

Колебания ионов в суперпозиции линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей

© Е.В. Мамонтов, Д.В. Кирюшин, В.В. Журавлев

Рязанский государственный радиотехнический университет,
390005 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 10 июля 2013 г. В окончательной редакции 27 декабря 2013 г.)

На основе концепции псевдопотенциала исследованы траектории движения ионов в суперпозиции однородного статического и линейного высокочастотного электрических полей. Разработана ионно-оптическая система для образования комбинации электрических полей с различными пространственными и временными распределениями потенциалов. Показано, что такие системы могут использоваться как ионные ловушки с пространством удержания в одном квадранте или полуплоскости в масс-спектрометрах с преобразованием Фурье.

Ионно-оптические системы (ИОС) с двумерными и трехмерными линейными электрическими полями широко используются для масс-разделения, фокусировки и транспортировки заряженных частиц [1,2]. Движение ионов в линейных высокочастотных (ВЧ) электрических полях обладает фундаментальными свойствами независимости по всем координатам, устойчивости или неустойчивости, изохронности и изотропности секулярных составляющих колебаний, периодической пространственно-временной фокусировки ионов [1–5]. Инновационное развитие масс-спектрометрической отрасли показывает, что возможности квадрупольных полей для разработки более совершенных аналитических приборов и методов исследования вещества на молекулярном уровне реализованы не полностью [2,3,6]. Для разработки новых методов масс-сепарации ионов в радиочастотных анализаторах представляется полезным исследование колебаний заряженных частиц в комбинации линейных ВЧ полей с другими электрическими полями. ИОС с гиперболическими (цилиндрическими) и гиперболюидными электродами позволяют образовывать статические и переменные поля с дву- и трехмерным квадратичным распределением потенциала (дву- и трехмерные линейные электрические поля) [1,2]. Они используются в масс-анализаторах ионов пролетного типа (монополь и фильтр масс) и ловушечного типа (линейная ионная ловушка и трехмерная ионная ловушка). Известны три типа ионных ловушек со статическими электрическими полями — линейная, сегментированное кольцо и орбитальная [7]. Новый тип масс-анализаторов высокого разрешения создан на основе орбитальной ионной ловушки (Orbitrap), в которой периодические колебания ионов происходят в комбинации квадрупольного и логарифмического электростатических полей [7]. Наложение квадрупольного и логарифмического полей достигнуто введением внутреннего центрального электрода [8–10]. В масс-спектрометрах высокого разрешения ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT ICR) используется ионная ловушка со скре-

пленными электрическими и магнитными статическими полями [11].

Комбинирование различных полей с целью создания ионных ловушек нового типа ограничено возможностями реализации ИОС. В [12–15] для образования двумерных линейных электрических полей предложено использовать ИОС с плоскими дискретными электродами. Потенциально такие системы могут применяться для решения более широкого круга задач, так как они позволяют образовывать суперпозицию множества полей с различными пространственно-временными распределениями потенциала. В частности, с помощью ИОС с плоскими дискретными электродами возможно образование суперпозиции линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей (рис. 1). Решение этой задачи открывает возможности для создания линейных ионных ловушек с рабочими пространствами в плоскости XOY в одном из квадрантов или в одной из полуплоскостей, что является предпосылкой для разработки новых типов масс-анализаторов ионов.

Рассмотрим движение ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического полей с распределениями потенциала:

линейное поле

$$\varphi_d(x, y) = \frac{U(t)}{r_0^2} xy, \quad (1)$$

однородное поле

$$\varphi_a(x, y) = U_0 \left(\frac{x}{x_a} + \frac{y}{y_a} \right), \quad (2)$$

где $r_0 = \sqrt{x_a y_a}$, $x_a y_a$ — геометрические параметры ИОС из плоских дискретных электродов с приложенными к ним постоянными $\pm U_0$ и ВЧ напряжениями $\pm u(t) = \pm V \cos(\omega t + \varphi_0)$, V , ω , φ_0 — амплитуда, частота и начальная фаза ВЧ напряжения. Движения ионов по осям X и Y в рабочей области ИОС $|x| < x_a$, $|y| < y_a$

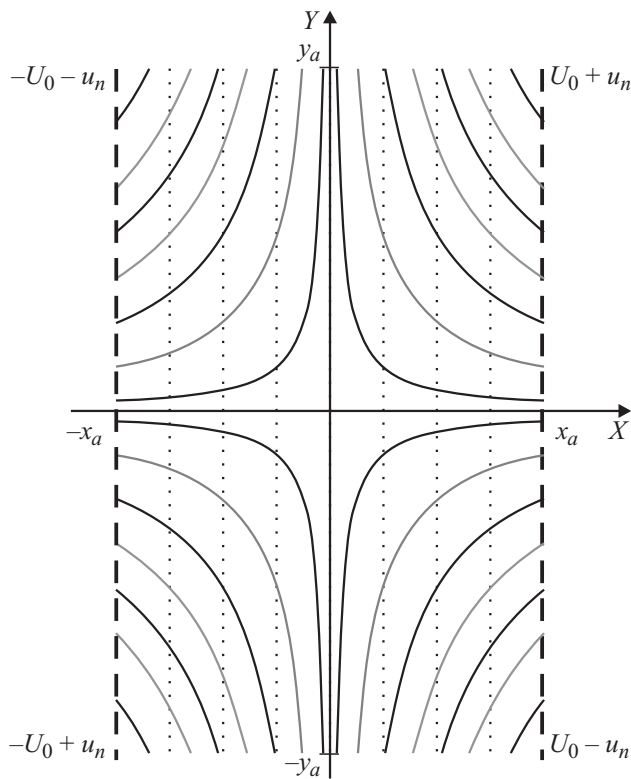


Рис. 1. Образование суперпозиции электрических полей ВЧ линейных (эквипотенциалы — сплошные линии) и статических однородных (эквипотенциалы — точечные линии) в ионно-оптических системах с плоскими дискретными электродами (пунктирные линии).

описываются системой уравнений

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} - 2q[\cos(\omega t + \varphi_0)]x + g_x = 0, \\ \frac{d^2y}{dt^2} + 2q[\cos(\omega t + \varphi_0)]y + g_y = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где $q = 4eV/(r_0^2\omega^2m)$, m и e — масса и заряд ионов, $g_x = eU_0/mx_a$, $g_y = eU_0/my_a$. Уравнения (3) при $g_x = g_y = 0$ преобразуются в уравнения Матье, описывающие движения ионов в линейном ВЧ электрическом поле с параметром $a = 0$ [1]. Решения уравнений Матье при значениях параметра $q \ll 1$ в первом приближении можно представить в виде гармонических функций (секулярных составляющих) [13]

$$\begin{aligned} x &\approx x_0 \cos(\Omega t) + \frac{v_{0x}}{\Omega} \sin(\Omega t), \\ y &\approx y_0 \cos(\Omega t) + \frac{v_{0y}}{\Omega} \sin(\Omega t), \end{aligned} \quad (4)$$

где x_0, y_0, v_{0x}, v_{0y} — начальные координаты и скорости ионов, $\Omega = \sqrt{2eV/r_0^2\omega m}$ — секулярная частота. В этом случае траектории движения ионов в линейном ВЧ электрическом поле в плоскости XOY близки к эллипсам. Для нахождения приближенных решений уравнений (3), включающих в себя только секулярные составляющие

колебания ионов, воспользуемся представлением линейного ВЧ электрического поля эквивалентным статическим полем псевдопотенциала с распределением

$$\varphi_p = \frac{U_p}{r_0^2} (x^2 + y^2), \quad (5)$$

где величина псевдопотенциала линейного ВЧ поля рассчитывается по формуле [1]

$$U_p = \frac{eU^2}{r_0^2\omega^2m} = \frac{q}{4} V. \quad (6)$$

В отличие от распределения потенциала (1) распределение псевдопотенциала (5) не должно удовлетворять уравнению Лапласа. На основе концепции псевдопотенциала суперпозицию двумерного линейного ВЧ и однородного статического электрических полей с некоторым приближением можно рассматривать как статическое поле с распределением потенциала

$$\varphi_e(x, y) = \frac{U_p}{r_0^2} (x^2 + y^2) + U_0 \left(\frac{x}{x_a} + \frac{y}{y_a} \right). \quad (7)$$

Движение ионов по осям X и Y в статическом поле с распределением потенциала (7) описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{2eU_p}{r_0^2m} x + \frac{e}{m} \frac{U_0}{x_a} &= 0, \\ \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2eU_p}{r_0^2m} y + \frac{e}{m} \frac{U_0}{y_a} &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Решения уравнений (8) имеют вид

$$\begin{aligned} x &\approx (x_0 - x_c) \cos(\Omega t) + \frac{v_{0x}}{\Omega} \sin(\Omega t) + x_c, \\ y &\approx (y_0 - y_c) \cos(\Omega t) + \frac{v_{0y}}{\Omega} \sin(\Omega t) + y_c, \end{aligned} \quad (9)$$

где $x_c = r_0^2 U_0 / x_a U_p$, $y_c = r_0^2 U_0 / y_a U_p$. Выражения (9) являются уравнениями эллипсов в параметрическом виде с координатами центров x_c, y_c . Они отличаются от решений (4) уравнений Матье сдвигом по осям X и Y под действием однородного статического поля эллиптических траекторий движения ионов в линейном ВЧ поле. Величины сдвига x_c, y_c зависят от отношения U_0/U_p , параметров статического и ВЧ полей, массы ионов. Точные решения уравнений (3) наряду с секулярными составляющими с частотой Ω содержат ВЧ компоненты с частотами $\omega_{\pm i} = \omega \pm i\Omega$, где $i = 1, 2, 3, \dots$ [14]. Так как амплитуды ВЧ составляющих колебаний ионов пропорциональны $q^i/4^{(2i-1)}$, точность приближенных решений (9) возрастает с уменьшением параметра Матье q . При $q < 0.1$ амплитуды высших гармоник $\omega_{\pm 1} = \omega \pm \Omega$ не превосходят уровня 0.025 амплитуды секулярной гармоники с частотой Ω . Для двух значений параметра q решения уравнений (3) в параметрическом виде, полученные численным методом с погрешностью $\delta < 10^{-5}$, представлены на рис. 2.

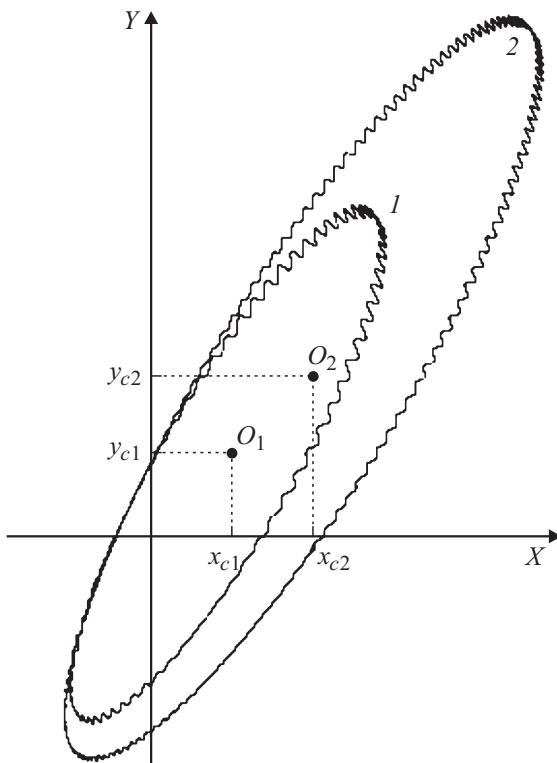


Рис. 2. Траектории ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического полей с параметрами $r_0 = 60$ mm, $V = 1$ kV, $f = 1$ MHz, $U_0 = 3$ V, $1, 2 — q = 0.04, 0.02$.

Для анализа траекторий ионов при изменении параметров статического и ВЧ электрических полей выражения (9) удобно представить в виде

$$\begin{aligned} x &= X_m \cos(\Omega t + \varphi_x) + x_c, \\ y &= Y_m \cos(\Omega t + \varphi_y) + y_c, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$X_m = \sqrt{(x_0 - x_c)^2 + (v_{0x}/\Omega)^2},$$

$$Y_m = \sqrt{(y_0 - y_c)^2 + (v_{0y}/\Omega)^2},$$

$$\varphi_x = \arctg[(x_0 - x_c)\Omega/v_{0x}], \quad \varphi_y = \arctg[(y_0 - y_c)\Omega/v_{0y}]$$

— амплитуды и фазы секулярных колебаний ионов по осям X и Y . Из (9), (10) следует, что изменением параметров x_a, y_a, U_0 однородного статического поля можно изменять положение и амплитуду периодических колебаний ионов на плоскости XOY при неизменной их секулярной частоте Ω .

Для разработки новых методов масс-разделения, транспортировки и фокусировки ионов представляют интерес режимы периодических колебаний заряженных частиц в линейных ВЧ полях в одной из полуплоскостей или в одном из квадрантов плоскости XOY . Рассмотрим случай локализации периодических колебаний ионов в полуплоскости $x \geq 0$. Задача решается наложением на

двумерное линейное ВЧ поле однородного статического электрического поля, направленного вдоль оси X ($E_{0x} > 0, E_{0y} = 0$). Используя (10), получим условие монополярности колебаний по оси X

$$x_c > \frac{x_0}{2} + \frac{v_{0x}^2}{2x_0\Omega^2}. \quad (11)$$

После подстановки в (11) выражений для x_c и Ω и преобразований получим

$$\frac{x_0}{x_c} < \left[1 + \sqrt{1 - \frac{x_a^2 q W_{0x}}{r_0^2 U_0^2}} \right], \quad (12)$$

где W_{0x} — начальная энергия движения ионов по координате x , выраженная в электрон-вольтах. Так как в (12) под корнем стоит разность, дополнительным условием монополярности колебаний является

$$U_0 > \frac{x_a}{r_0} \sqrt{q W_{0x} V}. \quad (13)$$

При нулевых начальных энергиях ионов имеем $x_c > x_0/2$.

Монополярные в полуплоскости $x \geq 0$ траектории движения ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического электрических полей при различных значениях параметра q , полученные путем численного моделирования, приведены на рис. 3. Аналогичным образом решается задача локализации колебаний в полупространстве $y > 0$. Режим монополярности колебаний ионов по двум координатам (в одном из квадрантов плоскости XOY) реализуется при наложении статического поля с $E_{0x} > 0, E_{0y} > 0$.

Сопоставления результатов численного моделирования и расчетов по формулам (9) подтверждают справедливость принятой для расчета колебаний ионов с секулярными частотами модели, в которой линейное ВЧ поле в суперпозиции с однородным статическим полем представляется эквивалентным статическим полем с квадратичным распределением псевдопотенциала $\varphi_p(x, y)$ (8).

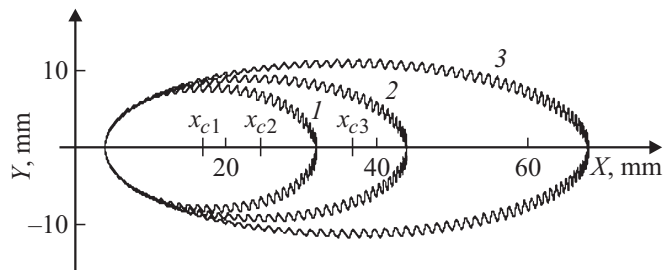


Рис. 3. Монополярные по оси X траектории ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического электрических полей с параметрами $r_0 = 60$ mm, $V = 1$ kV, $f = 1$ MHz, $U_0 = 6$ V, $1, 2, 3 — q = 0.04, 0.03, 0.02$ ($m = 67.8, 90.5, 135.7$ Da).

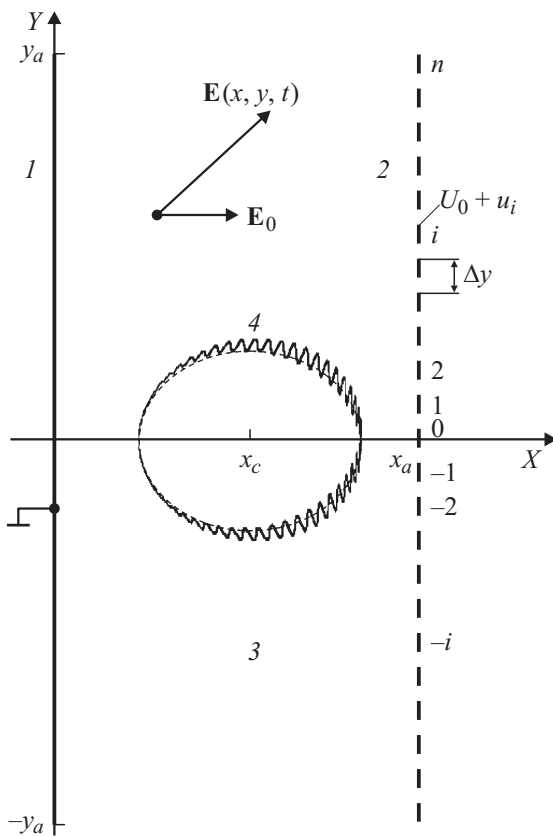


Рис. 4. ИОС для образования суперпозиции однородного статического \mathbf{E}_0 и линейного ВЧ $\mathbf{E}(x, y, t)$ электрических полей. 1 — сплошной заземленный электрод, 2 — многоэлементный электрод с суперпозицией постоянного потенциала U_0 и с дискретно-линейным по оси Y распределением ВЧ потенциала $u_i = \Delta V i \cos \omega t$, 3 — рабочая область, 4 — траектория ионов.

Реализация режимов монополярных по одной или двум координатам колебаний ионов с секулярными частотами основана на возможности образования суперпозиции полей с различным пространственно-временным распределением потенциала с помощью ИОС с плоскими дискретными электродами [12–14]. Схема ИОС для образования суперпозиции однородного статического и линейного ВЧ полей в полуплоскости $x \geq 0$ показана на рис. 4. Система состоит из двух в плоскостях $x = 0$ и $x = x_a$ электродов 1 — сплошного и 2 — дискретного с размерами по осям Y и Z , значительно превышающими расстояние между электродами $2y_a, 2z_a \gg x_a$. Электрод 1 заземлен, а к дискретным элементам электрода 2 приложены постоянное U_0 и переменные $u_i = \Delta V i \cos \omega t$, зависящие от номера элемента $i = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$, напряжения, где $n = y_a / \Delta y$, $\Delta y \ll y_a$ — шаг дискретизации электрода по оси Y . Под действием суммы постоянного и ВЧ напряжения между электродами 1 и 2 в рабочей области 3 ИОС образуется суперпозиция однородного статического и двумерного линейного ВЧ полей с пространственно-временным распределением

потенциала

$$\varphi(x, y, t) \approx \frac{U_0}{x_a} x + \frac{2V}{r_0^2} xy \cos(\omega t). \quad (14)$$

Приближенность распределения (14) обусловлена дискретностью электрода 2. При шаге дискретности $\Delta y < 0.1y_a$ относительное отклонение распределения потенциала в рабочей области $0 \leq x < x_a - \Delta y$, $|y| \leq y_a - x_a$ от идеального не превышает 10^{-4} . Такой уровень погрешности поля является достаточным для создания на основе предлагаемой ИОС масс-анализаторов высокого разрешения $R > 10^4$. Используя (11) и (12), для границ диапазона масс ионов, удерживаемых в ИОС по осям X и Y , получим

$$m_{\max} = \frac{x_a^2 e V^2}{r_0^4 \omega^2 V_0}, \quad m_{\min} = \frac{W_{0x}}{U_0} m_{\max}. \quad (15)$$

Выбором геометрических и электрических параметров ИОС диапазон удерживаемых масс может быть установлен в пределах $m_{\max}/m_{\min} = 2-10$, а изменением параметров V и ω ВЧ напряжения перестраиваться в широких пределах.

В ИОС на рис. 4 вдоль оси Z поле отсутствует, и движение ионов в этом направлении определяется их начальными энергиями W_{0z} . Если ИОС дополнить двумя электродами в плоскости $z = 0$ и $z = z_a$ с задерживающим потенциалом $U_z > W_{0z}$, колебания ионов с массами $m_{\max} > m > m_{\min}$ будут по всем координатам ограниченными: $0 \leq x \leq x_a$, $|y| < y_a$, $|z| < z_a$. По оси X координаты ионов всегда положительные, поэтому ИОС с комбинацией однородных статических и линейных ВЧ электрических полей можно рассматривать как монополярную линейную ионную ловушку — Monotrap, являющейся развитием известных квадрупольных ионных ловушек с радиочастотными полями. Возможность комбинации ВЧ и статических электрических полей в Monotrap может быть использована как для усовершенствования аналитических и коммерческих характеристик, так и для разработки новых, более эффективных систем масс-селекции, удержания и транспортировки ионов. По сравнению с известными радиочастотными квадрупольными ИОС Monotrap обладает рядом полезных для инновационного развития динамической масс-спектрометрии свойств.

1. Эффективная конструкция ИОС из двух плоских электронов — сплошного заземленного и дискретного потенциального, выполняемого с использованием современных точных технологий нанесения проводящих покрытий на диэлектрические подложки.

2. Возможность образования различных конфигураций ВЧ и статических электрических полей.

3. Возможность управления параметрами колебаний ионов в квадрупольных ВЧ полях вариацией параметров однородных электрических полей.

Представляется интересным использование *Monotrap* в качестве измерительной ячейки в масс-спектрометрах с преобразованием Фурье. Известными приборами такого типа, в которых информацию о масс-спектрах получают путем спектрального анализа токов, наведенных от периодических колебаний в статических полях ионов, являются FTICR и Orbitrap [7–10]. Создание масс-спектрометров с преобразованием Фурье на основе квадрупольных анализаторов ограничивалось значительными фоновыми сигналами от радиочастотных полей. В *Monotrap* существует возможность оптимального совмещения режима детектирования наведенных токов и подавления наводок от ВЧ полей. Действительно, в ИОС (рис. 4) секулярные колебания ионов между двумя параллельными проводящими плоскостями 1 и 2 создают во внешней цепи гармонический ток $i_H(t) = I_m \sin \Omega t$, что является условием достижения высокой точности измерения масс-спектров. В то же время две симметричные половины дискретного электрона 2 с противоположными ВЧ потенциалами u_i и $-u_i$ создают на детектирующем электроде 1 одинаковые, но противофазные наводки, компенсирующие друг друга. Путем симметрирования геометрии ИОС и ее ВЧ питания степень подавления фонового ВЧ сигнала может быть высокой. Возможность измерения наведенных токов с высоким отношением сигнал/помеха в сочетании с другими полезными свойствами позволяет рассматривать *Monotrap* как перспективную измерительную ячейку для создания масс-спектрометров с преобразованием Фурье.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-97509).

Список литературы

- [1] Dawson P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*. Amsterdam: Elsevier, 1976. 349 p.
- [2] Yavor Mikhail. *Advances in Imaging and Electron Physics*. Amsterdam: Elsevier, 2010. 381 p.
- [3] Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Филиппов И.В., Дятлов Р.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 139–142.
- [4] Carrico J.P. *Dynamic Mass Spectrometry*. Vol. 2. London: Hayden, 1971.
- [5] Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 63–68.
- [6] Cooks R. Graham, Mueller Thomas // *Mass Spectrometry*. 2013. Vol. 2. P. 1–10.
- [7] Makarov A.A. // *Analytical Chemistry*. Vol. 72. P. 1156–1162.
- [8] Knight R.D. // *Applied Phys. Lett.* 1981. Vol. 38. P. 221–222.
- [9] Cilig K.J., Bluhm B.K., Russell D.H. // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1996. Vol. 157/158. P. 129–147.
- [10] Галь Л.Н., Голиков Ю.К., Александров М.Л., Печалина Е.Э., Холин Н.А. Патент SU № 1247973. 1986.
- [11] Marshall A.G., Guan S. // *Rapid Communications Mass Spectrometry* 1996. Vol. 10. P. 1819–1823.
- [12] Гуров В.С., Мамонтов Е.В., Дягилев А.А. *Масс-спектрометрия*. 2007. Т. 4. № 2. С. 139–142.
- [13] Мамонтов Е.В., Дягилев А.А., Грачев Е.Ю. // *Вестник РГРТУ*. 2010. Вып. 32. № 2. С. 84–88.
- [14] Гуров В.С., Мамонтов Е.В., Дубков М.В., Дягилев А.А. // *Радиотехника*. 2012. № 3. С. 75–80.
- [15] Мамонтов Е.В., Грачев Е.Ю., Дягилев А.А., Журавлев В.В. // *Вестник РГРТУ*. 2013. № 2. Вып. 44. С. 96–101.