

01;09;10

## Спектр колебаний заряженных частиц в квадрупольном радиочастотном поле

© М.Ю. Судаков

Рязанский государственный педагогический университет,  
390000 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 1 декабря 1998 г.)

Исследованы закономерности изменения спектрального состава колебаний ионов в ряде областей стабильности квадрупольного фильтра масс. Показано, что частотный спектр представляет собой две системы линий. Вблизи гармоник  $n\omega_0$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  основной частоты в спектре колебаний ионов присутствуют боковые линии  $\omega_n = n\omega_0 \pm \beta\omega_0/2$ , где  $\omega_0$  — круговая частота ВЧ поля,  $\beta$  — параметр стабильности. Вблизи границ областей стабильности колебания имеют вид биений. Для четных значений  $\beta = 2k$ ,  $k = 1, 2, \dots$  частота биений совпадает с частотой поля  $\omega_0$ , а для нечетных границ, где  $\beta = 2k - 1$ , частоты основных биений равны  $\omega_0/2$  и  $3\omega_0/2$ .

### Введение

Динамический захват и удержание заряженных частиц в квадрупольном электрическом периодически изменяющемся во времени поле лежит в основе работы ионной ловушки и квадрупольного фильтра масс [1,2]. Основой для понимания принципов работы таких приборов служит теория параметрического резонанса на базе уравнений Матье и Хилла, описывающих движение заряженных частиц в периодическом квадрупольном поле. Характерные черты спектра и частотный состав колебаний ионов в общем известен [3]. Необходимость детального изучения спектра возникает при анализе нелинейных колебаний ионов в мультипольных полях [4], резонансном выводе ионов из объема удержания путем действия малого внешнего гармонического сигнала [5], а также при сравнительном анализе характеристик движения ионов в ряде областей стабильности уравнения Матье [6].

Задача настоящей работы состоит в разработке эффективных методов расчета спектральных характеристик движения ионов в периодических квадрупольных полях с учетом вязкого трения, изучении состава и структуры колебаний, сравнительный анализ колебаний в ряде областей стабильности.

### Общее решение уравнений движения

Квадрупольным называют электрическое поле, потенциал которого зависит от координат квадратично. В фильтре масс это условие достигается только для двух координат, а в ионной ловушке — для всех трех. Закон движения заряженной частицы в радиочастотном квадрупольном поле имеет вид уравнения Хилла [1]

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \varepsilon \frac{eU(t)}{mr_0^2} x = 0. \quad (1)$$

Здесь  $x$  — координата частицы;  $e/m$  — удельный заряд;  $r_0$  — радиус поля;  $U(t)$  — периодическое с периодом

$T$  питающее напряжение;  $\varepsilon$  — параметр, зависящий от типа прибора и координаты:  $\varepsilon_x = 1$ ,  $\varepsilon_y = -1$  для фильтра масс,  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 1$ ,  $\varepsilon_z = -2$  для трехмерной ловушки. Для учета движения ионов в вязкой среде мы включили в уравнение член затухания с коэффициентом  $\gamma$ . В некоторых случаях затухание принципиально важно для работы прибора. Так, в ионной ловушке фирмы Finigan MAT применение легкого буферного газа позволило значительно улучшить аналитические характеристики прибора [4]. Слабые и частые столкновения массивных частиц с легким буферным газом можно интерпретировать как затухание, поэтому в данном случае движение захваченных частиц можно описать уравнением (1).

Для построения решений уравнений типа (1) из-за периодичности коэффициентов достаточно изучить динамику решений только на одном периоде. Предположим, что для  $0 < t < T$  известна (как правило, в результате численного интегрирования) пара характерных решений  $y_1(t)$  и  $y_2(t)$ , заданных начальными условиями  $y_1(0) = 1$ ,  $y_2(0) = 0$ ,  $\dot{y}_1(0) = 1$ ,  $\dot{y}_2(0) = 0$ . В рамках матричного метода введем вектор обобщенных координат  $X(t)$  и матрицу характерных решений  $Y(t)$

$$X(t) = \begin{bmatrix} x(t) \\ \dot{x}(t) \end{bmatrix}, \quad Y(t) = \begin{bmatrix} y_1(t) & y_2(t) \\ \dot{y}_1(t) & \dot{y}_2(t) \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Из-за линейности уравнения (1) решение для любого момента времени можно найти через начальные условия  $X(0)$  как  $X(t) = Y(t) \cdot X(0)$ . В результате периодичности коэффициентов в уравнении (1) имеем  $X(nT) = Y(T) \cdot X[(n-1)T] = Y^n(T) \cdot X(0)$ . В итоге общее решение для момента времени  $t = nT + \tau$ , где  $0 < \tau < T$ , запишется в виде

$$X(nT + \tau) = Y(\tau) \cdot L^n \cdot X(0), \quad (3)$$

где введено обозначение  $L = Y(T)$  для матрицы преобразования за период.

Следовательно, для определения координат необходимо вычислять произвольную степень матрицы  $L$ . Это

нетрудно сделать, если известны ее собственные векторы и собственные значения  $\lambda_k$ ,

$$L^n \cdot X(0) = \sum_k c_k \cdot \lambda_k^n \cdot l_k. \quad (4)$$

Здесь  $c_k$  — коэффициенты разложения вектора  $X(0)$  по собственным векторам матрицы преобразования за период. Формулы (3), (4) позволяют определить временную зависимость решений произвольного уравнения с периодическими коэффициентами. Мы применяем их для определения решений уравнения Хилла с затуханием. В этом случае матрица преобразования за период является матрицей  $2 \cdot 2$  и ее собственные значения определяются из характеристического уравнения второго порядка

$$\lambda^2 - \lambda \text{Spur}(L) + \text{Det}(L) = 0. \quad (5)$$

Здесь  $\text{Spur}(L)$  — след матрицы  $L$ , а  $\text{Det}(L)$  — детерминант. В зависимости от величины модуля собственных значений возможны две ситуации: собственные значения комплексно сопряжены и по модулю меньше или равны единице. В этом случае движение носит ограниченный характер и траектория частицы называется стабильной. Одно или оба собственных значения имеют абсолютное значение, большее единицы, тогда координата и скорость бесконечно нарастают и траектория частицы называется нестабильной, так как ее движение попадает в область параметрического резонанса.

Для дальнейшего анализа решений уравнения (1) на основе формул (3), (4) и определения характера движения заряженной частицы в периодическом квадрупольном поле необходимо найти собственные значения и собственные векторы матрицы преобразования за период. Прямой проверкой можно убедиться, что если  $y_1(t)$  и  $y_2(t)$  — решения уравнения (1), то величина  $\text{Det}(Y)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{d}{dt} \text{Det}(Y) + 2\gamma \cdot \text{Det}(Y) = 0$$

$$\text{или } \text{Det } Y(t) = \text{Det } Y(0) \exp(-2\gamma t). \quad (6)$$

Следовательно,  $\text{Det}(L) = \text{Det}(Y(T)) = \exp(-2\gamma T)$ . Для дальнейшего удобно ввести матрицу  $M$  из соотношения

$$L = \exp(-\gamma T) \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = M \exp(-\gamma T), \quad (7)$$

так что  $\text{Det}(M) = 1$ . Собственные значения матрицы  $L$  равны  $\lambda = \mu \exp(-\gamma T)$ , где  $\mu$  — собственные значения матрицы  $M$ , которые можно определить из уравнения

$$\mu^2 - \text{Spur}(M) \cdot \mu + 1 = 0. \quad (8)$$

Анализ решений уравнения (8) показывает, что в случае, когда  $|\text{Spur}(M)| < 2$ , собственные значения комплексно сопряжены  $\mu_1 = \mu_2^* = \exp(i\pi\beta)$ . Движение иона (4) в этом случае имеет вид конечных непериодических колебаний и характеризуется числом  $\beta$ , которое

является важнейшим параметром уравнения Хилла. Если же  $|\text{Spur}(M)| > 2$ , то  $\mu_1 = 1/\mu_2 = \exp(\varkappa)$  — при отсутствии затухания движение было бы неустойчивым. Наличие затухания приводит к тому, что движение и в этом случае остается неустойчивым, пока выполняется условие  $|\lambda| < 1$  или  $\ln(\mu_1) < \gamma T$ . Таким образом, затухание приводит к расширению границ областей стабильности [7].

Для стабильных колебательных траекторий имеем собственные значения  $\lambda_1 = \lambda_2^* = \exp(-\gamma T + i\pi\beta)$  и собственные векторы матрицы преобразования за период (для матриц  $L$  и  $M$  они совпадают)

$$m_1 = m_2^* = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{i-A}{B} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Здесь используются обычные обозначения  $A$  и  $B$  для параметров эллипсов захвата [1]

$$A = \frac{m_{11} - m_{22}}{\sin(\pi\beta)}, \quad B = \frac{m_{12}}{\sin(\pi\beta)},$$

$$\cos(\pi\beta) = \frac{m_{11} + m_{12}}{2}. \quad (10)$$

С целью построения общего решения уравнения (1) рассмотрим его частное решение с начальными условиями  $u(0) = 1$ ,  $u'(0) = (i-A)/B$ . В этом случае вектор начальных координат  $X(0) = m_1$  совпадает с собственным вектором матрицы преобразования за период. Согласно формуле (3), данное частное решение для момента времени  $t = nT + \tau$  имеет вид

$$u(t) = \left( y_1(\tau) + \frac{i-A}{B} y_2(\tau) \right) \exp[(-\gamma T + i\pi\beta)n]$$

$$= \phi(t) \exp[(i\Delta - \gamma)t]. \quad (11)$$

Здесь  $\Delta = \pi\beta T$ , а периодическая с периодом  $T$  функция  $\phi(t)$  равна

$$\phi(t) = \left( y_1(\tau) + \frac{i-A}{B} y_2(\tau) \right) \exp[(\gamma - i\Delta)\tau]. \quad (12)$$

Существование решения уравнения Хилла (1) при  $\gamma = 0$  в виде (11) с периодической функцией  $\phi(t)$  является содержанием теоремы Флоке [8]. В связи с этим будем называть функцию  $\phi(t)$  функцией Флоке. Формула (12) дает выражение функции Флоке через два характерных решения уравнения (1). Решение Флоке (11) можно использовать для построения общего решения уравнения Хилла. Если комплексная функция  $u(t)$  является решением действительного уравнения, то комплексно сопряженная к ней функция  $u^*(t)$  будет являться вторым линейно независимым решением, а общее решение можно представить в виде

$$x(t) = Cu(t) + C^*u^*(t) = \left[ C\phi(t) \exp(i\Delta t) \right. \\ \left. + C^*\phi^*(t) \exp(-i\Delta t) \right] \exp(-\gamma t). \quad (13)$$

Постоянная  $C$  определяется из начальных условий  $x(0) = x_0$ ;  $\dot{x}(0) = v_0$ . Используя формулу (13) и начальные условия для решения Флоке, получим

$$C = \frac{x_0 - i \cdot (Ax_0 + Bv_0)}{2}. \quad (14)$$

Формулы (12)–(14) решают задачу построения общего решения уравнения Хилла с затуханием (1), если известны два характерных решения  $y_1(\tau)$  и  $y_2(\tau)$ , которые достаточно вычислить на одном периоде  $0 < \tau < T$ .

## Вычисление фурье-спектра решений

Для вычисления фурье-спектра колебаний заряженной частицы, захваченной в периодическом квадрупольном поле, воспользуемся формулой общего решения (13). Периодическая функция Флоке  $\phi(t)$  разлагается в ряд Фурье

$$\phi(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \varphi_k \exp(ik\omega_0 t), \quad (15)$$

где  $\omega_0 = 2\pi/T$ ,

$$\varphi_k = \frac{1}{T} \int_0^T \phi(t) \cdot \exp(-ik\omega_0 t) dt.$$

Подставляя данное разложение в (13), получим для решений уравнения (1)

$$x(t) = \sum_k \{C\varphi_k \exp[i(k\omega_0 + \Delta)t] + C^* \varphi_k^* \times \exp[-i(k\omega_0 + \Delta)t]\} \exp(-\gamma t). \quad (16)$$

Полученная формула еще не является окончательной из-за множителя  $\exp(-\gamma t)$ . Для того чтобы получить спектр сигнала (16), воспользуемся формулами интегрального фурье-преобразования

$$x(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \cdot e^{-i\omega t} dt, \\ x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\omega) \cdot e^{i\omega t} d\omega. \quad (17)$$

При использовании формул (17) важно поведение функции  $x(t)$  при  $t < 0$ , которое в контексте нашей задачи несущественно. Поэтому без ограничения общности можно доопределить решение (16) при  $t < 0$ , заменив множитель  $\exp(-\gamma t)$  на  $\exp(-\gamma|t|)$ . В итоге получаем спектр колебаний  $x(\omega)$  в виде

$$x(\omega) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\gamma}{\pi} \cdot \frac{C\varphi_k}{(\omega - k\omega_0 - \Delta)^2 + \gamma^2} + \frac{\gamma}{\pi} \cdot \frac{C^* \varphi_k^*}{(\omega + k\omega_0 + \Delta)^2 + \gamma^2} \right]. \quad (18)$$

Формула (18) раскрывает структуру спектра параметрических колебаний заряженной частицы, захваченной в радиочастотном квадрупольном поле. Спектр представляет собой систему линий одинаковой ширины  $\gamma$  вблизи центральных частот  $n\omega_0$ , сдвинутых в "красную" и "синюю" область на величину  $\Delta$ :  $\omega_n^+ = n\omega_0 + \Delta$ ;  $\omega_n^- = (n+1)\omega_0 - \Delta$ ;  $n = 0, 1, 2, \dots$ . При отсутствии затухания в пределе  $\gamma \rightarrow 0$  спектр становится дискретным

$$x(\omega) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[ C\varphi_k \delta(\omega - k\omega_0 - \Delta) + C^* \varphi_k^* \delta(\omega + k\omega_0 + \Delta) \right]. \quad (19)$$

Формулы (18), (19) решают задачу анализа спектра параметрических колебаний. Обратная задача синтеза колебаний через спектр решается по формуле (17), а в случае отсутствия затухания с учетом особенностей спектра (19) можно записать

$$x(t) = 2 \operatorname{Re} \left\{ C \sum_{k=-\infty}^{\infty} \varphi_k \exp[i(k\omega_0 + \Delta)t] \right\}. \quad (20)$$

Для вычисления спектра необходимо вычислить комплексные амплитуды гармоник  $\varphi_k$ . Для этого необходимо определить пару характерных решений уравнения Хилла  $y_1(t)$  и  $y_2(t)$  в течение одного периода  $T$ . Амплитуды гармоник, согласно (12), (15), определяются как

$$\varphi_k = \Phi(k\omega_0 + \Delta), \quad (21)$$

где

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{T} \int_0^T \left[ y_1(t) + \frac{i-A}{B} y_2(t) \right] \cdot \exp(-i\omega t) dt.$$

Параметры эллипсов  $A, B$  и величина частотного сдвига  $\Delta = \pi\beta T$  определяются согласно (10) через значения тех же самых решений в конце периода  $m_{11} = y_1(T)$ ,  $m_{12} = y_2(T)$  и  $m_{22} = \dot{y}_2(T)$ . Применим теперь полученные формулы для вычисления спектра колебаний ионов в наиболее важных на практике случаях.

## Условия стабильности и спектр уравнения Матье

Полученные формулы для спектра параметрических колебаний заряженной частицы в квадрупольном поле справедливы при любой форме периодического питающего напряжения. Значения амплитуд и фаз гармоник зависят от конкретной формы питания  $U(t)$ . В практической масс-спектрометрии чаще всего применяется гармоническое питание  $U(t) = U + V \cos(\omega_0 t)$ , и уравнение (1) сводится к уравнению Матье. В этом случае характер движения ионов данной массы определяется

двумя безразмерными параметрами Матье, связанными с амплитудой переменной и постоянной составляющих,

$$a = \varepsilon \frac{8eU}{mR_0^2\omega_0^2}, \quad q = \varepsilon \frac{4eV}{mR_0^2\omega_0^2}. \quad (22)$$

На плоскости параметров  $(a, q)$  можно выделить области устойчивости, где величина  $\beta$  является действительной и области неустойчивости, для которых имеет место параметрический резонанс. Границы областей определяются условием  $\cos(\pi\beta) = \pm 1$ . Важнейший параметр уравнения Хилла  $\beta$  определяется с точностью до 1 и по его значению нельзя однозначно определить, к какой области устойчивости относится данное движение. Поэтому для высших областей устойчивости принят диапазон  $n - 1 < \beta < n$ , где  $n$  — номер области [6]. Отметим, что на характеристиках движения выбор того или иного диапазона изменения  $\beta$  никак не сказывается, однако смысл формул от этого может изменяться. В нашем случае величина  $\beta$  через частотный сдвиг  $\Delta$  входит в выражение для частот и амплитуд гармоник  $\varphi_k$ . Для первой области стабильности  $0 < \beta < 1$ , поэтому низшая частота колебаний равна  $\beta\omega_0/2$  (амплитуда  $\varphi_0$ ), а для второй области  $1 < \beta < 2$  и низшая частота равна  $(1 - \beta/2)\omega_0$  (амплитуда  $\varphi_{-1}$ ).

Произвол в определении величины  $\beta$  не позволяет установить качественное различие между областями устойчивости. Это различие наиболее ярко выявляется через изучение "угловых" параметров уравнения Хилла [9]. Последние определяются на основе аналогии уравнения Хилла (1) с уравнением гармонических колебаний осциллятора

$$\begin{aligned} \varkappa_1 &= \int_{U(t)>0} \sqrt{\frac{e}{mR_0^2} U(t)} \cdot dt, \\ \varkappa_2 &= \int_{U(t)<0} \sqrt{-\frac{e}{mR_0^2} U(t)} \cdot dt. \end{aligned} \quad (23)$$

Выражение, стоящее под корнем в формулах (23), является квадратом мгновенной частоты колебаний осциллятора. Поэтому физический смысл углового параметра  $\varkappa_1$  — набег фазы колебательного движения осциллятора в течение положительного напряжения. В течение отрицательного напряжения частота осциллятора является мнимой и движение не носит колебательного характера. В работе [9] на примерах гармонического и импульсного питания показано, что области стабильности с номером  $n$  целиком лежат в пределах  $(n-1)\pi < \varkappa_1 < n\pi$ . Таким образом, области отличаются друг от друга набегом фазы колебаний иона на одном периоде поля. В течение положительного напряжения: в первой области ион совершает не более половины колебания, во второй — почти целое колебание и т.д. Это отражается на числе нулей и максимумов в зависимости параметров эллипсов захвата  $A, B, \Gamma$  от фазы поля [6], что и послужило причиной использования диапазона

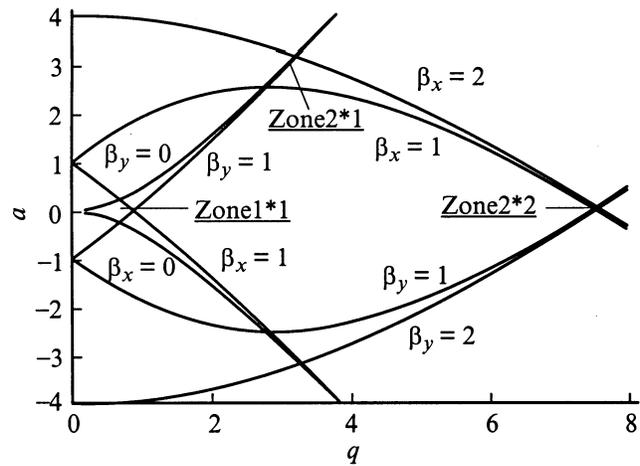


Рис. 1. Диаграмма стабильности квадрупольного фильтра масс.

$n - 1 < \beta < n$  для высших областей устойчивости. При таком определении можно сказать, что физический смысл величины  $\beta/2$  — число колебаний иона на одном периоде поля.

Очевидно, что изменение  $\beta$  сказывается и на спектральных характеристиках движения. В формуле (21) под интегралом стоит пара решений уравнения Хилла. С увеличением номера области стабильности они совершают все большее число осцилляций на одном периоде поля. Поэтому ширина спектральной функции  $\Phi(\omega)$  возрастает прямо пропорционально номеру области устойчивости, что означает общее расширение спектра колебаний. Этот результат подтверждается ниже расчетами спектра для некоторых наиболее важных точек в стабильных областях.

В реальности движение ионов осуществляется в трехмерном пространстве. Для фильтра масс сортировка осуществляется по двум направлениям при условии  $a_y = -a_x$ , а в ионной ловушке — по всем трем направлениям при условии  $a_x = a_y = -a_z/2$ . Поэтому на плоскости параметров Матье  $(a, q)$  строят совместные диаграммы стабильности и выделяют "зоны", в которых движение является стабильным во всех измерениях. Пример такой диаграммы для фильтра масс приведен на рис. 1. Для ионов различной массы параметры  $(a, q)$  лежат на одной "рабочей" прямой, проходящей через начало координат и имеющей угловой коэффициент наклона  $\text{tg } \alpha = 2U/V$ . С целью фильтрации ионов различной массы параметры питающего напряжения подбирают таким образом, чтобы рабочая прямая пересекала угол одной из зон стабильности, тогда ионы, не попадающие внутрь зоны стабильности, проникают в область параметрического резонанса по одной из координат и осаждаются на электродах полеобразующей системы. Поэтому мы уделяем особое внимание изучению спектральных характеристик движения для точек в вершинах зон стабильности.

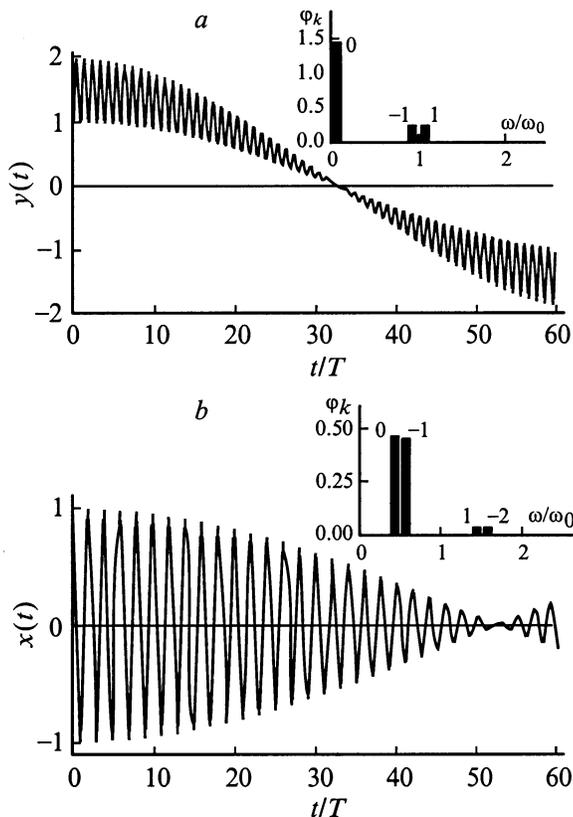
## Спектр колебаний в вершинах зон стабильности

При изучении уравнения Матве используются безразмерный параметр времени  $\xi = \omega_0 t/2$ . В безразмерных единицах период питающего напряжения равен  $T = \pi$ , а частота  $\omega_0 = 2$ . При выборе нулевой начальной фазы периодическое питание в уравнении Матве  $U(\xi) = a + 2q \cos(2\xi)$  обладает симметрией, в результате которой параметр эллипса  $A$  получается равным нулю, а амплитуды гармоник  $\varphi_k$  чисто действительными. В этом случае, согласно (20), можно записать характерное решение  $y_1$  в виде

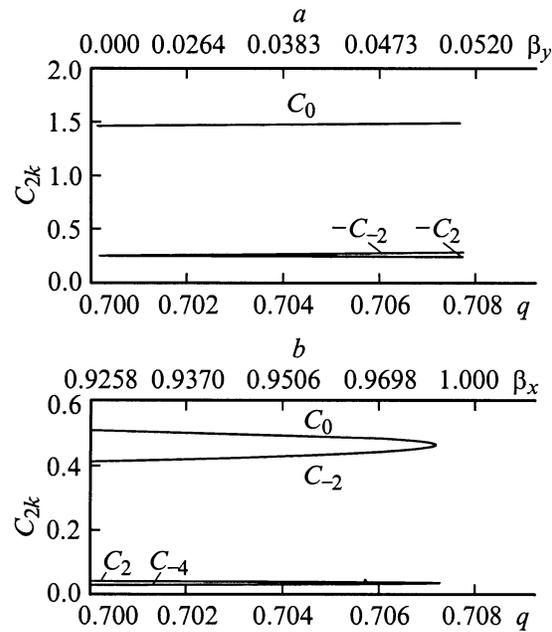
$$y_1(t) = 2 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \varphi_k \cos(k\omega_0 + \Delta)t$$

$$= \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_{2k} \cos(k\omega_0 + \Delta)t, \quad \varphi_k = \frac{1}{2} C_{2k}. \quad (24)$$

Данная формула позволяет установить связь между амплитудами  $\varphi_k$  и коэффициентами  $C_{2k}$ , которые традиционно используются в литературе [3].



**Рис. 2.** Колебание и его спектр (на вставке) в вершине первой области стабильности:  $a$  — по координате  $Y$ ,  $\beta_y = 0.015185$ ;  $b$  — по координате  $X$ ,  $\beta_x = 0.99046$ . Рабочая точка  $a = 0.2368$ ,  $q = 0.706$  лежит на прямой, соответствующей разрешению  $R = 1000$ .



**Рис. 3.** Зависимость амплитуд спектральных компонент колебаний от параметра  $q$  для верхней вершины зоны  $1 \cdot 1$  вдоль линии, соответствующей теоретической разрешающей способности  $R = 100$ :  $a$  — колебание по  $Y$ ,  $b$  — колебание по  $X$ .

Верхняя вершина зоны  $1 \cdot 1$  образована пересечением линий  $\beta_x = 1$  и  $\beta_x = 0$ . Колебания вдоль осей  $X$  и  $Y$  имеют различный характер. Для колебаний по оси  $Y$  имеем  $\beta_y \approx 0$ , гармоника с частотой  $\Delta_y = \beta_y \omega_0/2$  имеет наибольшую амплитуду  $\phi_0$ , гармоники с частотами  $\omega_0 + \Delta_y$  и  $\omega_0 - \Delta_y$  имеют примерно равные амплитуды  $\phi_1$  и  $\phi_{-1}$ , а остальные гармоники незначительны. В этом случае движение имеет характер низкочастотного колебания с частотой  $\Delta_y$  с примесью биений на несущей частоте  $\omega_0$  (рис. 2,  $a$ ). Период биений равен  $T/\beta_y$  и совпадает с полупериодом низкочастотного колебания. Для колебаний по оси  $X$  имеем  $\beta_x \approx 1$ , гармоники с частотой  $\beta_x \omega_0/2$  и  $\omega_0 - \beta_x \omega_0/2$  имеют наибольшую и примерно равную амплитуду. Движение по  $X$  (рис. 2,  $b$ ) имеет характер биений с несущей частотой  $\omega_0/2$  с примесью биений на частоте  $3\omega_0/2$  (они образованы гармониками с частотами  $\omega_0 + \beta_x \omega_0/2$  и  $2\omega_0 - \beta_x \omega_0/2$ ). Период обоих биений равен  $T/(1 - \beta_x)$ .

В таблице представлены результаты расчета спектров колебаний для вершины зоны  $1 \cdot 1$  и других зон. Параметры  $a, q$  взяты на рабочих прямых, соответствующих разрешающей способности  $R = 1000$ . Из расчетов, приведенных в таблице, можно видеть, как изменяется спектр в высших зонах стабильности. Верх зоны  $2 \cdot 1$  образован пересечением границ  $\beta_x = 2$  и  $\beta_y = 0$ . В обоих случаях имеется низкочастотное колебание  $\beta_y \omega_0/2$  и  $(1 - \beta_x/2)\omega_0$ , а также биения на частоте  $\omega_0$ . Однако для первой области стабильности (колебания по  $Y$ ) биения

Спектральные компоненты в различных зонах стабильности

Параметр	Верх зоны 1 · 1	Верх зоны 2 · 1	Низ зоны 2 · 1	Верх зоны 2 · 2
$a$	0.236813	3.16329	2.52194	0.026175
$q$	0.706000	3.23408	2.8153	7.54728
$\beta_x$	0.988491	1.978873	1.025012	1.847750
$\varphi_{0,x}(C_0/2)$	0.467997	63.86192	59.89509	173.7649
$\varphi_{-1,x}(C_{-2}/2)$	0.455282	-1.867393	-58.16327	-22.37399
$\varphi_{1,x}(C_2/2)$	0.038039	16.72962	26.86175	100.3778
$\varphi_{-2,x}(C_{-4}/2)$	0.036524	-62.03566	-27.43166	-173.7560
$\varphi_{2,x}(C_4/2)$	0.001089	-1.669366	3.3522398	22.79408
$\beta_y$	0.0151852	0.102606	0.9194426	1.1550037
$\varphi_{0,y}(C_0/2)$	1.4736736	5.749320	30.18155	3.308715
$\varphi_{-1,y}(C_{-2}/2)$	-0.250983	-3.006374	-28.19290	2.628310
$\varphi_{1,y}(C_2/2)$	-0.243811	-2.635821	-7.906595	-3.224624
$\varphi_{-2,y}(C_{-4}/2)$	0.0110046	0.537883	6.766214	-3.566485
$\varphi_{2,y}(C_4/2)$	0.0105312	0.431949	0.837913	0.9554039

имеют меньшую амплитуду, а для второй амплитуда с низкочастотных колебаний намного меньше амплитуды биений (колебания по  $X$ ). Низ зоны 2 · 1 образован пересечением двух границ  $\beta = 1$ , относящихся к первой области для колебания по  $Y$  и ко второй для колебания по  $X$ . В обоих случаях колебания представляют собой биения на частотах  $\omega_0/2$  (гармоники  $\varphi_0, \varphi_{-1}$ ) с примесью биений на частоте  $3\omega_0/2$  (гармоники  $\varphi_1, \varphi_{-2}$ ). Для первой области (колебания по  $Y$ ) амплитуда биений на частоте  $\omega_0/2$  существенно больше биений на частоте  $3\omega_0/2$ , а для второй (колебания по  $X$ ) их амплитуды сравнимы. Для колебаний во второй области биения на частоте  $3\omega_0/2$  могут и превышать по амплитуде биения на частоте  $\omega_0/2$  (см. таблицу: верх зоны 2 · 2, колебания по  $Y$ ).

Изменение амплитуд спектральных компонент при изменении параметра  $q$  представлены на рис. 3, 4. На рис. 3,  $a$  показано изменение амплитуд спектральных колебаний для движения по оси  $Y$  в вершине первой области стабильности, т.е. вблизи границы  $\beta_y = 0$ . Видно, что зависимость слабая — амплитуды компонент почти не изменяются с изменением параметра  $q$ . Для той же самой границы  $\beta_y = 0$ , но при более высоких значениях параметра  $q$ , соответствующих вершине зоны 2 · 1, зависимость более ярко выражена и носит нелинейный характер (рис. 4,  $a$ ). В обоих случаях на самой границе  $\beta_y = 0$  амплитуды компонент принимают некоторые предельные значения. Похожее поведение проявляет зависимость компонент спектра колебаний по оси  $X$  вблизи границы  $\beta_x = 1$  (рис. 3,  $b$ ). Однако во второй области стабильности вблизи границы  $\beta_x = 2$  зависимость качественно иная — на границе области амплитуды спектральных компонент принимают бесконечно большие значения (рис. 4,  $b$ ). Бесконечный рост амплитуд спектральных компонент при приближении к границам области устойчивости характерен для второй области стабильности. На рис. 5 показано изменение компонент во второй области стабильности вдоль линии

$a = 0$  от границы  $\beta_x = 1$  до границы  $\beta_x = 2$ . Из рисунка видно, что на границах стабильной области амплитуды спектральных компонент устремляются в бесконечность.

Возможно, что это обстоятельство объясняет преимущества работы в высших областях стабильности по сравнению с первой зоной. Амплитуда колебаний стабильных ионов вблизи границы  $\beta_x = 1$  резко возрастает при уменьшении величины  $\beta_x - 1$ . Поэтому заданный уровень разрешающей способности удается достигнуть при

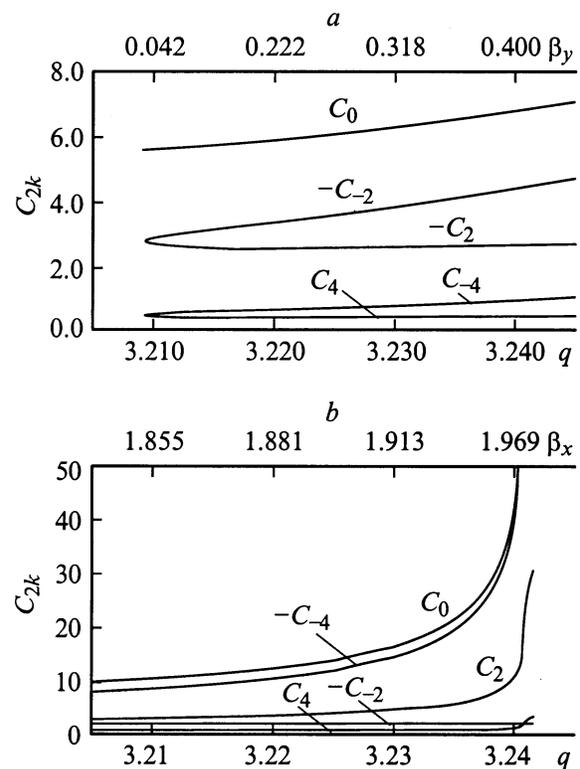
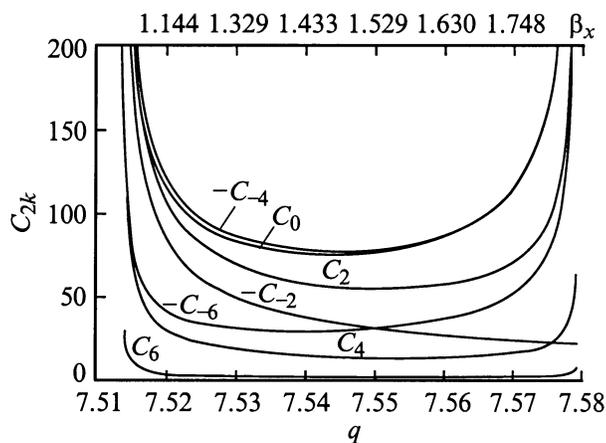


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для верхней вершины зоны 2 · 1.



**Рис. 5.** Зависимость амплитуд спектральных компонент колебаний от параметра  $q$  внутри зоны  $2 \cdot 2$  вдоль линии  $a = 0$ .

меньших значениях  $\beta_x - 1$ , а следовательно, за меньшее время периодов колебаний иона в квадрупольном поле и при меньшей общей длине стержней.

## Выводы

В результате исследования, проведенного в данной работе, изучен спектр параметрического колебания, описываемого уравнением Хилла (1). В общем случае спектр (18) представляет собой две системы линий. Вблизи каждой из гармоник  $n\omega_0$  основной частоты  $\omega_0$  имеются линия, сдвинутая в "красную" область на величину  $\Delta - \beta\omega_0/2$ , и линия, сдвинутая в "синюю" область на ту же величину. При наличии линейного затухания все линии имеют одинаковую полуширину  $\gamma$ , а в отсутствие затухания спектр становится дискретным. Зависимость от начальных условий выражается через множитель  $C$  (14), а спектральный состав определяется формой питающего напряжения. Амплитуды спектральных компонент можно вычислить через единую спектральную функцию  $\Phi(\omega)$ , которая определяется парой характерных решений уравнения в течение одного периода (21). Использование формулы (21) весьма эффективно в численных расчетах.

Характер колебаний существенно зависит от фундаментального параметра  $\beta$ . В первой области стабильности, где  $0 < \beta < 1$ , наибольшую амплитуду имеет низкочастотная гармоника  $\beta\omega_0/2$ , поэтому вблизи границы  $\beta = 0$  колебания близки к гармоническим. Вблизи границы  $\beta = 1$  амплитуды и частоты гармоник  $\beta\omega_0/2$  и  $(2 - \beta)\omega_0/2$  почти одинаковы, и поэтому получаются биения с несущей частотой  $\omega_0/2$ . Для высших зон стабильности характерно расширение спектра колебаний, но колебания всегда представляют собой биения. Так, во второй зоне вблизи границы  $\beta = 1$  помимо биений с несущей частотой  $\omega_0/2$  имеются биения с несущей частотой  $3\omega_0/2$ , образованные гармониками  $(4 - \beta)\omega_0/2$

и  $(2 + \beta)\omega_0/2$ . Частота обоих биений совпадает и равна  $(\beta - 1)\omega_0$ . Временная реализация колебания выглядит как сложное биение с частотой  $(\beta - 1)\omega_0$ . Это может ввести в заблуждение, так как частота биений, которая и определяет вид колебания, фактически в спектре колебаний отсутствует. Вблизи границы  $\beta = 2$  колебания представляют собой сумму биений на несущих частотах  $\omega_0, 3\omega_0, \dots$ . Частота всех биений равна  $(2 - \beta)\omega_0$  и совпадает с частотой низкочастотной гармоники  $\varphi_{-2}$ , которая имеется в спектре колебаний. Однако вблизи границы  $\beta = 2$  амплитуда низкочастотной гармоники  $\varphi_{-2}$  намного меньше амплитуд гармоник, которые образуют биения. Реальные траектории ионов всегда имеют вид биений, что связано с периодичностью решений уравнения Матье для случаев, когда  $\beta = m/n$  представляет собой правильную дробь [8].

Амплитуды спектральных компонент не зависят от фазы питающего напряжения, а определяются, как и параметры  $(\beta_x, \beta_y)$ , положением рабочей точки  $(a, q)$  на диаграмме стабильности. Изучение их изменения внутри зон стабильности является намного более информативным, чем изучение траекторий движения во времени и на фазовой плоскости. Исследование, проведенное в данной работе, показывает, что в первой области стабильности при приближении к границам амплитуды спектральных компонент стремятся к предельным значениям, а во второй области вблизи границ стремятся к бесконечным значениям. По мнению автора, это объясняет известный факт [6], что для приборов, работающих в высших зонах стабильности, заданный уровень разрешения достигается при меньшей длине стержней полеобразующей системы, т.е. при меньшем количестве периодов взаимодействия ионов с квадрупольным полем.

В заключение автор пользуется возможностью выразить свою признательность Н.В. Коненкову за поддержку и плодотворное обсуждение материалов данной работы.

## Список литературы

- [1] Dawson P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1976.
- [2] March R.E., Hughes R.J. *Quadrupole Ion Storage Mass Spectrometry*. New York: Wiley Interscience, 1989.
- [3] McLachlan N.W. *Theory and Applications of Mathieu Functions*. Oxford: Clarendon, 1947.
- [4] Wang Y., Franzen J., Wanczek K.P. // *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* 1993. Vol. 124. P. 125–144.
- [5] Alfred R.L., Londry F.A., March R.E. // *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* 1993. Vol. 125. P. 171–185.
- [6] Konenkov N.V., Kratenko V.I. // *Inf. J. Mass Spec. Ion Proc.* 1991. Vol. 108. P. 115–136.
- [7] Арнольд В.И. *Математические методы классической механики*. М.: Наука, 1989.
- [8] *Справочник по специальным функциям* / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 537–540.
- [9] Судаков М.Ю. // *ЖТФ*. 1994. Т. 64. С. 170–178.