

09

© 1991 г.

## ЛИНИИ РЕЗОНАНСОВ НА $a$ - $q$ -ДИАГРАММЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЗОНЫ

*Н. В. Коненков, С. С. Силаков*

Рассматриваются условия возникновения изрезанности формы массовых пиков в режиме работы промежуточной зоны стабильности квадрупольного фильтра масс. Теоретически и экспериментально показано, что в отличие от обычного режима с увеличением разрешающей способности порядок резонанса возрастает и ни одна линия резонанса на  $a$ - $q$ -диаграмме не входит в рабочую вершину  $M$ . На основании этого делается вывод о возможности использования простых электродов (круглых стержней) анализатора для достижения высокой разрешающей способности.

1. Плохое качество изготовления и сборки электродов квадрупольного фильтра масс (КФМ) приводит к искажению поля с гиперболическим распределением потенциала. Результатом этого является наблюдение изрезанности массовых пиков регулярной структуры. Это явление объясняется резонансным взаимодействием колебаний ионов с 3-й, 4-й и 6-й гармониками поля [1, 2]. В результате этих резонансов при определенных значениях  $a$ ,  $q$  параметров, расположенных вдоль линии сканирования  $a=2\lambda q$ , часть ионов увеличивает амплитуду колебаний и не попадает на детектор, т. е. при определенных значениях  $a$ ,  $q$  образуются провалы на массовых пиках.

Влияние геометрического искажения поля на форму массового пика впервые было исследовано Ф. Бушем и В. Паулем на заре развития квадрупольной масс-спектрометрии [1]. Ими был получен изящный результат, устанавливающий условия наблюдения резонансов в первой области стабильности в форме [2]

$$K\beta_x/2 + (N - K)\beta_y/2 = 1, \quad (1)$$

где  $\beta_x$  и  $\beta_y$  — характеристические показатели;  $N=3, 4, 6$  — номера гармоник поля;  $K=N, N-2, N-4, \dots$

Целью данной работы является анализ условий возникновения регулярных провалов на массовых пиках в режиме сепарации промежуточной области стабильности [3-7]. Регулярные провалы наблюдаются при циклическом сканировании.

2. В общем случае потенциал  $\varphi$  в квадрупольном конденсаторе в цилиндрической системе координат  $r, \theta$  представим в форме ряда [2, 8]

$$\varphi = \sum_{N=0}^{\infty} A_N \left(\frac{r}{r_0}\right)^N \cos [N(\theta - \theta_0)] (U + V \cos \omega t), \quad (2)$$

где  $r_0$  — радиус вписанной окружности между вершинами электродов;  $A_N$  — коэффициенты разложения;  $\pm(U + V \cos \omega t)$  — питающие напряжения, подаваемые на противоположные пары электродов анализатора.

При гиперболическом распределении потенциала (идеальное поле) присутствует в (2) только вторая гармоника с  $N=2$ . В этом случае силы, действующие на ионы, прямо пропорциональны их смещениям и независимы по поперечным  $x$  и  $y$  координатам анализатора.

Член ряда (2) с  $N=3$  описывает гексапольное поле и обусловлен асимметрией расположения электродов анализатора. В декартовой системе координат третья гармоника равна

$$\varphi_3 = \frac{A_3}{r_0^3} (3yx^3 - y^3) (U + V \cos \omega t). \quad (3)$$

Актуальное поле с  $N=4$  имеет вид

$$\varphi_4 = \frac{A_4}{r_0^4} (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) (U + V \cos \omega t). \quad (4)$$

Гармоники более высокого порядка с  $N=5$  обычно незначительны [2], за исключением  $N=6$ . Наличие гармоники шестого порядка и выше обусловлено использованием в качестве электродов круглых стержней вместо гиперболических цилиндров [2, 8]. В декартовой системе координат потенциал  $\varphi_6$  симметричен относительно осей  $x$  и  $y$

$$\varphi_6 = \frac{A_6}{r_0^6} (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6) (U + V \cos \omega t). \quad (5)$$

3. Спектральный состав колебаний ионов в идеальном поле КФМ сложен и представляет собой ряд Фурье-разложения трансцендентных функций Матье [2]. Однако можно выделить наименьшие гармоники колебаний ионов по поперечным  $x$ ,  $y$  координатам анализатора в промежуточной области стабильности [3, 4]

$$\Omega_x = (2 - \beta_x) \omega / 2, \quad 1.5 \leq \beta_x < 2; \quad (6)$$

$$\Omega_y = \beta_y \omega / 2, \quad 0 < \beta_y < 0.5; \quad (7)$$

$$\Omega_x = (\beta_x - 1) \omega / 2, \quad 1 < \beta_x < 1.5; \quad (8)$$

$$\Omega_y = (1 - \beta_y) \omega / 2, \quad 0.5 \leq \beta_y < 1. \quad (9)$$

Выражения (6) и (7) дают наименьшие частоты колебаний вблизи верхней вершины  $M$  [3], а (8) и (9) — в нижней вершине  $S$  [4] рабочих областей промежуточной зоны стабильности. Траектории ионов с частотой  $\Omega_x$  (6) имеют вид колебаний с частотой  $\omega$  при сложении двух колебаний, имеющих малую видимость частот. Форма колебаний ионов по координате  $y$  с частотой  $\Omega_y$  сложнее.

Здесь рассматриваются только наименьшие гармоники колебаний ионов с частотами (6)–(9), поскольку на них возможно длительное и, следовательно, наиболее сильное воздействие геометрического искажения поля.

4. Для определения условий резонансного взаимодействия колебаний ионов с частотами (6), (7) в возмущающих полях вида (2) будем считать, что гармоники поля с  $N=3, 4, 6$  и выше малы по сравнению с гармоникой  $N=2$ .

Согласно теории линейных колебательных систем с двумя степенями свободы, условие параметрического резонанса [9] для рассматриваемого случая можно записать в виде

$$K\Omega_y + L\Omega_x = \omega, \quad (10)$$

где  $K$  и  $L$  — целые числа.

В линейном приближении резонансное возмущение колебаний ионов с потенциальной энергией  $e\varphi_3$  с кубичной зависимостью  $y^3$  имеет место при

$$y^3: 3\Omega_y = \omega; \quad K = N = 3; \quad L = K - N = 0. \quad (11)$$

Для «суммарного» резонанса третьего порядка ( $N=3$ ), даваемого слагаемым  $3yx^2$  в (3), получим

$$yx^2: 2\Omega_x + \Omega_y = \omega; \quad K = N - 2 = 1; \quad L = N - K = 2. \quad (12)$$

Условия резонанса четвертого порядка ( $N=4$ ) в соответствии с (4) и учетом (10) имеют вид

$$x^4: 4\Omega_x = \omega; K = N - 4 = 0; L = N = 4; \quad (13)$$

$$x^2y^2: 2\Omega_x + 2\Omega_y = \omega; K = N - 2 = 2; L = N - K = 2; \quad (14)$$

$$y^4: 4\Omega_y = \omega; K = N; L = N = 0. \quad (15)$$

При больших амплитудах колебаний ионов, когда  $x, y$  близки к  $r_0$ , резонансное возмущение траекторий ионов в поле (5) наступает при

$$y^6: 6\Omega_y = \omega; K = N = 6; L = N - K = 0; \quad (16)$$

$$x^4y^2: 4\Omega_x + 2\Omega_y = \omega; L = N - K = 4; K = 2; \quad (17)$$

$$x^2y^4: 2\Omega_x + 4\Omega_y = \omega; K = 4; L = N - K = 2; \quad (18)$$

$$y^6: 6\Omega_x = \omega; L = N = 6; K = 0. \quad (19)$$

Обобщение результатов (11)–(19) дает возможность представить (10) в форме

$$K\Omega_y + (N - K)\Omega_x = \omega, \quad (20)$$

где  $N$  — номер гармоники поля (2);  $K=N; N-2, N-4, \dots$

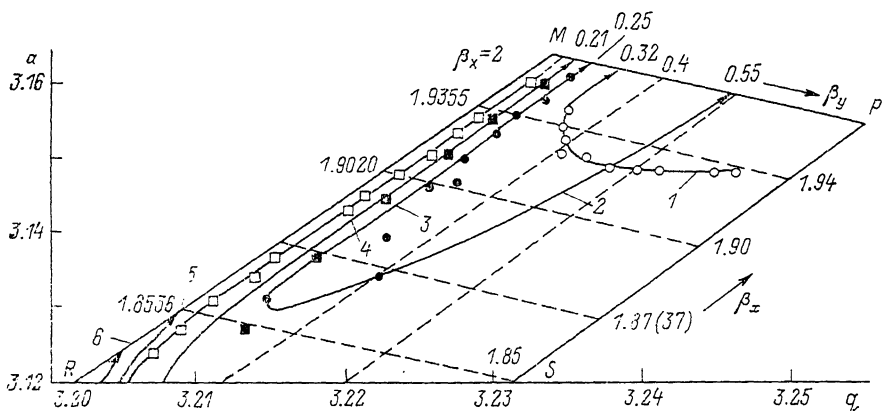


Рис. 1. Диаграмма стабильности промежуточной зоны вблизи верхней вершины  $M$ . 1–6 — линии резонанса. Штриховые линии — изолинии характеристических показателей  $\beta_x$  и  $\beta_y$ .

Выражение (20) отражает структуру линейных резонансов в полях ряда (2) и поэтому справедливо для любых областей стабильности уравнения Матье.

5. В рабочей области  $a, q$  параметров вблизи вершины  $M$  промежуточной зоны стабильности (рис. 1), используя (6)–(9) и (20), находим условия резонансов в форме

$$K \frac{\beta_y}{2} + (N - K) \left(1 - \frac{\beta_x}{2}\right) = 1, \quad 0 < \beta_y < \frac{1}{2}; \quad (21)$$

$$K \frac{1 - \beta_y}{2} + (N - K) \left(1 - \frac{\beta_x}{2}\right) = 1, \quad \frac{1}{2} \leq \beta_y < 1. \quad (22)$$

Анализ выражений (21) и (22) дает, что условия для резонансов 3-го и 4-го порядков не выполняются, что обусловлено малыми величинами частот  $\Omega_x, \Omega_y$  по сравнению с частотой  $\omega$  возмущения. В соответствии с рис. 1 при высоких значениях разрешающей способности  $\beta_x \rightarrow 2$  и  $\beta_y \rightarrow 0$ . Выполнение условия (21) в этом случае требует высоких значений  $N$ . Это означает, что при узкой полосе пропускания КФМ геометрические гармоники порядка  $N=3, 4, 6$  не вызывают

искажений формы массового пика. Другим важным моментом является то, что линии резонанса не входят в вершину  $M$ , как это имеет место в первой области стабильности [2].

6. Определение линий резонансов (рис. 1) на  $a-q$ -диаграмме стабильности промежуточной области вблизи верхней вершины  $M$  экспериментально проводилось на КФМ с длиной электродов 300 мм и диаметром 16 мм и рабочей частоте  $f=1$  МГц. Условия измерений следующие: ионы  $N_2^+$ , давление  $5 \cdot 10^{-6}$  Па, ток эмиссии электронов 0.2 мА, энергия ионов 30 эВ.

Метод построения линий резонансов (кривые 1—6 на рис. 1) заключается в следующем. Измерялась разрешающая способность  $R$  по уровню, близкому к нулевому, на массовом пике ионов  $N_2^+$  (рис. 2). Рассчитывалось отношение  $\lambda = U/V$  по формуле [2]

$$\lambda = 0.48821 - R/0.17. \quad (23)$$

На диаграмме стабильности (рис. 1) проводились линии  $a=2\lambda q$ , на которых отмечались точки, соответствующие впадинам на массовом пике (рис. 2). Номерам впадин на массовом пике соответствуют номера линий резонансов.

Вблизи вершины  $M$  при  $0 < \beta_y < 0.5$  наблюдаются «суммарные» резонансы по линиям, приблизительно параллельным  $y$ -границе  $RM$ , определяемые условием при  $\beta_x \rightarrow 2$  (граница  $MP$ )

$$N\beta_y/2 = 1. \quad (24)$$

С точностью ошибок измерений находим, что для кривых 1—4  $N=6, 8, 10, 12$  соответственно.

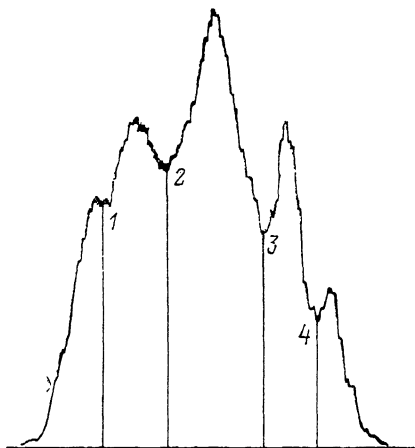


Рис. 2. Форма массового пика ионов  $N_2^+$ .

Цифрами отмечены провалы, идентифицируемые с линиями резонансов на рис. 1. Разрешающая способность  $R=52$  ( $\lambda=0.48594$ ).

Вблизи границы  $RM$  наблюдаются резонансные линии порядка  $N$ , определяемые из условия (21) при  $\beta_y \rightarrow 0$  как

$$N(2 - \beta_x)/2 = 1. \quad (25)$$

Для кривых 5—7 (не указаны) находим  $N=14, 13, 12$  соответственно. Важно отметить, что при приближении к вершине  $M$  (увеличении разрешающей способности) порядок  $N$  резонанса возрастает и ни одна линия не входит в вершину  $M$ , что имеет место для низших гармоник  $N=3, 4, 6$  для первой области стабильности [10]. Следовательно, в случае промежуточной области практически [5, 6] можно достигать высокой разрешающей способности на простых электродных структурах.

7. Резонансное взаимодействие колебаний ионов наименьших частот с геометрическими гармониками поля низших порядков  $N=3, 4, 6$  при высоких значениях разрешающей способности в линейном приближении отсутствует. Поэтому для достижения более высокого значения разрешающей способности и, следовательно, диапазона масс по сравнению с обычным режимом сепарации могут быть использованы простые электродные структуры КФМ (круглые стержни) при работе в промежуточной области стабильности.

#### Список литературы

- [1] Von Busch F., Paul W. // Z. Phys. 1961. Vol. 164. P. 581—603.  
 [2] Dawson P. N. Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications. Amsterdam: Elsevier, 1976. 349 p.

- [3] *Коненков Н. В., Могильченко Г. А., Силаков С. С., Шагимуратов Г. И.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 10. С. 148—152.
- [4] *Коненков Н. В., Могильченко Г. А., Силаков С. С.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 6. С. 128—132.
- [5] *Коненков Н. В., Могильченко Г. А., Силаков С. С., Шагимуратов Г. И.* // ПТЭ. 1990. № 2. С. 179—180.
- [6] *Коненков Н. В., Кратенко В. И., Могильченко Г. А., Силаков С. С.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 15. С. 23—27.
- [7] *Коненков Н. В., Кратенко В. И., Могильченко Г. А., Силаков С. С.* Электрон. пром-сть. 1990. № 1 (191). С. 37—38.
- [8] *Баранова Л. А., Явор С. Я.* Электростатические электронные линзы. М.: Наука, 1986. 192 с.
- [9] Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 520—521.
- [10] *Dawson P. H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1986. Vol. A4 (3). P. 1709—1714.

Научно-исследовательский  
технологический институт  
Рязань

Поступило в Редакцию  
6 августа 1990 г.