

01;03

Динамика изменения размеров ионного облака в ВЧ-полях с квадратичным распределением потенциала при использовании буферного газа

© Д.В. Кирюшин, В.С. Гуров, Е.В. Мамонтов

Рязанский государственный радиотехнический университет,
390005 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 2 июня 2008 г. В окончательной редакции 12 ноября 2008 г.)

С использованием представлений теории движения заряженных частиц в переменных электрических полях получены выражения, определяющие скорость изменения размеров ионного облака при наличии буферного газа как в стабильной, так и нестабильной областях. Аналитические расчеты подтверждаются результатами компьютерного моделирования.

PACS: 34.50.-s

В [1] на основе модели, учитывающей поляризованные и столкновительные взаимодействия заряженных частиц с молекулами нейтрального газа при движении в линейных ВЧ-полях, определены предельные размеры ионного облака для различных областей диаграммы стабильности Матвея и давлений буферного газа. В квадрупольной масс-спектрометрии, где нейтральный газ используется как тормозящая среда при транспортировке ионов и при осуществлении специальных режимов масс-селективного разделения заряженных частиц [2–4], для определения аналитических характеристик приборов важное значение имеет также динамика изменения размеров ионного облака, позволяющая оценить время достижения его предельных значений. Рассмотренные в [1] модели и методы расчета траекторий заряженных частиц в линейных ВЧ-полях с буферным газом позволяют решить эту задачу.

Динамика изменения размеров ионного облака внутри области стабильности

При использовании буферного газа для охлаждения ионов важным параметром является время достижения установившегося значения. В работе [1] получено выражение, определяющее для стабильной области среднее значение амплитуды Z'_m колебаний ионов после столкновения

$$Z_m'^2 = Z_m^2(1 - \delta + \delta^2 K) + \delta^2 v_0^2 K_1, \quad (1)$$

где Z_m — нормированная на r_0 (r_0 — минимальное расстояние от начала координат до электродов) средняя амплитуда колебания до столкновения, $K = 2.25 + 0.3125 \sin^2 2\alpha(A^2/B^2 + B^2/A^2 - 2)$, A и B — полуоси эллипса захвата в фазовом пространстве, α — угол наклона оси A к оси координат, $K_1 = 1.5(\sin^2 \alpha/A^2 + \cos^2 \alpha/B^2)$, v_0 — нормированная тепловая скорость молекулы буферного газа. Здесь $\delta v_0^2 = v_T^2$, где v_T — нормированная средняя тепловая

скорость ионов. Выражению (1) соответствует дифференциальное уравнение, описывающее изменение во времени амплитуды колебаний ионов под действием буферного газа

$$2Z_m \frac{dZ_m}{dt} \tau = Z_m^2[-\delta + \delta^2 K] + K_1 v_1^2 \delta. \quad (2)$$

При поляризационном столкновении одно столкновение в среднем происходит за время τ_n , определяемое выражением [5]

$$\tau_n = \frac{1}{en} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 M_r}{\pi \alpha}}. \quad (3)$$

Решением уравнения (2) является функция

$$Z_m^2 = \left(Z_{m0}^2 - \frac{K_1 v_1^2 \delta}{\eta} \right) \exp\left(-\frac{\eta t}{\tau_n}\right) + \frac{K_1 v_1^2 \delta}{\eta}, \quad (4)$$

где $\eta = [\delta - \delta^2 K]$, Z_{m0} — начальная амплитуда колебаний ионов. Из (4) следует, что процесс сжатия ионного облака носит экспоненциальный характер с постоянной времени

$$\tau_z = \tau_n / (2\eta). \quad (5)$$

При рассмотрении взаимодействий частиц как твердых сфер дифференциальное уравнение принимает вид

$$2Z_m \frac{dZ_m}{dt} \frac{\lambda}{|v|} = \frac{1}{3} Z_m^2[-\delta + \delta^2 K] + 0.5 K_1 v_1^2 \delta, \quad (6)$$

где $|v|$ — модуль вектора скорости иона.

В отличие от поляризационного рассеяния при взаимодействии частиц как твердых сфер время между столкновениями частиц $\tau_{sp} = \lambda/|v|$ в процессе сжатия ионного облака не остается постоянным. Для столкновений твердых сфер аналитическое выражение для средней амплитуды колебаний можно получить при условии, что проекция скоростей частиц на рассматриваемую ось координат значительно превосходит проекции скоростей по другим координатам $|v_x| \gg |v_y|, |v_z|$ и $|v| = |v_x|$. В этом случае приближенное решение уравнения (6)

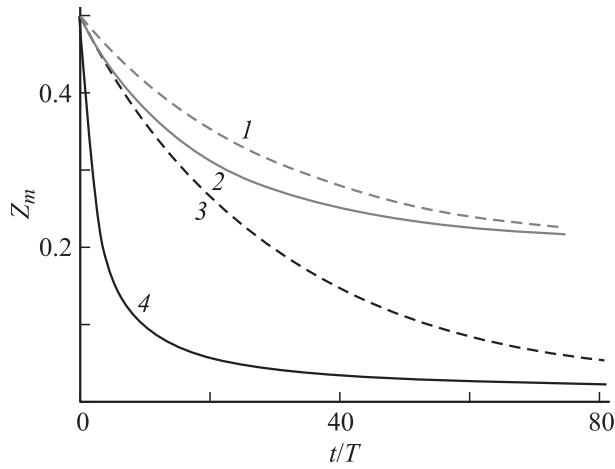


Рис. 1. Зависимости от времени средней нормированной амплитуды колебаний ионов в линейном ВЧ-поле с буферным газом. $z_0 = 0.5r_0$ для всех кривых. 1, 3 — с учетом взаимодействия твердых сфер, 2, 4 — с учетом поляризационного взаимодействия. Для кривых 1, 2 $Z_{m \text{ lim}} = 0.02r_0$; 3, 4 — $0.02r_0$.

находится путем усреднения скорости движения иона за период ВЧ. В результате имеем $\langle |v| \rangle \approx \langle v_{xm} \rangle / \sqrt{2}$.

При заданной амплитуде движения Z_m из уравнения для эллипсов захвата следует

$$v_{xm} = Z_m \sqrt{B^2 \cos^2 \alpha + A^2 \sin^2 \alpha}. \quad (7)$$

Тогда дифференциальное уравнение (6) преобразуется к виду

$$2Z_m \frac{dZ_m}{dt} \frac{2\sqrt{2}\lambda}{\sqrt{B^2 \cos^2 \alpha + A^2 \sin^2 \alpha}} = \frac{1}{3} Z_m^2 [-\delta + \delta^2 K] + 0.5 K_1 v_1^2 \delta. \quad (8)$$

Решением уравнения (8) является функция

$$Z_m = Z_{m \text{ lim}} \frac{Z_0 + Z_{m \text{ lim}} \text{th}(\chi t/2)}{Z_0 \text{th}(\chi t/2) + Z_{m \text{ lim}}}, \quad (9)$$

где

$$\chi = \delta \sqrt{(1 - \delta K) K_1 v_1^2} \sqrt{B^2 \cos^2 \alpha + A^2 \sin^2 \alpha} / (\sqrt{6\sqrt{2}\lambda}),$$

а $Z_{m \text{ lim}}$ определяется выражением для столкновений твердых сфер [1]

$$Z_{m \text{ lim}} = \sqrt{1.5 v_1^2 K_1 / (1 - \delta K)}. \quad (10)$$

На рис. 1 представлены кривые изменения средней амплитуды колебаний ионов в процессе их охлаждения, рассчитанные по формуле (4), учитывающей поляризационный механизм столкновений (кривые 1, 3), и для механизма столкновений твердых сфер по формуле (9) (кривые 2, 4). Из приведенных результатов видно, что в

случае соизмеримости параметров Z_m и $Z_{m \text{ lim}}$ процесс сжатия ионного облака в линейном ВЧ-поле при действии различных механизмов взаимодействия частиц с буферным газом протекает одинаково (см. кривые 1, 2 на рис. 1). В случае, когда начальные амплитуды колебаний ионов значительно превосходят предельные амплитуды колебаний частиц, механизму столкновений твердых сфер соответствует большая скорость охлаждения ионного облака по сравнению с поляризационным взаимодействием (кривые 3, 4).

Результаты компьютерного моделирования динамики изменения размеров ионного облака в трехмерной ионной ловушке с буферным газом, полученные с помощью алгоритма, описанного в [1], полностью совпадают с аналитическими кривыми.

Динамика изменения размеров ионного облака вне области стабильности

Известно, что амплитуда колебаний ионов в линейном ВЧ-поле в нестабильной зоне без буферного газа неограниченно возрастает [6]. В присутствии буферного газа траектории ионов в строгом смысле уже не являются неограниченными.

На рис. 2 показаны траектории ионов двух масс $M_1 = 50$ и $M_2 = 10^3$ с параметрами Матье $a = 0$, $q = 0.383$ в нестабильной области, построенные с учетом столкновений заряженных частиц с буферным газом. Как видно из рис. 2, амплитуда колебаний ионов при наличии буферного газа не является монотонно возрастающей функцией, а ограничивается на некотором уровне, зависящем от давления буферного газа.

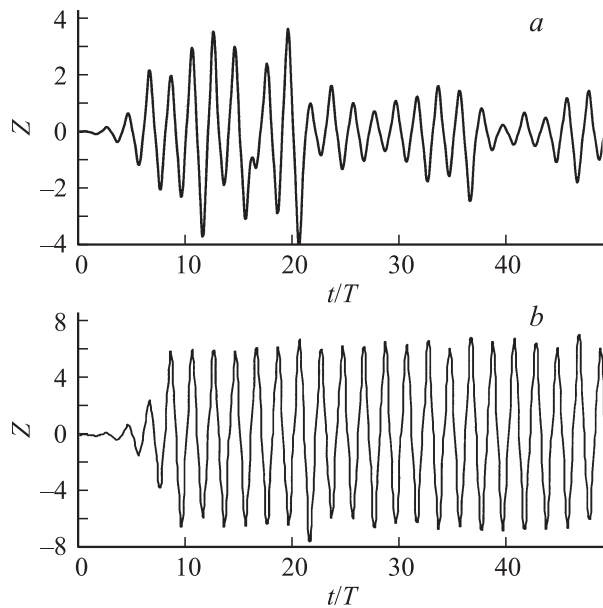


Рис. 2. Траектории движения ионов при наличии буферного газа в трехмерной ионной ловушке с параметрами Матье $q = 0.383$, $a = 0$. Начальная координата $z_0 = 0.01r_0$, давление буферного газа 10^{-3} Торр. a, b — масса ионов 50, 1000 а.е.м.

Случайный характер процессов столкновения ионов с молекулами буферного газа определяет случайное изменение амплитуд колебаний относительно некоторого среднего значения. Отношение хаотической составляющей $\sigma Z_{m \text{ lim}}$ изменения амплитуды к средней амплитуде установившегося движения заряженных частиц зависит от соотношения масс ионов и молекул буферного газа $\sigma Z_{m \text{ lim}}/Z_{m \text{ lim}} \approx 50m_{cg}/m_{\text{ион}}$.

Поведение траекторий ионов в нестабильной области в присутствии буферного газа можно описать на основе общей теории движения заряженных частиц в линейных ВЧ-полях. Если рабочая точка ионов находится вне зоны стабильности, то координата ионов с течением времени изменяется по закону [6]

$$z(t) = Z_m \exp(\mu t) \cos(\omega t), \quad (11)$$

где μ — параметр, зависящий от положения рабочей точки ионов (a, q) относительно границы диаграммы стабильности, ω — частота колебаний ионов в нестабильной области, кратная частоте ВЧ-поля. С помощью нижеследующего выражения (12) выразим амплитуду колебаний заряженных частиц Z_m через текущие значения координаты и скорости ионов:

$$Z_m^2 = \exp(-2\mu t) [(\mu^2 + \omega^2)z^2 - 2\mu z v + v^2] / \omega^2. \quad (12)$$

В нестабильной области большую часть времени ионы движутся со скоростями, значительно превосходящими тепловые скорости, а при столкновении ионов с легкими молекулами буферного газа параметр $\delta = m_0/m \ll 1$. Тогда скорость ионов после столкновения можно определить как

$$v' = v(1 - \delta).$$

Для нахождения квадрата амплитуды $Z_m'^2$ колебаний иона после рассеяния в (13) вместо параметра v подставим v'

$$Z_m'^2 - Z_m^2 = \exp(-2\mu t) [2\mu z v \delta + v^2(-2\delta + \delta^2)] / \omega^2. \quad (13)$$

Так как амплитуда Z_m в результате одного столкновения изменяется незначительно, то можно записать

$$Z_m'^2 - Z_m^2 = (Z_m' + Z_m)(Z_m' - Z_m) \approx 2Z_m(Z_m' - Z_m) = 2Z_m \Delta Z_m.$$

Из (13) определим приращение амплитуды иона ΔZ_m в результате одного столкновения

$$\Delta Z_m = \exp(-2\mu t) [2\mu z v \delta + v^2(-2\delta + \delta^2)] / (2\omega^2 Z_m). \quad (14)$$

При движении ионов в линейном ВЧ-поле в нестабильной области в присутствии буферного газа суммарное изменение средней амплитуды колебаний можно определить как сумму составляющих

$$\frac{dZ_m}{dt} = \left(\frac{dZ_m}{dt} \right)_{HF} + \left(\frac{dZ_m}{dt} \right)_{\text{coll}}. \quad (15)$$

Первое слагаемое, учитывающее силовое воздействие ВЧ-поля на ион, определяется выражением

$$\left(\frac{dZ_m}{dt} \right)_{HF} = \mu Z_m. \quad (16)$$

Вторая составляющая, обусловленная столкновениями ионов с нейтральными молекулами буферного газа, является, в соответствии с (14), решением уравнения

$$\left(\frac{dZ_m}{dt} \right)_{\text{coll}} = \frac{\exp(-2\mu t) [-2\mu z v \delta + v^2(-2\delta + \delta^2)] P(dt)}{2\omega^2 Z_m dt}, \quad (17)$$

где $P(dt)$ — вероятность столкновения за время dt . При взаимодействии твердых сфер за малое время dt вероятность столкновений находится как $P(dt) = |\mathbf{v}| dt / \lambda$.

Для нестабильных по одной координате ионов проекциями скорости на другие оси координат можно пренебречь и $|\mathbf{v}| \approx |v_z|$. Тогда (17) примет вид

$$\left(\frac{dZ_m}{dt} \right)_{\text{coll}} = \frac{\exp(-2\mu t) [-2\mu z v \delta + v^2(-2\delta + \delta^2)] |\mathbf{v}|}{2\lambda \omega^2 Z_m}. \quad (18)$$

Так как $\delta \ll 1$, величину δ^2 в (18) не учитываем. Используя (12), преобразуем выражение (18) к виду

$$\left(\frac{dZ_m}{dt} \right)_{\text{coll}} = -\frac{\delta Z_m^2}{\lambda} \exp(\mu t) \sin^2(\omega t) \times |\omega \sin(\omega t) - \mu \cos(\omega t)|. \quad (19)$$

Введя обозначения $t_1 = (1/\omega) \arctg(\mu/\omega)$, $t_2 = t_1 + \pi/\omega$ и усреднив выражение (19) по времени на интервале $T = 2\pi/\omega$, получим

$$\begin{aligned} & \langle \exp(\mu t) \sin^2(\omega t) |\omega \sin(\omega t) - \mu \cos(\omega t)| \rangle \\ &= \frac{\omega(1 + \exp(\pi\mu/\omega))}{2\pi \exp(\mu t_1)} \\ & \times \int_{t_1}^{t_2} \exp(\mu t) \sin^2(\omega t) (\omega \sin(\omega t) - \mu \cos(\omega t)) dt. \end{aligned}$$

После вычисления интеграла получим

$$\left(\frac{dZ_m}{dt} \right)_{\text{coll}} = -\gamma Z_m^2, \quad (20)$$

где

$$\gamma = \delta(1 + \exp(\pi\mu/\omega)) \frac{\omega^2(3\mu^4 + 31\mu^2\omega^2 + 6\omega^4)}{2\pi\lambda(\sqrt{\mu^2 + \omega^2})^3(\mu^2 + 9\omega^2)}.$$

В итоге уравнение (15) преобразуется к виду

$$\frac{dZ_m}{dt} = \mu Z_m - \gamma Z_m^2. \quad (21)$$

Решение этого дифференциального уравнения удобнее представить в виде обратной функции

$$t = \frac{1}{\mu} \left(\ln \left(\frac{Z_m}{Z_{m0}} \right) - \gamma \ln \left(\frac{\mu - \gamma Z_m}{\mu - \gamma Z_{m0}} \right) \right), \quad (22)$$

где Z_{m0} — начальное значение амплитуды колебаний.

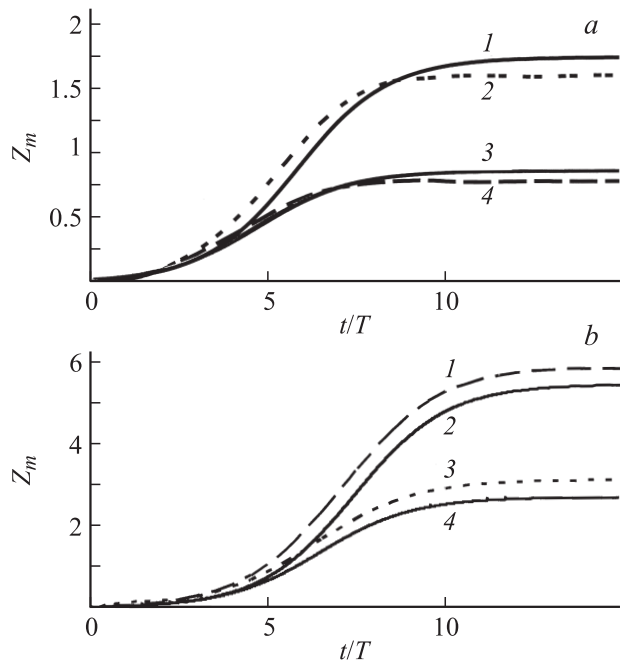


Рис. 3. Зависимости средней амплитуды колебаний ионов от времени в линейном ВЧ-поле с буферным газом в нестабильной области при $q = 0.383$, $a = 0$. a, b — масса ионов 50 и 1000 а.е.м. Кривая 1, 3 — моделирование, 2, 4 — аналитические расчеты. 1, 2 — 10^{-3} , 3, 4 — $2 \cdot 10^{-3}$ Торг.

Из (22) следует, что при $t \gg 1/\mu$ амплитуда колебаний ионов Z_m стремится к установившемуся значению $Z_{m \text{ lim}}$, которое находится из (21) при условии $dZ_m/dt = 0$:

$$Z_{m \text{ lim}} = \mu/\gamma. \quad (23)$$

При $\delta \ll 1$ для предельной амплитуды колебаний $Z_{m \text{ lim}}$ вблизи границы зоны стабильности ($\omega \gg \mu$) получим

$$Z_{m \text{ lim}} = \mu 3\pi\lambda / (\omega\delta(1 + \exp(\pi\mu/\omega))).$$

Достоверность аналитической модели проверялась путем компьютерного моделирования движения ионов в ВЧ-поле с квадратичным распределением потенциала с учетом столкновений с буферным газом. При моделировании траекторий заряженных частиц в нестабильной области расчетная область не ограничивалась размерами анализатора. Для получения количественной зависимости средней амплитуды колебаний от положения рабочей точки и давления буферного газа было проведено моделирование движения $5 \cdot 10^3$ заряженных частиц с учетом распределений их начальных координат и скоростей.

Зависимости изменения средней амплитуды колебаний ионов, построенные по формуле (22) для $M_1 = 50$ и $M_2 = 10^3$, а также результаты моделирования, приведены на рис. 3. Результаты совпадают с погрешностью, не превышающей 5%, что является достаточным для оценки динамики переходных процессов установления

колебаний заряженных частиц в линейных ВЧ-полях с буферным газом.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) в пределах области стабильности в присутствии буферного газа динамика изменения размеров ионного облака описывается экспоненциальными функциями с предельными значениями, определяемыми соотношением (10);

2) скорость изменения размеров ионного облака определяется постоянной времени $1/\chi$, зависящей от давления буферного газа и соотношения масс ионов и молекул буферного газа;

3) за пределами области стабильности средняя амплитуда колебаний ионов в присутствии буферного газа не является монотонно возрастающей функцией времени, а стремится к некоторому предельному значению, зависящему от давления буферного газа и отношения массы ионов к массе нейтральных молекул.

Список литературы

- [1] Кирюшин Д.В., Гуров В.С., Мамонтов Е.В. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 1. С. 109–113.
- [2] Lawson G., Todd J.E.J., Bonner R.F. // Dyn. Spectrom. 1975. Vol. 4. P. 39–63.
- [3] Stafford G.C., Kelley P.E., Syka J.E.P. et al. // Int. J. Mass Spectrom. 1984. Vol. 60. P. 85–98.
- [4] Wang Y., Franzen J. // Int. J. Mass Spectrom. 1994. Vol. 132. P. 155–172.
- [5] Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизированных газах. М.: Мир, 1967. 832 с.
- [6] Мак-Лахлан Н.В. Теория и приложения функций Матье. М.: ИЛ, 1953. 327 с.