

10; 12

© 1990 г.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЗАХВАТА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ГИПЕРБОЛОИДНЫХ МАСС-АНАЛИЗАТОРАХ ТИПА ТРЕХМЕРНОЙ ЛОВУШКИ. II

*Э. П. Шеретов, Б. И. Колотиллин, С. П. Овчинников, В. И. Банин,
А. П. Борисовский*

Рассматривается влияние начальных скоростей захватываемых ионов на эффективность удержания их в высокочастотном поле при равновероятном положении вектора начальной скорости. Получены выражения, связывающие коэффициент подавления чувствительности масс-анализатора с фазой ионизирующего импульса. На основании анализа полученных соотношений делается вывод о сильном влиянии тепловых скоростей на чувствительность прибора. В этой связи предлагается использовать метод фазовой ионизации для выделения молекулярных и осколочных составляющих спектра.

Значительное расширение областей использования принципа динамического удержания заряженных частиц в свободном пространстве продолжительное время ставит задачу детального исследования особенностей этого процесса, выявления основных факторов, определяющих эффективность захвата частиц.

В настоящей работе обсуждается влияние начальных скоростей захватываемых ионов на эффективность удержания их в высокочастотном поле. Намп будет рассмотрен случай, при котором вектор начальной скорости захватываемого иона не имеет определенных направлений, т. е. может равновероятно иметь любую ориентацию. Этот случай типичен для захвата в ловушке ионов, образованных в результате ионизации без передачи значительной кинетической энергии и импульса молекулам либо атомам газа, находящегося в условиях теплового равновесия со стенками камеры.

В реальной практике возможна и иная ситуация, при которой захватываемые ионы имеют начальную скорость, вектор которой характеризуется заданным выделенным направлением. Этот случай с известной степенью допущений реализуется при захвате ионов, либо образовавшихся в результате ионизации молекул (атомов) с передачей значительного импульса (например, ионизация быстрыми частицами), либо образовавшихся в результате ионизации молекул (атомов) в высокоскоростных газовых потоках. Если интерес к первому случаю является традиционным для использования трехмерных ловушек в качестве масс-спектрометров как газоанализаторов, то второй случай весьма интересен для новых, развивающихся сейчас направлений использования динамического принципа удержания заряженных частиц.

Для первого случая в части I настоящей работы было получено соотношение для коэффициента подавления эффективности захвата быстрых частиц в виде

$$\delta(\nu_0) = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta_1, \varphi_1}^{\theta_2, \varphi_2} \sqrt{(1 - \Delta_x \cos^2 \theta)(1 - \Delta_y \sin^2 \theta \cos^2 \varphi)(1 - \Delta_z \sin^2 \theta \sin^2 \varphi)} \times \\ \times \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (1)$$

где

$$\Delta_j = \frac{v_0^2}{\xi_{mj}^2}, \quad \xi_{mj}^2 = \frac{a_j a_{j1}}{a_{j2} a_{j1} - a_{j3}^2},$$

v_0 — модуль начальной (относительной) скорости захватываемого иона, a_{ji} — коэффициенты соответствующего эллипса захвата (см. часть I).

Соотношение (1) справедливо для любой конфигурации гиперболической ловушки и при любой форме высокочастотного периодического напряжения, подаваемого на ее электроды. Строгие соотношения для a_{ji} в случае использования гармонического высокочастотного сигнала для осесимметричной ловушки можно найти в [1], а для импульсного питания — в [2]. Если ограничиться наиболее интересным и чаще всего используемым случаем работы ловушки в условиях не только удержания, но и сепарации частиц по удельным зарядам, то можно принять условие близости рабочей точки частицы на диаграмме стабильности к границам зон стабильности. В этом случае нами для гармонического питания получены соотношения, определяющие ξ_{mj} в виде

$$\begin{aligned} \xi_{mz}^2 &= 0.6 [1.16 \sin^2 2T_0 + \beta_r^2 (1 + 0.37 \cos 2T_0)^2], \\ \xi_{mr}^2 &= \sin^2 T_0 + 0.158 \beta_r^2 \cos^2 T_0, \end{aligned} \quad (2)$$

где T_0 — фаза высокочастотного поля, при которой ион захватывается ловушкой; β_r и β_z определены соотношениями (см. часть I)

$$\beta_r^2 = \frac{0.445(1 - \eta)}{R_0}, \quad \beta_z^2 = \frac{0.92\eta}{R_0}. \quad (3)$$

Соотношения (2) и (3), как было отмечено выше, получены нами в предположении близости рабочей точки иона к границам зон стабильности и поэтому являются, хотя и при достаточной точности, но приближенными.

В общем виде определение $\delta(v_0)$ весьма затруднительно. Поэтому рассмотрим некоторые частные случаи, например случай малых Δ_i , т. е. при $\Delta_i \ll 1$. Этот случай соответствует малым относительным скоростям образования ионов. На практике эти условия реализуются либо при захвате очень медленных ионов (в частности, при анализе газа, находящегося при низких температурах), либо при питании ловушки ВЧ напряжением большей амплитуды (несколько тысяч вольт). При условии $\Delta_i \ll 1$, $\Theta_1 = 0$, $\Theta_2 = \pi$, $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 2\pi$ и из (1) приближенно получаем

$$\delta(v_0) \cong 1 - \frac{1}{6} (\Delta_x + \Delta_y + \Delta_z) + \dots \quad (4)$$

Если задать предельно допустимое подавление чувствительности из-за начальных скоростей анализатора на уровне 83 %, то из (4) получим достаточно надежную оценку

$$(\Delta_x + \Delta_y + \Delta_z)_{\text{доп}} < 1$$

или

$$v_{0\text{доп}}^2 \leq \frac{1}{\left(\frac{1}{\xi_{mz}^2} + \frac{1}{\xi_{my}^2} + \frac{1}{\xi_{mx}^2} \right)}. \quad (5)$$

Для ловушки, выполненной на осесимметричной линзе, соотношение (5) принимает вид

$$v_{0\text{доп}}^2 \cong \frac{1}{\frac{2}{\xi_{mr}^2} + \frac{1}{\xi_{mz}^2}}. \quad (6)$$

Учет значений ξ_{mr} и ξ_{mz} (см. (2)) показывает, что минимальное значение $v_{0\text{доп}}$ принимает при фазе $T_0 = 0$ (так, при $\eta = 0.3$, $R_0 = 10^2$ $v_{0\text{доп}}^2 \cong 2.3 \cdot 10^{-4}$, а при фазе $T_0 = \pi/2$ при тех же η и R_0 $v_{0\text{доп}}^2 \cong 6.6 \cdot 10^{-4}$). В основной области фаз захвата $v_{0\text{доп}}^2$ достаточно велико (~ 0.2) и мало зависит от η . Малая зависимость $v_{0\text{доп}}$ от η наблюдается и при $T_0 = 0$. Достаточно сильная зависимость от η для $v_{0\text{доп}}$

существует при $T_0 = \pi/2$. Обращает на себя внимание очень малое значение $v_{0 \text{ доп}}$ в оптимальной фазе ($T_0 = 0$). В этом случае, например, при $R_0 = 10^3$ и $\eta = 0.3$ $v_{0 \text{ доп}}^2 \cong 2.2 \cdot 10^{-5}$. Можно показать (см. часть I соотношение (2) при $k=0$ и $n_0 = p_0 = 1$), что нормированная скорость может быть определена соотношением

$$v_0^2 = \frac{6q U_{\text{уск}}}{U_{\sim}}, \quad (7)$$

где $U_{\text{уск}}$ — разность потенциалов, определяющая скорость пона; U_{\sim} — амплитуда ВЧ напряжения, подаваемого на электроды ловушки. Подставляя в (7) $q = 1.24$, $U_{\sim} = 2.5 \cdot 10^2$, $v_0^2 = v_{0 \text{ доп}}^2 = 2.2 \cdot 10^{-5}$, получаем для $U_{\text{уск. доп}}$ оценку

$$U_{\text{уск. доп}} \cong 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ В,}$$

т. е. допустимая начальная энергия ионов в оптимальной фазе оказывается почти в 50 раз меньше тепловой при комнатной температуре.

Δ_z	$\Delta_r/2$	
	< 1	> 1
< 1	$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_1 = 0 \\ \Theta_2 = \pi \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_1 = 0 \\ \Theta_2 = \arcsin (2/\Delta_r)^{1/2} \end{array} \right.$
> 1	$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_1 = \arccos 1/\Delta_z^{1/2} \\ \Theta_2 = \pi/2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_1 = \arccos 1/\Delta_z^{1/2} \\ \Theta_2 = \arcsin (2/\Delta_r)^{1/2} \end{array} \right.$

Теперь случай больших Δ_z . Здесь ограничимся рассмотрением осесимметричного варианта анализатора. Для $\delta(v_0)$ получаем

$$\delta(v_0) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \sin \Theta \sqrt{1 - \Delta_z \cos^2 \Theta} |1 - \xi_0| \sqrt{1 - m_0^2 \cos^2 2\varphi} d\Theta d\varphi, \quad (8)$$

где

$$\xi_0 = \frac{\Delta_r \sin^2 \Theta}{2}, \quad m_0^2 = \frac{\xi_0^2}{(1 - \xi_0^2)^2}.$$

После интегрирования по углу φ получаем

$$\delta(v_0) = \frac{1}{\pi} \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \sin \Theta |1 - \xi_0| \sqrt{1 - \Delta_z \cos^2 \Theta} \times \left\{ \begin{array}{l} E(m_0) \text{ при } m_0 \leq 1 \\ m_0 E\left(\frac{1}{m_0}\right) - \frac{m_0^2 - 1}{m_0} F\left(\frac{1}{m_0}\right) \text{ при } m_0 \geq 1 \end{array} \right\} d\Theta. \quad (9)$$

Можно показать, что в хорошем приближении выражение (9) может быть сведено к следующему:

$$\delta(v_0) \cong \frac{1.49}{\pi} \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \left(1 - \frac{\Delta_z \sin^4 \Theta}{4}\right)^{1/2} \sqrt{1 - \Delta_z \cos^2 \Theta} \sin \Theta d\Theta. \quad (10)$$

Интеграл (10) является табличным, т. е. соотношение (10) позволяет получить для $\delta(v_0)$ аналитическую функцию от Δ_r и Δ_z . Но, к сожалению, запись этой функции весьма громоздка, и поэтому здесь нами не приводится. Отметим лишь, что пределы интегрирования Θ_1 и Θ_2 в (10) можно найти из таблицы.

Из таблицы можно заметить, что существует условие «отсечки» захвата ионов в ловушке, при котором $\delta(v_0) = 0$. Отсечка возможна только при $\Delta_z > 1$ и $(\Delta_r/2) > 1$. Условие отсечки записывается в виде

$$\theta_1 = \theta_2$$

или

$$1 = \frac{2}{\Delta_r} + \frac{1}{\Delta_z}. \quad (11)$$

Учитывая соотношения для Δ_r и Δ_z , получаем (11) в виде, имеющем ясный физический смысл,

$$v_0^2 \text{ пред} = 2\xi_{mr}^2 + \xi_{mz}^2. \quad (12)$$

Из соотношений (2) и условия отсечки захвата (12) получаем выражение, определяющее предельную скорость ионов, захватываемых в ловушке в зависимости от фазы захвата, положения рабочей точки иона на диаграмме стабильности η и ширины диапазона масс удерживаемых частиц R_0

$$v_0^2 \text{ пред} = 2[\sin^2 T_0 + 0.158\beta_r^2 \cos^2 T_0] + 0.6[1.16 \sin^2 2T_0 + \beta_z^2(1 + 0.37 \cos 2T_0)^2]. \quad (13)$$

На рис. 1, а, б приведены зависимости $v_0 \text{ пред}$ от T_0 для различных разрешений R_0 (при $\eta = 0.33$). Из рис. 1, а видно, что в основном разрешающая способ-

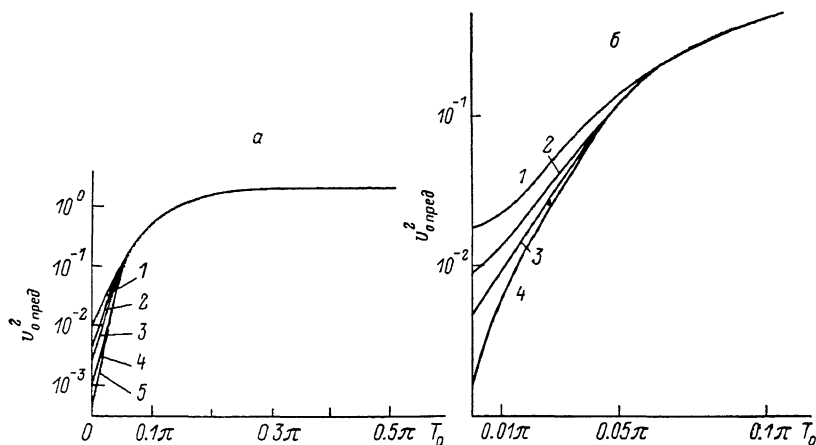


Рис. 1. Зависимость предельной скорости ионов, захватываемых в ловушке от фазы понижающего импульса для T_0 от 0 до 0.5π (а) и для T_0 , близких к 0 (π) (б).

а: 1 — $R_0=50$, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 500, 5 — 1000; б: 1 — $R_0=25$, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 300.

ность прибора мало оказывает влияние на $v_0 \text{ пред}$ и только в области фаз, близких к 0 (π) (рис. 1, б), это влияние резко возрастает. В этой области фаз захвата предельная скорость захватываемых ионов уменьшается как $1/R_0^{1/2}$. Точка $\eta=0.33$, для которой проводились расчеты по (13), соответствует приблизительно, как было показано выше, вершине массового пика масс-спектрометра. Ясно, что для склонов массового пика зависимость $v_0 \text{ пред}$ будет отличаться от приведенной на рис. 1, но незначительно.

Влияние η , так же как и влияние R_0 , заметно только вблизи фазы 0 (π). В связи с этим для основной области фаз (за исключением малого диапазона $(0-0.01)\pi$) (13) можно переписать в простом виде

$$v_0^2 \text{ пред} \cong 2 \sin^2 T_0 (1 + 1.4 \cos^2 T_0). \quad (14)$$

Таким образом, можно уже сделать вывод о том, что благоприятными фазами захвата для быстрых ионов являются фазы, лежащие вблизи $T_0 = \pi/2$ и $\pi/4$, а наиболее неблагоприятные условия захвата в ловушку быстрых ионов реализуются при фазах ввода, лежащих вблизи $T_0 = 0$.

На рис. 2 приведены построенные по (10) зависимости $\delta(v_0)$ от Δ_r при различных значениях Δ_z . Видно, что при $\Delta_z < 1$ отсечки захвата не наступает и при увеличении Δ_r $\delta(v_0)$ плавно уменьшается. В соответствии с (11) отсечка наступает только при $\Delta_z > 1$. Сопоставление данных расчета по (10) и (4) пока-

зало, что с точностью до 10 % соотношением (4) можно пользоваться при $\Delta_r = 0-0.4$ и $\Delta_z = 0-1$. Можно показать, что соотношение (5) и соответственно (6) справедливы с той же точностью.

В реальном случае при использовании (10) и рис. 2 следует помнить, что Δ_r и Δ_z связаны друг с другом соотношениями (2) и (3), т. е., задавая v_0 , η , R_0 и T_0 ,

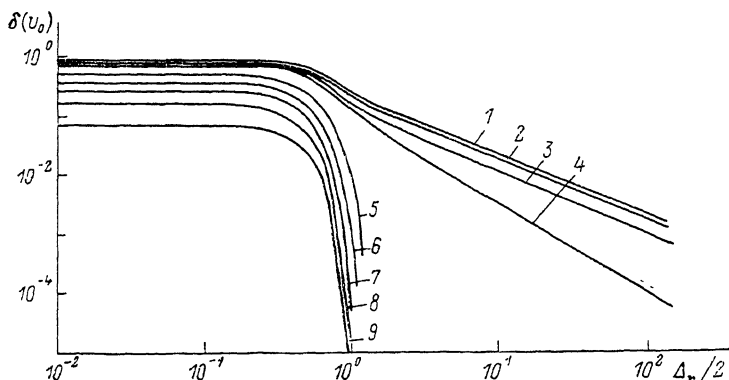


Рис. 2. Зависимость коэффициента подавления эффективности захвата быстрых частиц от параметра $\Delta_r/2$, где $\Delta_r = v_0^2/\xi_r^2$, v_0 — тепловая скорость ионов, ξ_r — максимальная составляющая скорости захвата по координате r .

Δ_z : 1 — 0, 2 — 0.4, 3 — 0.8, 4 — 1, 5 — 2, 6 — 4, 7 — 8, 8 — 20, 9 — 100.

мы сразу определяем значения Δ_r и Δ_z . Введем коэффициент связи $\chi_0(T_0, R_0, \eta)$, связывающий Δ_r и Δ_z соотношением

$$\chi_0(T_0, R_0, \eta) = \frac{\Delta_r}{2\Delta_z} = \frac{0.7 \sin^2 2T_0 + 0.55 \frac{\eta}{R_0} (1 + 0.37 \cos 2T_0)^2}{2 \sin^2 T_0 + 0.14 \frac{1-\eta}{R_0} \cos^2 T_0}. \quad (15)$$

На рис. 3, а, б приведены определенные по (15) зависимости $\chi_0(T_0, R_0, \eta)$ от фазы T при различных R_0 . Видно, что разрешение R_0 оказывает значительное

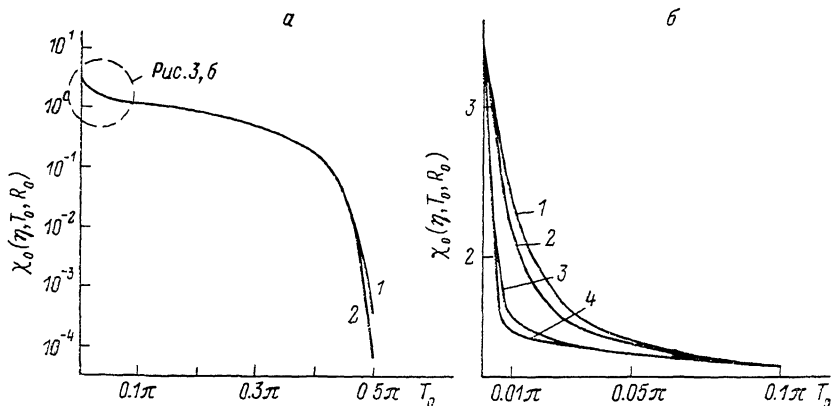


Рис. 3. Зависимость коэффициента связи $\chi(T_0, R_0, \eta)$ от фазы ионизирующего импульса при различной разрешающей способности R для T_0 от 0 до 0.5π (а) и для T_0 , близких к 0 (π) (б).

а: 1 — $R_0=100$, 2 — 500; б: 1 — $R_0=50$, 2 — 100, 3 — 500, 4 — 1000.

влияние на $\chi_0(T_0, R_0, \eta)$ лишь вблизи фазы $\pi/2$. В остальном диапазоне фаз влияние R_0 мало, за исключением, пожалуй, очень узкой области, прилегающей к фазе $T_0=0$ (рис. 3, б). Зависимости, приведенные на рис. 3, а, б, строились для точки $\eta=0.33$.

Приведем пример использования полученных выше соотношений для получения информации об эффективности подавления чувствительности масс-

спектрометра типа трехмерной ловушки при фазовом методе ввода ионов ($\Delta T \rightarrow 0$) и ионизации молекул (атомов) газа в оптимальную фазу.

Из соотношения (15) и соответственно рис. 3, а, б имеем $\chi_0(0, 100, 0.33) = 3.63$. Отсюда получаем $\Delta_z/2 = 2.63\Delta_z$. Теперь, используя рис. 2, построим зависимость $\delta(v_0)$ от Δ_z для этого случая. Эта зависимость приведена на рис. 4.

В соответствии с (11) отсечка захвата наступает в данном случае при $\Delta_{z, \text{кр}} = 1.276$, при этом значении $\Delta_z \delta(v_0) = 0$. Из (2) при принятых значениях T_0 и η получаем $\Delta_z = 2.92R_0v_0^2$. Теперь, принимая во внимание (7) и значения $q = 1.24$, $U_- = 2.5 \cdot 10^2$ В, $U_{\text{учк}} = (3/2)(kT/e)$, $T = 3 \cdot 10^2$ К, получаем $\Delta_z \cong 3.4 \times 10^{-3} R_0$. Отсюда следует, что предельное разрешение, которое можно получить при тепловых начальных скоростях захватываемых ионов, не превышает 370, а при разрешении $R_0 = 300$ эффективность захвата падает до 1%. Если теперь поставить задачу при данном разрешении увеличить эффективность захвата

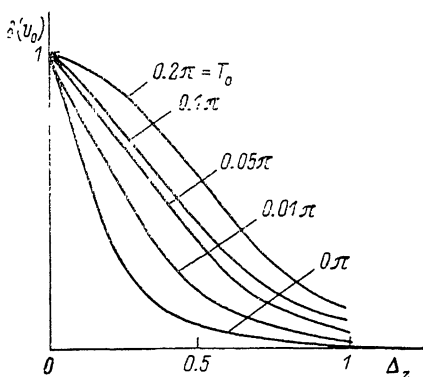


Рис. 4. Зависимость коэффициента подавления эффективности захвата $\delta(v_0)$ от параметра Δ_z , где $\Delta_z = v_0^2/\xi_z^2$, v_0 — тепловая скорость ионов, ξ_z — максимальная составляющая скорости захватываемого иона по координате z .

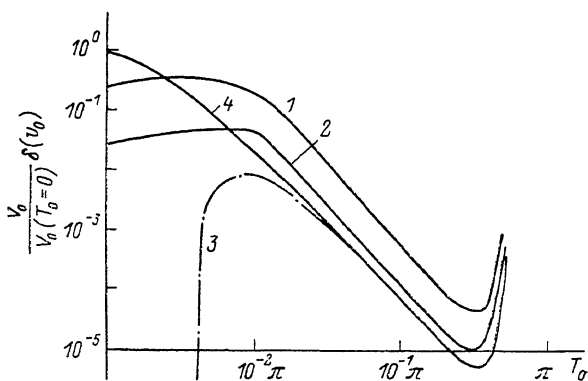


Рис. 5. Зависимость эффективности захвата от фазы ввода.

$v_0 = 10^{-3}$, $\eta = 0.33$; R_0 : 1 — 100; 2 — 300; 3, 4 — 1000; $\delta(v_0) = 1$.

до 0.9, то, как следует из рис. 4, Δ_z должно быть уменьшено до $3 \cdot 10^{-2}$, чего можно добиться, увеличив U_- до 8300 В.

Приведенные выше соотношения позволяют для заданного режима работы ловушки определить зависимость эффективности захвата от фазы ввода ионов, используя полное выражение для скорости накопления ионов в объеме. Это соотношение приведено в части I настоящей работы (см. (6) в части I). Для тепловых ионов ($v_0^2 \cong 10^{-3}$) результаты расчета приведены на рис. 5, откуда видно, что учет начальных скоростей захватываемых ионов резко изменил характер зависимости эффективности захвата от фазы ввода. Максимум эффективности захвата с увеличением разрешения прибора сдвигается в область больших фаз π , что очень важно, общая эффективность сильно падает. Для сравнения на рис. 5 для $R_0 = 1000$ приведена зависимость эффективности захвата без учета коэффициента подавления $\delta(v_0) = 1$ (кривая 4 на рис. 5). Видно, что кривая 3 идет существенно ниже кривой 4, что указывает на значительное снижение интегральной чувствительности ловушки из-за наличия у ионов тепловых начальных скоростей. Эффект сдвига максимума чувствительности по диапазону фаз будет весьма сильно проявляться для осколочных ионов, начальная энергия которых достигает единиц электрон-вольт. В этом случае v_0^2 возрастает почти в 50 раз. В этой связи представляется весьма перспективным использование этого эффекта для выделения молекулярных и осколочных составляющих спектра при использовании фазового метода ввода ионизирующего потока. Действительно, осуществляя ионизацию в течение короткого импульса, можно, перемещая его по времени (изменяя фазу ввода ионов), находить максимум различных массовых пиков. Используя приведенную в настоящей работе методику, можно не только при этом разделять составляющие спектра, но и получать

весьма важную информацию об особенностях энергетического распределения захватываемых заряженных частиц, образованных в ловушке. Другими словами, появляется возможность расширения аналитических возможностей метода.

Выводы

В работе получены общие соотношения, позволяющие определять эффективность захвата в динамической ловушке заряженных частиц с начальными скоростями. Рассмотрен случай случайной ориентации вектора начальной скорости частиц. Отмечается, что наличие начальных скоростей приводит к уменьшению эффективности захвата в рассматриваемом случае. Показано, что при этом даже в случае учета тепловых скоростей необходимо почти до 10^4 В увеличивать амплитуду подаваемых на электроды напряжений. Приведено соотношение, позволяющее в практических случаях находить условия, при которых влияние скоростей достаточно мало. Рассмотрение общего соотношения для коэффициента подавления эффективности захвата показало, что возможен режим отсечки. Получены соотношения, определяющие условия отсечки при различных режимах работы ловушки. Показано, что наименьшая допустимая скорость захватываемых ионов соответствует фазе ввода $T_0=0$, т. е. оптимальной при вводе ионов без начальных скоростей. В работе иллюстрируется методика расчета эффективности захвата ионов с начальными скоростями. Показано, что для амплитуд ВЧ напряжения $U_{\sim} \simeq 2.5 \cdot 10^2$ В, разрешения ~ 300 и в оптимальной фазе ввода «тепловые» скорости ионов снижают эффективность захвата почти на два порядка. Проведено исследование влияния наличия начальных скоростей заряженных частиц на фазовую зависимость эффективности захвата в ловушку. Показано, что если захватываются ионы без начальных скоростей, то максимум эффективности приходится на фазу ввода, равную нулю (оптимальная фаза ввода). При появлении у захватываемых частиц начальных скоростей максимум эффективности захвата сдвигается в сторону больших фаз. Обсуждается возможность использования этого явления для расширения функциональных возможностей метода.

Список литературы

- [1] Шеретов Э. П., Колотилин Б. И. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 2. С. 420—424.
- [2] Шеретов Э. П., Борисовский А. П., Колотилин Б. И. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 9. С. 1709—1715.

Рязанский
радиотехнический институт

Поступило в Редакцию
19 января 1989 г.