1/2$  и  $1/10$ ; б – цилиндрические электроды с  $\gamma = \frac{r}{r_0} = 1.13$ , частоты модуляции  $\nu = 9/10$  и  $1/10$ , модуляция отсутствует  $m = 0$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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

1. 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;

2. 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  $q \rightarrow 0.9080$ ;

3. 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;

4. 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;

5. 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, показала, 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 значения 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, а также достигать относительно высокой разрешающей способности ( $R_{0.1} = 1000$ ) при малом времени  $n \cong 100$  периодов сортировки ионов.

## ПУБЛИКАЦИИ

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

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

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.

Поляков Алексей Сергеевич

ОСОБЕННОСТИ КВАДРУПОЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ  
КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ В ЛИНЕЙНОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКЕ

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 14.04.2016 г. Формат бумаги 60 x 84 1/16.

Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ №2373

Отпечатано в НПЦ «Информационные технологии».  
390035, г. Рязань, ул. Островского, 21/1. тел.: 8 (4912) 98-69-84