

01;12

Времяпролетное разделение ионов по удельному заряду в высокочастотных полях с квадратичным распределением потенциала

© Е.В. Мамонтов, В.С. Гуров, И.В. Филиппов, Р.Н. Дятлов

Рязанский государственный радиотехнический университет,
390005 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2005 г. В окончательной редакции 2 ноября 2006 г.)

Рассмотрен механизм времяпролетного разделения ионов по удельному заряду в высокочастотном (ВЧ) поле с квадратичным распределением потенциала. Получено соотношение, связывающее время пролета заряженных частиц с параметрами анализатора и массой анализируемых ионов. Установлено фокусирующее свойство ВЧ-поля для ионов с различными энергиями, начальными координатами, углами и фазами влета. По результатам компьютерного моделирования построена аппаратная функция времяпролетного масс-анализатора.

PACS: 07.75.+h, 82.80.Rt

В современной масс-спектрометрии широко используются приборы времяпролетного типа со статическими электрическими полями [1,2] и приборы с гиперболическими электродными системами, в которых масс-селективное разделение ионов осуществляется в переменных высокочастотных (ВЧ) полях [3,4]. Времяпролетные масс-спектрометры обладают более высокой скоростью анализа, но имеют большие габариты анализатора и чувствительны к разбросу начальных скоростей ионов. Представляется интересным рассмотреть возможности создания на основе свойств ВЧ-поля с квадратичным распределением потенциала прибора, сочетающего полезные качества как времяпролетных, так и гиперболических масс-анализаторов. Достоинство ВЧ линейного поля как средства для масс-селективного разделения ионов состоит в инвариантности нормированных траекторий движения ионов $y(t)/y_m$ к изменению начальных координат частиц y_0 при нулевых начальных скоростях $v_0 = 0$ и к изменению начальных скоростей v_0 при нулевых начальных координатах $y_0 = 0$. Это свойство, определяемое видом общего решения уравнения Матье [5], позволяет реализовать принцип независимости времени движения ионов в пространстве анализа от энергии влета частиц и тем самым решить проблему разброса ионов по энергиям, существующую во времяпролетных масс-спектрометрах со статическими полями.

На возможность совместного масс-селективного разделения заряженных частиц в квадрупольном масс-рефлектроне по координатам x и y и по времени пролета в направлении оси Z указывалось в [6]. Однако сложный профиль электродной системы квадрупольного масс-рефлектрона затрудняет практическую реализацию прибора подобного типа. При введении некоторых ограничений на начальные координаты заряженных частиц времяпролетное разделение ионов по удельному заряду может быть реализовано в ВЧ-анализаторах с квадратичным распределением потенциала по двум или трем координатам.

Рассмотрим механизм такого рода времяпролетного масс-анализа ионов в двумерном гиперболическом анализаторе.

Движение заряженных частиц в гармонических ВЧ-полях с квадратичным распределением потенциала по осям X и Y описывается уравнениями Матье [3]. Для координаты y это уравнение имеет вид

$$\frac{d^2y}{dt^2} + [a + 2q \cos(\omega t + \varphi_0)]y = 0. \quad (1)$$

Параметры a и q в уравнении (1) определяются соотношениями

$$a = \frac{8eU}{r_0^2 \omega^2 m}, \quad q = \frac{4eV}{r_0^2 \omega^2 m},$$

где U, V, ω, φ_0 — постоянная составляющая, амплитуда, частота и фаза ВЧ питающего напряжения $u(t) = U + V \sin(\omega t + \varphi_0)$, e и m — заряд и масса ионов, r_0 — радиус электродной системы анализатора.

Общее решение уравнения Матье можно представить в виде ряда [5]

$$y(t) = A \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r} \cos \left[(2r + \beta) \left(\frac{\omega t}{2} + \varphi_0 \right) \right] + B \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r} \sin \left[(2r + \beta) \left(\frac{\omega t}{2} + \varphi_0 \right) \right], \quad (2)$$

где A и B — постоянные интегрирования, зависящие от начальных координат y_0 и начальных скоростей v_0 ионов. Коэффициенты разложения C_{2r} определяются значениями параметров a и q и рассчитываются с помощью цепных дробей [5]. Параметр β в окрестностях границы диаграммы стабильности $a(q)$ можно вычис-

лить по приближенной формуле

$\beta \approx$

$$\sqrt{a - \frac{a-1}{2(a-1)^2 - q^2} q^2 - \frac{5a7}{32(a-1)^3(a-4)} q^4 - \frac{9a^2 + 58a + 29}{64(a-1)^5(a-4)(a-9)} q^6}. \quad (3)$$

В частном случае при питании анализатора ВЧ-напряжением без постоянной составляющей ($U = 0$), параметр $a = 0$ и выражение (3) принимают вид

$$\beta \approx \sqrt{a - \frac{q^2}{2 - q^2} - \frac{7q^4}{128} + \frac{29q^6}{2304}}. \quad (4)$$

При $\beta < 0.1$ связь между параметрами β и q можно считать линейной

$$\beta \approx \frac{q}{\sqrt{2}} = \frac{4eV}{\sqrt{2}r_0^2\omega^2m}. \quad (5)$$

При указанных условиях коэффициенты C_{2r} в ряде (2): $C_0 = 1$, $C_{-2} \approx C_2$, $C_{-4} \approx C_4$, и выражение для траекторий движения ионов примет вид

$$y(t) \cong A \cos \beta \left(\frac{\omega t}{2} + \varphi_0 \right) + B \sin \beta \left(\frac{\omega t}{2} + \varphi_0 \right). \quad (6)$$

В анализаторе с двумерным квадратичным распределением потенциала траектории движения ионов по координате x будут описываться аналогичным соотношением.

Значения постоянных интегрирования можно определить, используя начальные параметры движения ионов y_0 и v_0 :

$$A = y_0, \quad B = 2v_0/\beta\omega.$$

Из уравнения (6) следует, что при $\beta < 0.1$ движение ионов в ВЧ линейном поле с некоторым приближением описывается гармоническими функциями с периодом

$$T = \pi/\omega\beta. \quad (7)$$

Для масс-селективного разделения заряженных частиц по времени пролета практический интерес представляет ввод ионов в анализатор с малыми начальными координатами $y_0 \approx 0$ и скоростями $v_0 > 0$. В этом случае выражение, описывающее траектории движения ионов, принимает вид

$$y(t) = \frac{2v_0}{\beta\omega} \sin \beta \left(\frac{\omega t}{2} + \varphi_0 \right). \quad (8)$$

Формула (8) позволяет установить механизм время-пролетного разделения ионов по массам в линейном ВЧ-поле. За параметр, характеризующий ион заданной массы m , примем время t_A , в течение которого он совершает возвратное колебание от начальной координаты $y_0 = 0$ до текущей $y(T/2) = 0$ (время t_A равно длительности половины периода колебания ионов по

оси Y). Тогда из уравнений (5) и (6) получим выражение для времени пролета ионов в анализаторе в зависимости от массы m частиц

$$t_A = \frac{\pi r_0^2 \omega}{\sqrt{2} e V} m. \quad (9)$$

Выражение (9) является характеристикой закона развертки ионов по массам во времяпролетном анализаторе с ВЧ линейным полем. Время движения иона в пространстве дрейфа оказывается пропорциональным массе анализируемой частицы. Линейность закона развертки масс сохраняется при выполнении условия

$$\beta = \frac{2eV\sqrt{2}}{r_0^2\omega^2m} < 0.1. \quad (10)$$

Следует заметить, что развертка масс при масс-селективном разделении ионов в ВЧ линейной поле по времени пролета происходит при постоянных параметрах питающего напряжения, что значительно упрощает систему питания анализатора по сравнению с известными приборами гиперболического типа, в которых развертка масс осуществляется изменением амплитуды или частоты ВЧ-напряжения [3].

В выражении (8) величина $y_m = 2v_0/\beta\omega$ соответствует амплитуде колебаний заряженных частиц по оси Y , наибольшее значение которой ограничено геометрическим параметром анализатора $y_m < r_0$. Поскольку амплитуда колебаний y_m пропорциональна величине v_0 , то скорость и энергия ввода ионов в анализатор будут также ограничены значениями

$$v_0 < \frac{2eV}{\sqrt{2}r_0\omega m}, \quad W_0 < \frac{2e^2V^2}{r_0^2\omega^2m}. \quad (11)$$

Максимальная энергия ввода ионов с $m = 100$ а.е.м. в анализатор с $r_0 = 50$ мм и ВЧ-напряжением с амплитудой $V = 1$ кВ и частотой $f = 1$ МГц составляет $W_0 = 8$ эВ.

Возможны два способа ввода ионов во времяпролетный анализатор [4]: с постоянными импульсом $p = mv_0$ и энергией $W_0 = mv_0^2/2$. В соответствии с выражением (8) в первом случае амплитуда колебаний ионов y_m остается постоянной для ионов всех масс, а во втором случае изменяется обратно пропорционально массе анализируемых частиц. Поэтому первый способ ввода ионов для анализатора с линейным ВЧ-полем является предпочтительным, так как позволяет эффективно использовать рабочее пространство анализатора во всем диапазоне масс.

Преимущества ВЧ-поля с квадратичным распределением потенциала для осуществления времяпролетного разделения ионов по удельному заряду можно оценить по возможностям пространственно-временной фокусировки частиц с различными энергиями и углами влета, начальными координатами по осям X и Z при различных фазах ВЧ-напряжения. Для выявления этих свойств было проведено компьютерное моделирование траекторий

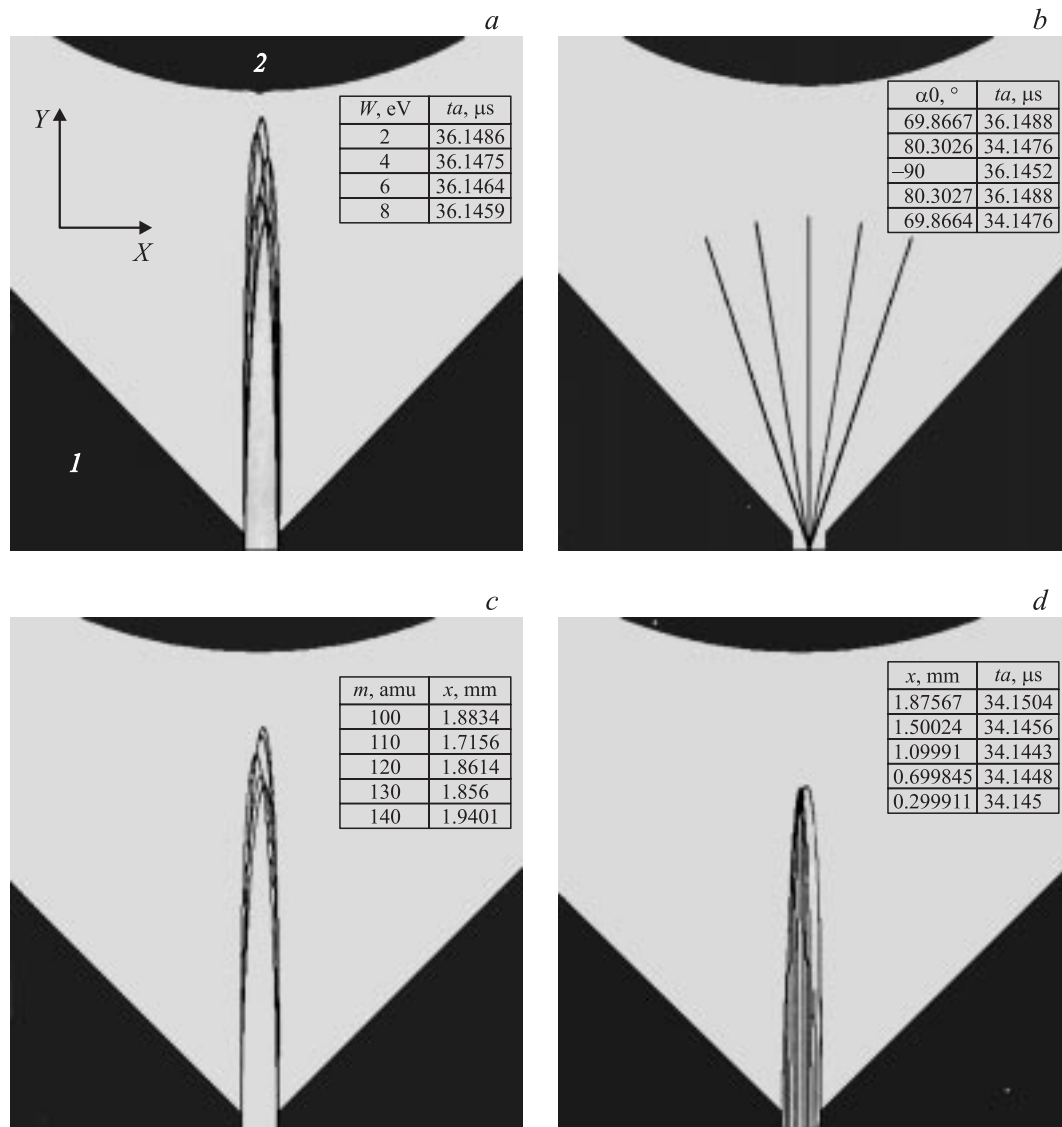


Рис. 1. Пространственно-временная фокусировка ионов в высокочастотном времяпролетном анализаторе.

движения ионов в ВЧ-поле с квадратичным распределением потенциала по двум координатам x и y . Исследовалась электродная система анализатора, состоящая из уголкового электрода 1 и одного гиперболоидного электрода 2 с радиусом поля $r_0 = 50 \text{ mm}$ (рис. 1). Уголкового электрод был заземлен, а к гиперболоидному электроду прикладывалось гармоническое ВЧ-напряжение с амплитудой $V = 1 \text{ kV}$ и частотой $f = 1 \text{ MHz}$. Ионы вводились в анализатор параллельным потоком вдоль оси Y через щель шириной 4 mm в вершине уголкового электрода.

Результаты моделирования траекторий движения ионов, представленные на рис. 1, показывают, что ВЧ-поле обладает свойствами пространственно-временной фокусировки ионов по начальным энергиям (рис. 1, a) и углам влета (рис. 1, b), а также пространственной фокусировки ионов с различными массами (рис. 1, c) и фокусировки по времени пролета ионов с различными начальными координатами x_0 (рис. 1, d).

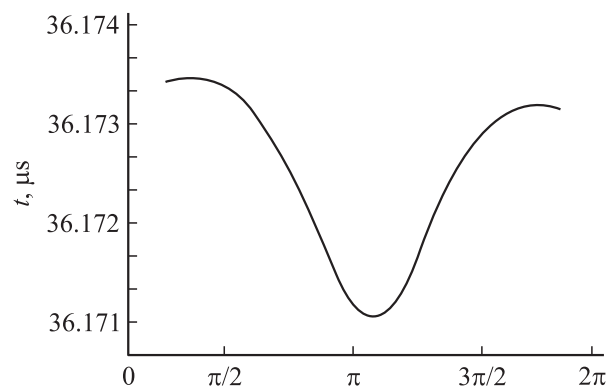


Рис. 2. Зависимость времени пролета ионов от начальной фазы ВЧ-поля.

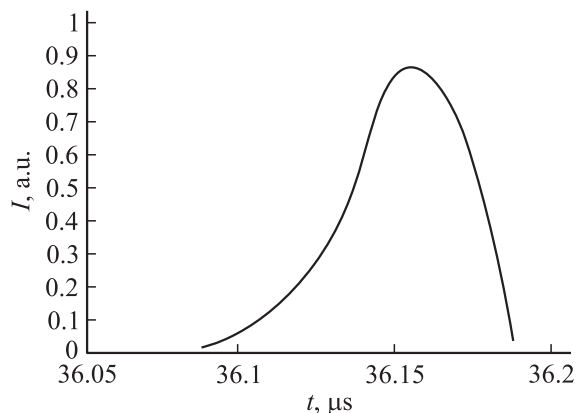


Рис. 3. Форма массового пика высокочастотного времяпролетного масс-анализатора с $r_0 = 50$ mm, $V = 1$ kV, $f = 1$ MHz.

Результаты моделирования (рис. 2) показывают слабую зависимость времени пролета ионов от начальной фазы ВЧ-поля. Эти свойства линейного ВЧ-поля также следуют из рассмотрения выражений (6) и (8) для траекторий движения ионов.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о возможности построения времяпролетных масс-спектрометров с анализаторами, создающими ВЧ-поле с квадратичным распределением потенциала по двум координатам.

На рис. 3 представлена аппаратная функция ВЧ времяпролетного масс-анализатора, построенная по результатам моделирования траекторий 2500 ионов $m = 100$ а.е.м. с различными начальными координатами, энергиями и углами влета. Разрешающая способность на половине высоты массового пика составляет $R_{0.5} = 720$, трансмиссия $I = 0.86$. Диапазон анализируемых масс времяпролетного анализатора с ВЧ-полем в области больших масс ограничен разрешающей способностью прибора со стороны малых масс выполнением условия $\beta < 0.8$. Подбором амплитуды V и частоты f ВЧ-напряжения последнее условие может быть выполнено для самой низкой массы диапазона $m = 1$ а.е.м.

Список литературы

- [1] Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмик Д.В. и др. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. Вып. 1. С. 82–89.
- [2] Семник Н.Д., Пиянов Н.В., Воронов К.Е. и др. // Прикладная физика. 2002. № 2. С. 124–141.
- [3] March R.E., Hydhes R.J. *Quadrupole Mass Spectrometry*. N.Y.: John Willey, 1989. P. 463.
- [4] Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1993. 256 с.
- [5] Мак-Лахлан Н.В. Теория и применение функций Матье. М.: ИЛ, 1953. 475 с.
- [6] Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Сафонов М.П. А.С. 989613 СССР. МПК H01J49/40 Бюл. № 2. 15.01.83.