

## Акцептанс и пропускание квадрупольного фильтра масс с префильтром

© В.Б. Алмазов,<sup>1</sup> Н.В. Коненков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт аналитического приборостроения РАН,  
190103 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина,  
390000 Рязань, Россия  
e-mail: diamondvictor@mail.ru

(Поступило в Редакцию 8 ноября 2016 г. В окончательной редакции 24 марта 2017 г.)

Предложена аналитическая модель квадрупольного фильтра масс с дополнительным радиочастотным квадруполем (префильтром) на его входе, основанная на модели переходного поля в области между торцами электродов фильтра масс и электродами префильтра. Методами динамики фазового пространства исследованы характеристики составного фильтра масс. При наличии входного префильтра вместо входной диафрагмы  $y$ -акцептанс увеличивается в 1.5 раза относительно  $x$ -акцептанса. С увеличением времени пребывания иона в краевом поле контур  $y$ -акцептанса имеет тенденцию к вращению на фазовой плоскости, а контур  $x$ -акцептанса уширяется по координате  $x$ . Функция пропускания с увеличением времени пребывания иона в краевом поле имеет растущий и осциллирующий характер. Результат численного эксперимента с использованием программного обеспечения SIMION 8 отличается от результата аналитического расчета на 14% для  $x$ -акцептанса и на 35% для  $y$ -акцептанса.

DOI: 10.21883/JTF.2017.10.45002.2092

### Введение

Квадрупольный фильтр масс (КФМ), являющийся одним из наиболее часто используемых масс-анализаторов в современной технике масс-спектрометрии, был впервые предложен Паулем [1]. Одним из факторов, ограничивающим коэффициент пропускания и разрешающую способность КФМ, является входное краевое поле [2,3]. Впервые для увеличения чувствительности КФМ к ионам низких энергий (к ионам больших масс) использование короткого радиочастотного (РЧ) квадрупольного (или префильтра), устраняющего постоянный потенциал на входе КФМ (так называемый метод *delayed DC ramp*), было предложено Брубаккером [4]. Исследования [5,6] подтверждают, что данный метод позволяет увеличить пропускание ионов тяжелых масс и тем самым устранить негативное влияние входного краевого поля.

Кроме того, в [7–9] приводятся доказательства того, что использование префильтра позволяет увеличить пропускание и легких ионов за счет уменьшения максимальных поперечных смещений ионов в КФМ. Это означает расширение эффективной области входной апертуры КФМ и, следовательно, пропускания КФМ в целом, за счет движения ионов внутри префильтра только в РЧ-поле.

Представляется важным знание акцептанса КФМ, модифицированного префильтром, для целей согласования анализатора и источника ионов.

Впервые расчет фазовых эллипсов КФМ и контуров пропускания при наличии входного краевого поля (без префильтра) осуществил Доусон [3]. В работе использо-

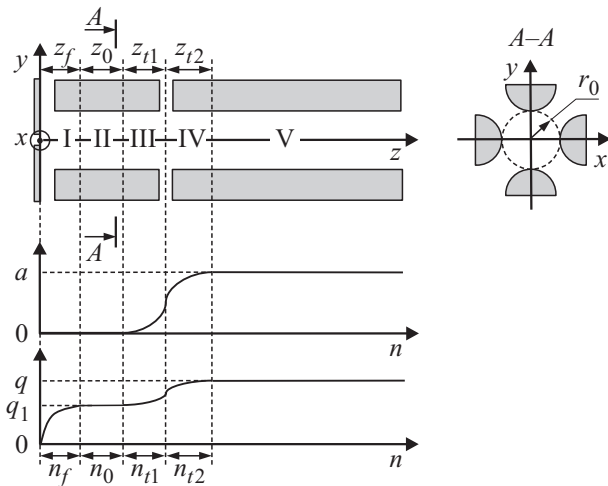
валась линейная модель нарастания поля от заземленной входной диафрагмы до торцов электродов КФМ. Позже подход Доусона был развит в работе [10] на основе модели краевого поля с экспоненциально нарастающим потенциалом [11]. В [12] проводился расчет фазовых эллипсов и траекторий движения ионов для КФМ с исключенной постоянной составляющей в начальной части КФМ, но при этом также использовались линейные модели нарастания потенциала поля.

Целью настоящей работы является исследование влияния префильтра на акцептанс и пропускание КФМ и сравнение этих характеристик со случаем, когда КФМ работает без префильтра. В расчетах использовались методы динамики фазового пространства [2,12], а также предложенная ранее модель переходного поля [13].

### Уравнения движения ионов в КФМ с префильтром

Структура электродов КФМ с префильтром показана на рис. 1. Префильтр представляет собой четыре коротких электрода, близко примыкающие к электродам КФМ и имеющие такую же форму профиля, как у электродов КФМ [4–9]. Мы выделяем следующие области электрического поля внутри такой электродной системы [13]: (I) входное краевое поле между заземленной входной диафрагмой и префильтром, (II) поле префильтра, достигшее стационарного значения, (III, IV) переходное поле между префильтром и КФМ, (V) поле КФМ.

В области входного краевого поля (участок I, рис. 1) происходит нарастание РЧ-составляющей поля, т.е. параметра  $q_1$ , при этом постоянная составляющая от-



**Рис. 1.** Схема электродной системы КФМ с префильтром и графики изменения параметров  $a$ ,  $q$ ; координата  $z$  — расстояние, выраженное в единицах радиуса поля  $r_0$ , координата  $n$  — время нахождения иона в заданной области, выраженное в количестве циклов РЧ-поля.

сутствует и параметр  $a = 0$ . Протяженность области составляет  $z_f$  в единицах  $r_0$ . Ион проводит в этой области  $n_f$  циклов РЧ-поля. Используя модель краевого поля Хантера–Макинтоша [11], можно записать уравнения движения ионов в области входного краевого поля по поперечным координатам  $x$  и  $y$  следующим образом:

$$\begin{aligned} x'' - [2q_1 f(z) \cos 2(\xi - \xi_0)]x &= 0, \\ y'' + [2q_1 f(z) \cos 2(\xi - \xi_0)]y &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $z = z_f \xi / (n_f \pi)$ , для  $0 \leq \xi < \pi n_f$  — продольная координата в единицах  $r_0$ ,  $\xi = \omega t / 2$  — безразмерное время,  $q_1 = 4eV_1 / (m\omega^2 r_0^2)$  — параметр уравнения Матъе,  $e$  и  $m$  — заряд и масса иона,  $V_1$  и  $\omega$  — амплитуда и круговая частота РЧ-напряжения,  $r_0$  — радиус вписанной окружности между вершинами электродов (радиус поля [2]),  $\xi_0$  — фаза влета иона в РЧ-поле,  $f(z) = 1 - \exp(-c_1 z - c_2 z^2)$  — функция краевого поля Хантера–Макинтоша, описывающая нарастание потенциала вдоль оси  $z$ ,  $c_1$  и  $c_2$  — константы, зависящие от расстояния между входной диафрагмой и торцами префильтра (рис. 1).

В области полного поля префильтра (участок II, рис. 1), протяженностью  $z_0$ , действует только РЧ-составляющая (параметр  $q_1$  постоянен) и полностью отсутствует постоянная составляющая (параметр  $a = 0$ ). Уравнения движения в этой области имеют вид

$$\begin{aligned} x'' - [2q_1 \cos 2(\xi - \xi_0)]x &= 0, \\ y'' + [2q_1 \cos 2(\xi - \xi_0)]y &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

на временном интервале  $\pi n_f \leq \xi < \pi(n_f + n_0)$ ;  $n_0$  — количество периодов РЧ-поля, которое проводит ион в полном поле префильтра.

В области переходного поля между электродами префильтра и КФМ происходит постепенное нарастание постоянной составляющей поля, т.е. параметра  $a$ , и постепенное нарастание РЧ-составляющей, т.е. параметра  $q_1$ , до уровня  $q$ . Область переходного поля подразделяется на два симметричных участка (участки III, IV на рис. 1) согласно [13]. Протяженность участков в единицах радиуса поля  $r_0$  составляет  $z_{t1}$ ,  $z_{t2}$  соответственно. Количества периодов РЧ-поля, в течение которого ион находится в этих участках, равны соответственно  $n_{t1}$ ,  $n_{t2}$ .

Для участка III (рис. 1) уравнения движения ионов можно записать следующим образом [13]:

$$\begin{aligned} x'' + [a f_{t1}(z) - 2(q_1 + (q - q_1) f_{t1}(z)) \cos 2(\xi - \xi_0)]x &= 0, \\ y'' - [a f_{t1}(z) - 2(q_1 + (q - q_1) f_{t1}(z)) \cos 2(\xi - \xi_0)]y &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $z = z_{t1} [\pi(n_f + n_0 + n_{t1}) - \xi] / (n_{t1} \pi)$  — продольная координата в единицах  $r_0$  на интервале  $\pi(n_f + n_0) \leq \xi < \pi(n_f + n_0 + n_{t1})$ ,  $f_{t1}(z) = 0.5 \exp(-d_1 z - d_2 z^2)$  — функция переходного поля в конце префильтра.

Для участка IV (рис. 1) уравнения движения ионов будут иметь вид [13]

$$\begin{aligned} x'' + [a f_{t2}(z) - 2(q_1 + (q - q_1) f_{t2}(z)) \cos 2(\xi - \xi_0)]x &= 0, \\ y'' - [a f_{t2}(z) - 2(q_1 + (q - q_1) f_{t2}(z)) \cos 2(\xi - \xi_0)]y &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $z = z_{t2} [\xi - \pi(n_f + n_0 + n_{t1})] / (n_{t2} \pi)$  — продольная координата для  $\pi(n_f + n_0 + n_{t1}) \leq \xi < \pi(n_f + n_0 + n_{t1} + n_{t2})$ ,  $f_{t2}(z) = 1 - 0.5 \exp(-d_1 z - d_2 z^2)$  — функция переходного поля в начале КФМ.

В области действия полного поля КФМ (участок V на рис. 1) справедливо каноническое уравнение Матъе [1,2,14]:

$$\begin{aligned} x'' + [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)]x &= 0, \\ y'' - [a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)]y &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

для времени  $\xi \geq \pi(n_f + n_0 + n_{t1} + n_{t2})$ .

При написании уравнений движения (1)–(5) предполагается, что поля КФМ и префильтра имеют идеальное гиперболическое распределение потенциала, а скорость иона вдоль оси  $z$  постоянна. Для применения уравнений (1)–(5) к реальному КФМ с префильтром необходимо учитывать, что поперечные координаты  $x$ ,  $y$  и скорости  $x'$ ,  $y'$  иона выражаются в безразмерных величинах, связанных с соответствующими размерными величинами следующим образом:

$$x = X/r_0, \quad y = Y/r_0, \quad x' = V_x / (\pi r_0 f), \quad y' = V_y / (\pi r_0 f), \quad (6)$$

где  $X, Y$  — поперечные размерные координаты иона,  $V_x, V_y$  — поперечные размерные скорости иона,  $f = \omega / (2\pi)$  — частота РЧ-напряжения КФМ и префильтра.

## Метод расчета

Акцептанс КФМ может быть представлен контуром по заданному уровню пропускания [10,15], который определяется как граница области перекрытия большого числа фазовых эллипсов, равномерно распределенных по всему диапазону начальных фаз  $\xi_0$  на интервале  $(0-\pi)$ . В случае, если общее количество эллипсов равно 1000, для уровня пропускания 100% необходимо, чтобы эта область включала в себя все 1000 эллипсов. Соответственно для определения контура по уровню пропускания 50% область перекрытия должна включать в себя 500 эллипсов из 1000. Точность определения контура повышается с увеличением числа используемых эллипсов для начальных фаз  $\xi_0$ . Фазовый эллипс (или эллипс захвата) полного поля КФМ в одной из плоскостей  $xz$  или  $yz$  для одной заданной начальной фазы  $\xi_0$  рассчитывался из уравнения [2]

$$\Gamma u^2 + 2Au \frac{du}{d\xi} + B \left( \frac{du}{d\xi} \right)^2 = \varepsilon. \quad (7)$$

Здесь  $u$  — координата  $x$  или  $y$ ,  $\varepsilon$  — площадь эллипса, деленная на  $\pi$ . Параметры эллипса  $A$ ,  $B$ ,  $\Gamma$  определялись из элементов матрицы преобразования  $M$  [2]

$$A = \frac{m_{11} - m_{22}}{2 \sin \pi\beta}, \quad B = \frac{m_{12}}{\sin \pi\beta}, \quad \Gamma = \frac{-m_{21}}{\sin \pi\beta}, \quad (8)$$

где  $\beta = \arccos[(m_{11} + m_{22})/2]/\pi$  — параметр стабильности (характеристический показатель уравнения Матье).

Параметр  $\varepsilon$  эллипса равен [2]

$$\varepsilon = 1/B_{\max}, \quad (9)$$

где  $B_{\max}$  — максимальное значение параметра  $B(\xi_0)$ .

Матрица преобразования  $M$  рассчитывалась на интервале  $[\pi(n_f + n_0 + n_{t1} + n_{t2}), \pi(n_f + n_0 + n_{t1} + n_{t2} + 1)]$ , протяженностью  $\pi$ , т.е. одного полного периода РЧ-поля, в области полного поля КФМ (участок V на рис. 1) как [2]:

$$\begin{bmatrix} u \\ u' \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} u_0 \\ u'_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_0 \\ u'_0 \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Здесь  $u_0, u'_0$  — поперечные координата и скорость в начале полного поля КФМ,  $u, u'$  — поперечные координата и скорость после одного периода полного поля КФМ. Для определения элементов матрицы преобразования  $M$  необходимо задаться двумя парами начальных условий:  $u_0 = 0, u'_0 = 1$  и  $u_0 = 1, u'_0 = 0$ . Для расчета матрицы преобразования  $M$  интегрировались численно уравнения движения ионов (5).

Фазовый эллипс полного поля КФМ модифицируется краевым, полным и переходным полями префильтра. Уравнение модифицированного эллипса имеет вид [2]

$$\Gamma_a u^2 + 2A_a u \frac{du}{d\xi} + B_a \left( \frac{du}{d\xi} \right)^2 = \varepsilon. \quad (11)$$

Параметры модифицированного эллипса  $A_a, B_a, \Gamma_a$  определялись следующим образом [2,10]:

$$\begin{bmatrix} B_a \\ A_a \\ \Gamma_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S'^2 & 2SS' & S^2 \\ C'S' & C'S + S'C & CS \\ C'^2 & 2CC' & C^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} B \\ A \\ \Gamma \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Элементы  $S, S', C, C'$  матрицы преобразования  $M_f$  рассчитывались на интервале  $[0, \pi(n_f + n_0 + n_{t1} + n_{t2})]$  путем численного интегрирования уравнений движения ионов (1)–(4) [10]:

$$\begin{bmatrix} u_e \\ u'_e \end{bmatrix} = M_f \begin{bmatrix} u_a \\ u'_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C & S \\ C' & S' \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_a \\ u'_a \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Здесь  $u_e, u'_e$  — поперечные координата и скорость в начале полного поля КФМ,  $u_a, u'_a$  — поперечные координата и скорость в начале префильтра. Способ расчета матрицы преобразования  $M_f$  аналогичен способу расчета матрицы  $M$ : используются те же начальные условия  $u_a = 0, u'_a = 1$  и  $u_a = 1, u'_a = 0$ .

Коэффициент пропускания  $T$  КФМ определялся путем расчета траекторий движения ионов в КФМ при различных начальных условиях (начальных координатах  $x_0, y_0$ , скоростях  $x'_0, y'_0$  и фаз  $\xi_0$ ) как

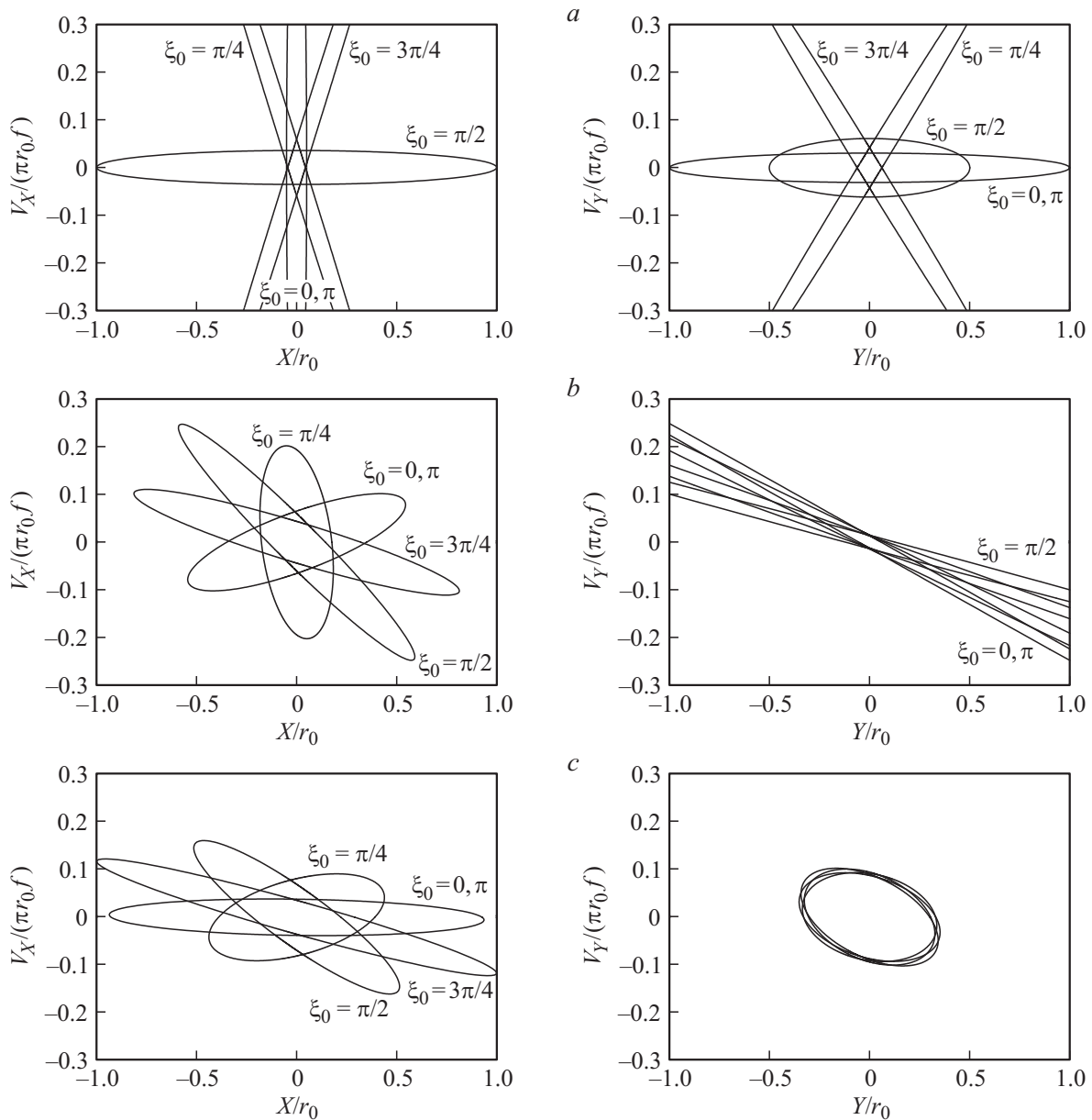
$$T = N_{tr}/N, \quad (14)$$

где  $N$  — общее число рассчитываемых траекторий,  $N_{tr}$  — число траекторий, которые имеют амплитуду колебаний менее радиуса поля  $r_0$ . Траектории движения ионов рассчитывались путем интегрирования уравнений движения ионов (1)–(5) на интервале времени от 0 до  $n_{all}\pi$ , где  $n_{all}$  — общее число периодов РЧ-поля, в течение которых ион находился в КФМ. Начальные координаты  $x_0, y_0$  и скорости  $x'_0, y'_0$  назначались случайным образом с нормальным законом распределения на интервале поперечных координат от  $-0.4$  до  $0.4$  и интервале поперечных скоростей от  $-0.05$  до  $0.05$ . Для каждой выбранной таким образом точки  $(x_0, y_0, x'_0, y'_0)$  фазового пространства выполнялся перебор начальных фаз  $\xi_0$  в диапазоне  $(0-\pi)$ .

Для решения уравнений движения ионов (1)–(5) применялся численный метод Рунге–Кутты–Нюстрема–Дорманда–Принса шестого порядка [16].

В расчетах использовались следующие значения параметров краевого и переходного полей:  $z_f = z_{t1} = z_{t2} = 1.5$ ,  $c_1 = 2.15$ ,  $c_2 = 1.77$ ,  $d_1 = 2.56$ ,  $d_2 = 1.70$  [13]. Рабочая точка на диаграмме стабильности имела координаты:  $a = 0.23343$ ,  $q = 0.706$ , что соответствует разрешающей способности  $R = 50$  [2]. Параметр  $q_1$  был выбран равным  $0.5q$ , т.е. амплитуда РЧ-напряжения  $V_1$  на электродах префильтра в 2 раза меньше, чем на электродах КФМ.

Для определения времен  $n_f, n_0, n_{t1}, n_{t2}$  нахождения иона на участках I–V (рис. 1) и общего времени пребывания иона в электродной системе  $n_{all}$  предполагалось,



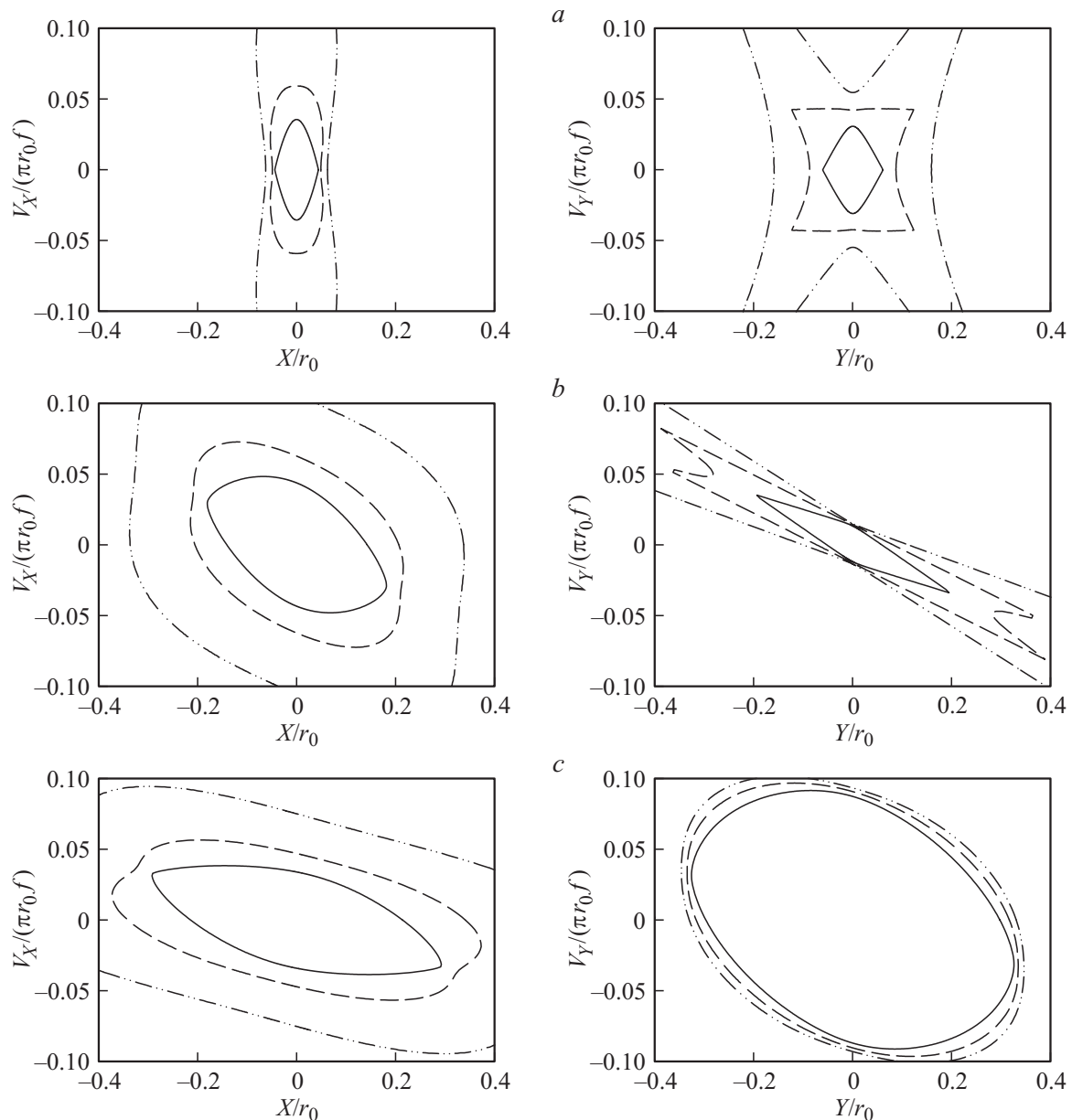
**Рис. 2.** Эллипсы захвата для  $x$  и  $y$ -координат.  $R = 50$ ,  $M = 500$ ,  $E = 7\text{ eV}$  ( $n_f = 5.347$ );  $a$  — краевое поле КФМ отсутствует,  $b$  — КФМ с входной диафрагмой,  $c$  — КФМ с префильтром.

что КФМ с префильтром имеет следующие параметры: частота РЧ-напряжения  $f = 1.1\text{ MHz}$ , радиус поля  $r_0 = 5.325\text{ mm}$ , длина префильтра  $L_p = 3.76r_0$ , длина КФМ  $L_q = 25r_0$ , зазор между входной диафрагмой и префильтром  $d = 0.25r_0$ , зазор между префильтром и КФМ  $h = 0.25r_0$ .

В случае расчета характеристик КФМ с входной диафрагмой параметры КФМ оставались теми же, и использовалась методика расчета, описанная в [10]. Протяженность области краевого поля в таком случае составляет  $z_f = 1.5$  в единицах  $r_0$ , ион проводит в этой области  $n_f$  периодов РЧ-поля. В расчетах характеристик КФМ с входной диафрагмой применялась экспоненциальная модель краевого поля Хантера–Макинтоша [11].

### Результаты расчета

На рис. 2 для сравнения приведены фазовые эллипсы КФМ без учета краевого поля [2,14], КФМ с входной диафрагмой [10] и КФМ с префильтром в  $x$ -,  $y$ -направлении для четырех начальных фаз при одних и тех же условиях. Краевое поле КФМ приводит к смещению фазовых эллипсов как в  $x$ - так и в  $y$ -направлении, т.е. условия ввода ионов становятся близкими для разных фаз. Эллипсы наклоняются влево, т.е. сходящийся входной пучок ионов становится наиболее предпочтительным для всех начальных фаз. Подобные особенности фазовых эллипсов КФМ с входной диафрагмой отмечались также в [9,12].



**Рис. 3.** Контуры пропускания на фазовых плоскостях начальных поперечных координат и скоростей: — уровень пропускания 100%, --- уровень пропускания 50%, - · - · - уровень пропускания 25%.  $R = 50$ ,  $M = 500$ ,  $E = 7$  eV ( $n_f = 5.347$ ); *a* — контуры пропускания КФМ без учета краевого поля, *b* — контуры пропускания КФМ с входной диафрагмой, *c* — контуры пропускания КФМ с префильтром.

Совмещение фазовых эллипсов также имеет место в случае КФМ с префильтром и особенно сильно проявляется в  $y$ -направлении, где эллипсы совпадают почти полностью. Такую особенность  $y$ -направления КФМ с префильтром можно объяснить влиянием протяженного РЧ-поля префильтра, переходного поля между префильтром и КФМ, а также действием отрицательного постоянного потенциала КФМ на положительный ион в  $y$ -направлении.

На рис. 3 показаны аксептансы в виде контуров пропускания по уровням 25, 50, 100% для КФМ без учета краевого поля (*a*), КФМ с входной диафраг-

мой (*b*) и КФМ с префильтром (*c*). Каждый контур определялся с использованием 1000 эллипсов захвата (рис. 2). Контур на фазовой плоскости начальных координат и скоростей представляют собой диаграммы распределения вероятностей пролета ионов через КФМ. Краевое поле КФМ увеличивает  $x$ -аксептанс, но уменьшает  $y$ -аксептанс. Увеличение  $x$ -аксептанса обусловлено совмещением фазовых эллипсов  $x$ -направления в КФМ с входной диафрагмой (рис. 2, *b*). Уменьшение  $y$ -аксептанса объясняется тем, что при прохождении ионом краевого поля параметры стабильности  $a$ ,  $q$  уравнения Маттье на некоторое время оказы-

ваются вне области стабильных траекторий в  $yz$ -плоскости КФМ [4].

Наличие префильтра незначительно изменяет  $x$ -акцептанс, но существенно увеличивает  $y$ -акцептанс. Контур по уровням пропускания 25, 50, и 100%  $y$ -акцептанса почти совпадают (рис. 3, *c*). Таким образом, акцептанс КФМ с префильтром в  $y$ -направлении становится более сосредоточенным, чем в  $x$ -направлении, и его величина по уровням пропускания 50, 100% превышает величину акцептанса в  $x$ -направлении по тем же уровням пропускания. Это вызвано тем, что в  $y$ -направлении фазовые эллипсы КФМ с префильтром близки к совпадению (рис. 2, *c*). В результате следует ожидать увеличения коэффициента пропускания  $T$ .

Вышеприведенные результаты расчетов фазовых эллипсов и контуров пропускания были получены при следующих длительностях нахождения иона в различных областях КФМ с префильтром (рис. 1):  $n_f = 5.347$ ,  $n_0 = 4.031$ ,  $n_{i1} = 5.347$ ,  $n_{i2} = 5.347$ , что соответствует движению иона массой  $M = 500$  при транспортной энергии  $E = 7 \text{ eV}$  с продольной скоростью  $0.28053 r_0/\text{период}$ .

Для оценки пропускания КФМ в зависимости от продольной скорости движения иона (или транспортной энергии иона) рассчитана зависимость произведения площадей фигур, ограниченных контурами на фазовых плоскостях от времени  $n_f$  пребывания иона в краевой области, выраженного в числе периодов РЧ-поля. На рис. 4, 5 представлены зависимости безразмерных площадей областей  $S_x, S_y$ , ограниченных контурами пропускания по уровню 100%, и их произведений  $S_x S_y$  от количества периодов РЧ-поля  $n_f$  для случаев КФМ с входной диафрагмой и КФМ с префильтром. Величины размерных площадей  $S_x, S_y$  и их произведение  $S_x S_y$  связаны с безразмерными величинами  $S_x, S_y, S_x S_y$  следующими соотношениями:

$$S_x = S_x \pi r_0^2 f, \quad S_y = S_y \pi r_0^2 f, \quad S_x S_y = S_x S_y \pi^2 r_0^4 f^2. \quad (15)$$

В КФМ с входной диафрагмой (рис. 4) с увеличением времени  $n_f$   $y$ -акцептанс уменьшается, в то время как  $x$ -акцептанс, осциллируя с периодом 2.5 периода поля, возрастает. При  $n_f = 2$   $y$ -акцептанс достигает максимума и далее монотонно убывает. Произведение площадей  $S_x S_y$  (комбинированный акцептанс) достигает максимума при  $n_f \approx 3.8$ . Уменьшение  $y$ -акцептанса с увеличением  $n_f$  выше этого значения приводит к снижению комбинированного акцептанса  $S_x S_y$ , а значит к дискриминации тяжелых (или медленных) ионов в КФМ.

При наличии префильтра (рис. 5) зависимости  $S_x(n_f)$  и  $S_y(n_f)$  имеют ярко выраженный осциллирующий растущий характер. Периодичность осцилляций для  $y$ -акцептанса составляет около 2 периодов РЧ-поля, а для  $x$ -акцептанса около 1/3 периода РЧ-поля. При  $n_f = 2$   $y$ -акцептанс резко возрастает до максимального уровня  $S_y = 0.086$ . В результате комбинированный акцептанс  $S_x S_y$  также периодичен и имеет тенденцию к возрастанию с ростом  $n_f$ . При любом значении  $n_f$  в диапазоне

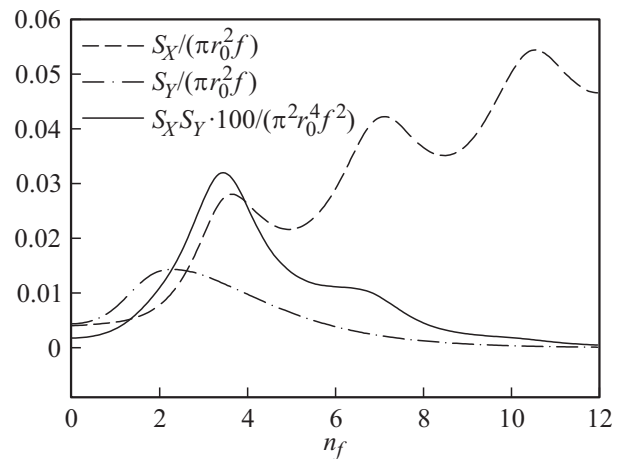


Рис. 4. Зависимости площадей  $S_x$  и  $S_y$ , ограниченных контурами пропускания по уровню 100%, и их произведения  $S_x S_y$  от времени  $n_f$  пребывания иона в краевой области для КФМ с входной диафрагмой;  $R = 50$ .

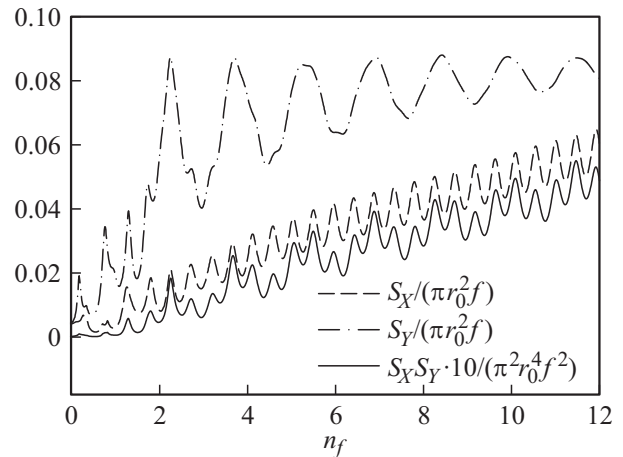


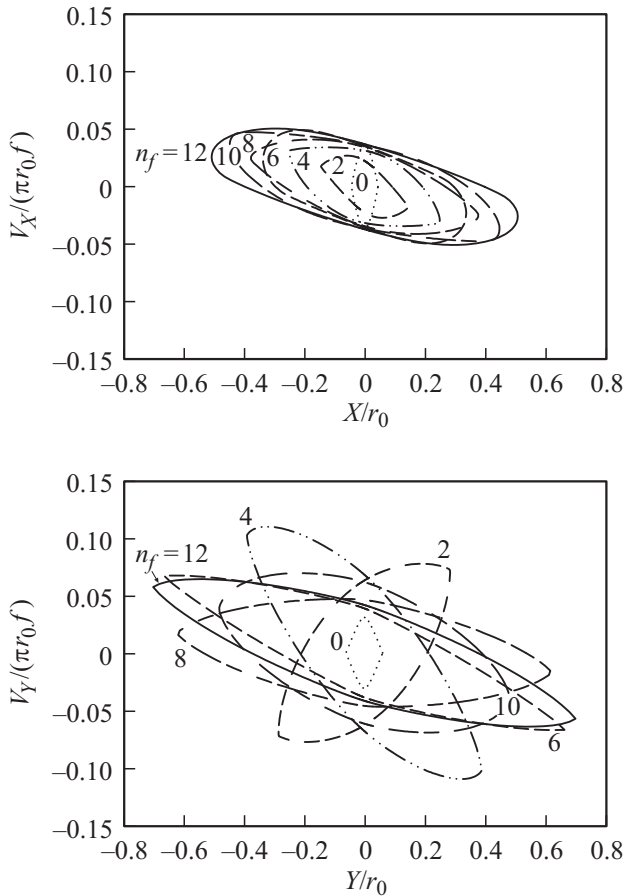
Рис. 5. Зависимости площадей  $S_x$  и  $S_y$ , ограниченных контурами пропускания по уровню 100%, и их произведения  $S_x S_y$  от времени  $n_f$  пребывания иона во входной краевой области для КФМ с префильтром;  $R = 50$ .

от 0 до 12  $y$ -акцептанс в 1.5 и более раз больше  $x$ -акцептанса. Эту особенность поведения  $S_y(n_f)$  следует учитывать при конструировании источника ионов, когда необходимо, чтобы эмиттанс источника ионов в наибольшей степени соответствовал акцептансу КФМ для обеспечения максимального коэффициента пропускания анализатора.

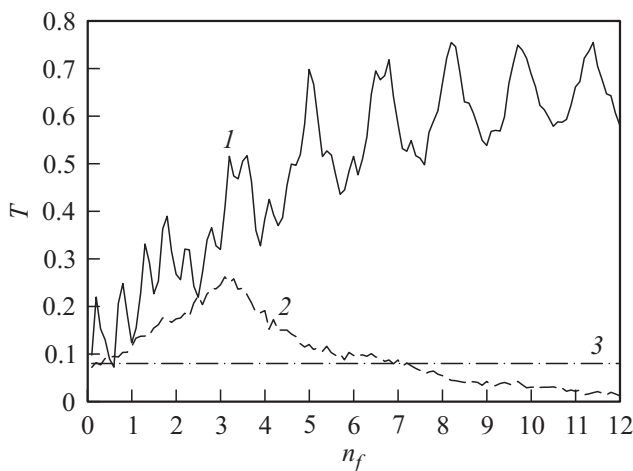
Комбинированный акцептанс  $S_x S_y$  для КФМ с входной диафрагмой (рис. 4) имеет максимум около 0.0003 при  $n_f \approx 3.5$ . Произведение  $S_x S_y$  для КФМ с префильтром для того же значения  $n_f$  равно примерно 0.002, что почти на порядок больше.

На рис. 6 приведены контуры пропускания по уровню 100% КФМ с префильтром для различных значений времени  $n_f$ . Контур для  $y$ -направления имеют тенденцию к вращению и изменению площади ограниченной ими

области, что необходимо учитывать при согласовании источника ионов и КФМ с префильтром. Контуры для  $x$ -направления с увеличением  $n_f$  расширяются по координате, увеличивая ограниченную ими область.



**Рис. 6.** Влияние времени  $n_f$  пребывания иона во входной краевой области на контуры пропускания по уровню 100% для КФМ с префильтром;  $R = 50$ .



**Рис. 7.** Зависимости коэффициента пропускания  $T$  от времени  $n_f$  пребывания ионов во входной краевой области: 1 — КФМ с префильтром, 2 — КФМ с входной диафрагмой, 3 — уровень  $T$  для КФМ без учета краевого поля;  $R = 50$ .

В реальном устройстве коэффициент пропускания КФМ будет зависеть не только от изменения площадей, ограниченных контурами пропускания, но и от конфигурации эмиттанта источника ионов. На рис. 7 приведены зависимости коэффициента пропускания  $T$  от времени  $n_f$  пребывания ионов во входном краевом поле (для случаев КФМ с входной диафрагмой и КФМ с префильтром). Характер изменения коэффициента пропускания  $T$  (рис. 7) хорошо согласуется с характером изменения произведения площадей фигур, ограниченных контурами пропускания (рис. 4, 5).

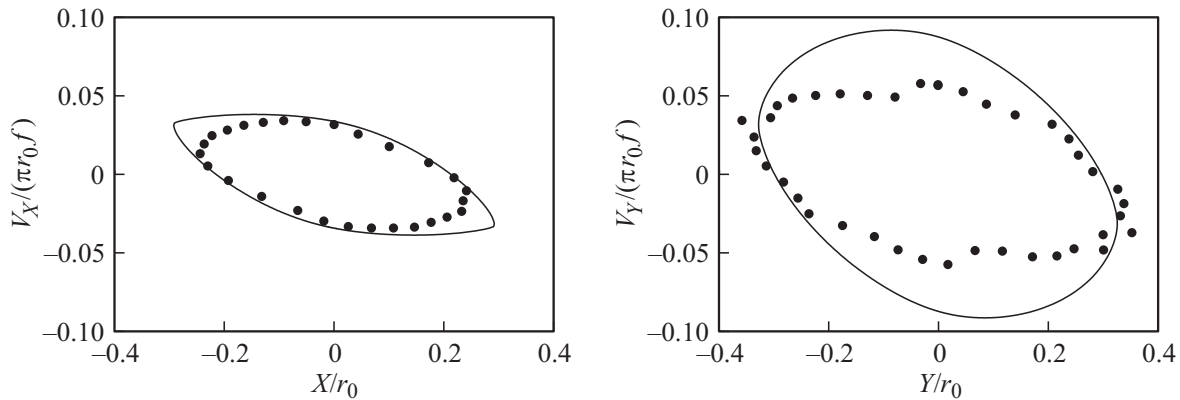
При  $n_f < 7$ , КФМ с входной диафрагмой дает повышение коэффициента пропускания  $T$  в сравнении со случаем, когда не учитывается краевое поле. Входное краевое поле можно не принимать во внимание при больших продольных скоростях ионов или при малом времени пребывания ионов в переходном и краевом полях ( $n_f \rightarrow 0$ ). Коэффициент пропускания  $T$  КФМ с префильтром значительно превышает  $T$  КФМ с входной диафрагмой при любом  $n_f$ .

Для данного модельного источника ионов общий вид и периодичность коэффициента пропускания  $T$  КФМ с префильтром близки к виду и периодичности зависимости  $y$ -акцептанса от  $n_f$ , а не произведения  $x$ - и  $y$ -акцептансов, что можно объяснить большим влиянием  $y$ -акцептанса на трансмиссию, из-за его значительно большего значения по сравнению с  $x$ -акцептансом.

Как видно из рис. 7, пропускание КФМ с префильтром ионов низких энергий возрастает, однако на практике с уменьшением транспортной энергии интенсивность массовых пиков падает. Это объясняется тем, что эффективность работы источника ионов при энергиях, меньших порядка 2 eV, резко падает из-за проявления пространственного заряда, наличия диэлектрических пленок на электродах и дефектов сборки электродов. Таким образом, для повышения чувствительности КФМ с префильтром основной задачей является создание эффективного источника ионов низких энергий. Кроме того, если рис. 7 рассматривать как график трансмиссии для ионов различных масс (который был построен при постоянной разрешающей способности  $R = 50$  на всем диапазоне изменения  $n_f$ ), то можно также видеть, что префильтр позволит до некоторой степени компенсировать падение трансмиссии в случае увеличения разрешающей способности в области высоких масс.

### Численный эксперимент

Для проверки предложенной аналитической модели КФМ с префильтром, с помощью программного обеспечения SIMION 8 [17] была создана численная модель, состоящая из электродов КФМ и префильтра гиперболического профиля. Параметры модели были следующими: массовое число  $M = 500$ , разрешение  $R = 50$ , количество начальных фаз РЧ-напряжения 30, энергия ионов 7 eV, частота РЧ-напряжения  $f = 1.1$  MHz, длина КФМ



**Рис. 8.** Контуры пропускания по уровню 100% КФМ с префильтром: ..... контуры, полученные в результате численного моделирования, — контуры, полученные путем аналитического расчета.

$L_q = 131$  mm, длина префильтра  $L_p = 20$  mm, зазор между КФМ и префильтром  $h = 1$  mm, радиус вписанной окружности  $r_0 = 5.3125$  mm. Точность представления КФМ — 0.00625 mm на точку, префильтра — 0.0625 mm на точку.

На рис. 8 показаны контуры пропускания по уровню 100%, определенные с помощью численной SIMION-модели, и контуры пропускания, рассчитанные с использованием предложенной аналитической модели. Площади областей, ограниченных полученными контурами, следующие: для аналитической модели —  $S_x = 0.028\pi r_0^2 f$ ,  $S_y = 0.085\pi r_0^2 f$ , для численной модели —  $S_x = 0.024\pi r_0^2 f$ ,  $S_y = 0.055\pi r_0^2 f$ .

По результатам численного моделирования площадь, ограниченная контуром  $y$ -акцептанса, больше площади, ограниченной контуром  $x$ -акцептанса, так же как и по результатам аналитического расчета, что говорит о соблюдении в SIMION-модели ранее выявленных закономерностей аналитической модели. Контуры, рассчитанные аналитически и полученные в результате моделирования, имеют схожие формы и близкие размеры.

Отличия между аналитически рассчитанными и полученными в результате численного моделирования контурами наблюдаются в области максимальных координат  $x$ -направления и в области максимальных поперечных скоростей  $y$ -направления, что вызвано факторами, обусловленными идеализациями при выполнении аналитического расчета и неточностями численной SIMION-модели. Таковыми факторами являются следующие. В аналитическом расчете: (i) использование упрощенных одномерных моделей краевого и переходного полей, не учитывающих характер поля в приэлектродных областях; (ii) независимость расчетных траекторий движения ионов в  $x$ - и  $y$ -направлениях, что также является следствием использования упрощенных одномерных моделей краевого и переходного полей; (iii) отсутствие  $z$ -составляющей поля в используемых упрощенных одномерных моделях краевого и переходного полей, что означает постоянство скорости движения

иона вдоль оси  $z$ . В SIMION-модели: (i) конечность гиперболических электродов в поперечных направлениях; (ii) представление электродов в программе SIMION в виде конечного набора дискретных элементов. Факторы идеализации аналитического расчета являются, очевидно, наиболее значимыми.

### Заключение

В настоящей работе предложен способ расчета фазовых эллипсов и акцептанса КФМ с префильтром методами динамики фазового пространства с использованием аналитической модели переходного поля в области между префильтром и КФМ.

Расчет показывает, что наличие префильтра приводит к почти полному совпадению фазовых эллипсов в  $y$ -направлении, в результате  $y$ -акцептанс по уровню пропускания 100% в рассмотренном случае становится не менее чем в 1.5 раза больше  $x$ -акцептанса по тому же уровню пропускания. Контуры акцептанса в  $y$ -направлении имеют тенденцию к вращению при изменении времени  $n_f$  пребывания иона во входном краевом поле, что означает изменение требований к характеру входного пучка ионов. Так, при  $n_f = 2$  предпочтителен расходящийся входной пучок ионов, а при  $n_f = 4$  — сходящийся. Контуры акцептанса в  $x$ -направлении с возрастанием времени  $n_f$  увеличиваются по координате до  $0.5r_0$  при  $n_f = 12$ , при этом предпочтительный входной пучок ионов остается сходящимся.

Функция коэффициента пропускания  $T$  КФМ с префильтром при постоянной разрешающей способности  $R = 50$  с увеличением времени  $n_f$  пребывания иона во входном краевом поле от 0 до 12 периодов имеет возрастающий и периодический характер, с периодичностью около двух периодов РЧ-поля. Акцептанс по уровню пропускания 100% в  $x$ -направлении в этом диапазоне времени  $n_f$  равномерно возрастает, а акцептанс по уровню пропускания 100% в  $y$ -направлении при  $n_f = 2$  резко возрастает до предельного значения  $S_y = 0.086\pi r_0^2 f$ .



Численный эксперимент с использованием программного обеспечения SIMION 8 свидетельствует об адекватности предложенной модели переходного поля и метода расчета аксептанса КФМ с префильтром, несмотря на наличие идеализаций в модели и в методе расчета.

## Список литературы

- [1] Paul W., Steinwedel H. // Zeitschrift für Naturforschung. 1953. 8A. P. 448–450.
- [2] Dawson P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*. N.Y.: American Institute of Physics, 1995. 377 p.
- [3] Dawson P.H. // Int. J. Mass Spectrom. 1975. Vol. 17. N 4. P. 423–445.
- [4] Brubaker W.M. // Adv. Mass Spectrom. 1968. Vol. 4. P. 293–299.
- [5] Wright S., O'Prey S., Syms R., Hong G., Holmes A. // J. Microelectromech. Syst. 2010. Vol. 19. N 2. P. 325–337.
- [6] Arnold W. // J. Vac. Sci. Technol. 1970. Vol. 7. N 1. P. 191–194.
- [7] Trajber C., Simon M., Csatlos M. // Meas. Sci. Technol. 1991. Vol. 2. N 8. P. 785–787.
- [8] Trajber C., Simon M., Bohatka S. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1992. Vol. 6. N 7. P. 459–462.
- [9] Dawson P.H. // Int. J. Mass Spectrom. 1971. Vol. 6. P. 33–44.
- [10] McIntosh B.J., Hunter K.L. // Int. J. Mass Spectrom. 1989. Vol. 87. P. 165–179.
- [11] Hunter K.L., McIntosh B.J. // Int. J. Mass Spectrom. 1989. Vol. 87. P. 157–164.
- [12] Dawson P.H. // Int. J. Mass Spectrom. 1977. Vol. 25. P. 375–392.
- [13] Алмазов В.Б. // Научное приборостроение. 2016. Т. 26. № 3. С. 75–82.
- [14] Слободенюк Г.И. *Квадрупольные масс-спектрометры*. М.: Атомиздат, 1974. 272 с.
- [15] Коненков Н.В., Махмудов М.Н., Страшнов Ю.В. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 95–100.
- [16] Хайрер Э., Нерсет С., Ваннер Г. *Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Нежесткие задачи*. М.: Мир, 1990. 512 с.
- [17] Manura D.J., Dahl D.A. *SIMION™ 8.0 User Manual*. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab., 2006. 437 p.