

УДК 621.384.668.8: 537.534.3

© М. И. Явор, Д. В. Никитина, А. Н. Веренчиков, Б. Н. Козлов

ИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ИОНОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОЙ ГАЗОНАПОЛНЕННОЙ КВАДРУПОЛЬНОЙ ЛОВУШКИ

В работе рассмотрена возможность применения линейной газонаполненной квадрупольной ловушки в качестве импульсного источника с экстракцией ионов в направлении оси квадруполя. На основе расчетов показано, что такой источник позволяет сформировать ионный импульс длительностью в единицы наносекунд с энергетическим разбросом в несколько процентов и, таким образом, может быть использован как источник с накоплением для многоотражательных времяпролетных масс-анализаторов с большим временем разделения ионов. Проведено сравнение двух типов источников: с экстракцией вытягиванием ионов и с дополнительным подталкиванием. Исследован эффект объемного заряда в источнике.

ВВЕДЕНИЕ

Использование во времяпролетных масс-спектрометрах таких мягких методов ионизации, как электроспрей [1–3] или MALDI [4, 5], требует преобразования непрерывно создаваемого потока ионов в последовательность коротких (длительностью в единицы наносекунд) ионных импульсов. Наиболее успешным методом такого преобразования на настоящее время является так называемое ортогональное ускорение ионного пучка, предварительно охлажденного в газонаполненном квадрупольном транспортном канале [6–11]. Однако указанный способ практически непригоден к применению в перспективных и интенсивно развиваемых в последнее десятилетие многоотражательных и многооборотных времяпролетных масс-спектрометрах [12–17]. Причинами являются, во-первых, несогласованность эмиттанса источников с ортогональным ускорением с акцептансом многоотражательных масс-анализаторов и, во-вторых, низкая эффективность источников с ортогональным ускорением в условиях длительного цикла разделения ионов, характерного для многоотражательных приборов с большой длиной пути ионов. Действительно, даже если многоотражательный времяпролетный масс-анализатор работает без ограничения диапазона масс (т. е. без замкнутых циклов ионных траекторий) [14–17], то типичная длина ионной траектории в нем составляет порядка $L = 20$ м. При энергии иона $K = 2$ КэВ и массе $m = 1000$ а.е.м. время пролета ионом этой длины составляет $T = 1$ мс. Для многоотражательных анализаторов, работающих с замыканием траекторий [12, 13], это время увеличивается еще по крайней мере на порядок. Если типичная эффективность использования ионов в обычном ортогональном времяпролетном масс-спектрометре

с временем цикла анализа порядка 100 мкс, как правило, не превышает 10 %, то увеличение длительности этого цикла на порядок означает снижение эффективности использования ионов до величины ниже 1 %. Таким образом, для предотвращения потерь анализируемых ионов в многоотражательных времяпролетных масс-анализаторах требуются источники, способные накапливать ионы в течение нескольких единиц или даже десятков миллисекунд. Отметим, что при токе непрерывной ионизации 10 пА число накопленных за 1 мс в источнике ионов зарядов составит 60 000. Поэтому источник для многоотражательного анализатора должен удерживать до 1 миллиона ионов без существенного ухудшения параметров.

При времени пролета ионом траектории в многоотражательном анализаторе 1 мс для достижения разрешающей способности анализатора по массе $R_m = 50\,000$ ширина временного пика на детекторе должна составлять $\Delta t = 10$ нс. Если положить $\Delta t = \sqrt{\Delta t_0^2 + \Delta t_a^2}$, где Δt_0 — ширина временного пика во временном фокусе детектора и Δt_a — абберрационное уширение пика, то ожидаемую разрешающую способность можно получить при $\Delta t_0 = \Delta t_a = 7$ нс. Расчет ионно-оптических свойств многоотражательного времяпролетного анализатора [17] показывает, что приведенная величина Δt_a достигается в анализаторе при диаметре ионного пучка 2 мм, угловом разбросе 0.7° и относительном энергоразбросе 7 %. Таким образом, источник для многоотражательного времяпролетного масс-анализатора должен формировать импульсы ионов длительностью не более 7 нс с фазовым объемом, не превышающим вышеуказанного.

Простейшим импульсным источником с накоплением ионов для времяпролетного масс-спектро-

метра является ловушка Пауля [18–20]. Однако такой источник, во-первых, может накапливать лишь ограниченное количество ионов, а во-вторых, эффективность захвата ионов в такую ловушку невысока. Эти проблемы можно обойти, используя линейную ловушку, в которой удержание ионов в одном из направлений осуществляется статическим полем. Такой источник был успешно использован для орбитальной электростатической ловушки [21], позволяя формировать ионные пакеты длительностью порядка 50 нс.

В настоящей работе изучается возможность использования линейной квадрупольной ловушки как импульсного источника, формирующего импульсы длительностью менее 10 нс для высоко-разрешающего времяпролетного масс-спектрометра. Исследование проведено на основе расчетов движения ионов в газонаполненной среде, выполненных с помощью программы SIMION 7.0 [22] (алгоритмы подобных расчетов изложены в работе [23]). В разделе 1 предложены два типа геометрии ловушки — с вытягиванием ионов подачей отрицательного напряжения на выходной электрод и с дополнительным подталкиванием подачей положительного напряжения на электрод, расположенный перед электродами ловушки. В разделе 2 исследовано влияние формы статической аксиальной потенциальной ямы на диапазон масс, захватываемых и удерживаемых в ловушке. В разделе 3 показано, что параметры охлажденного пучка ионов в ловушке зависят от глубины аксиальной потенциальной ямы и от количества накопленных зарядов. В разделе 4 получены параметры экстрагированного пучка ионов, подтверждающие возможность использования рассматриваемых ловушек как источников для многоотражательного времяпролетного масс-анализатора.

1. ГЕОМЕТРИЯ И РЕЖИМЫ РАБОТЫ ИСТОЧНИКА

Искомый источник может быть предложен как газонаполненная линейная квадрупольная ионная ловушка, сформированная на конце квадрупольного транспортного канала (рис. 1). Electroды ловушки представляют собой продолжения стержней квадрупольного канала, отделенные узким (1 мм) зазором от основного квадруполя. На эти электроды, помимо квадрупольного радиочастотного возбуждения с амплитудой V_{RF} и частотой $f = \omega/(2\pi)$, подается также отрицательный потенциал U_{trap} . С торца к ловушке примыкает вытягивающий электрод с узким (диаметром 1 мм) отверстием для выброса ионов. В режиме накопления ионов на вытягивающий электрод подано

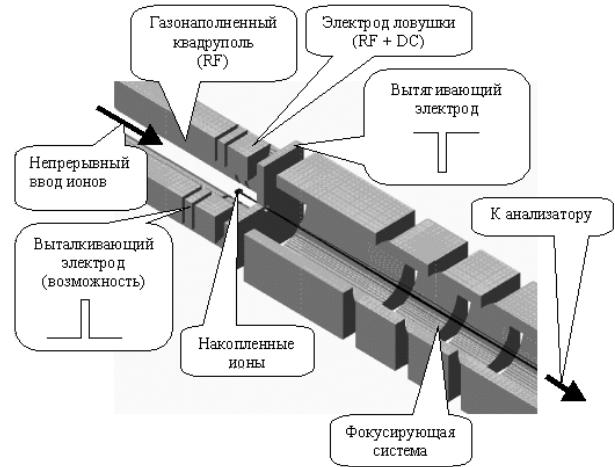


Рис. 1. Общий вид импульсного источника ионов

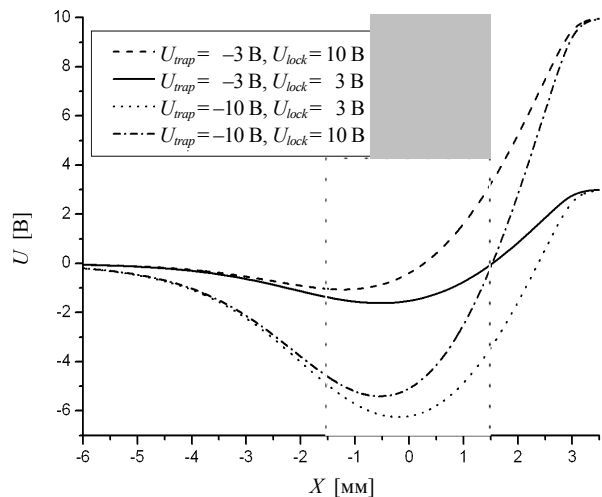


Рис. 2. Распределение потенциала на оси ловушки. Положение ловушечного электрода затенено, а нулевая координата соответствует его середине

небольшое (несколько вольт) запирающее напряжение U_{lock} , а экстракция ионов осуществляется подачей на этот электрод отрицательного потенциала U_{ex} . За вытягивающим электродом расположена фокусирующая пучок линзовая система.

Распределение потенциала на оси ловушки в режиме накопления ионов показано на рис. 2. Положение минимума потенциала зависит от величины потенциалов U_{trap} и U_{lock} .

Экстракция ионов из ловушки может осуществляться либо их вытягиванием, либо с помощью дополнительного подталкивания потенциалом U_{push} , подаваемым на узкий выталкивающий электрод.

трод, помещаемый между электродами квадрупольного канала и ловушки. Такой электрод может быть кольцевым или повторять форму квадрупольных электродов. Геометрия электродов ло-

вушки и один из возможных режимов работы в обоих случаях показаны на рис. 3, а распределение потенциала на оси ловушки при экстракции ионов — на рис. 4.

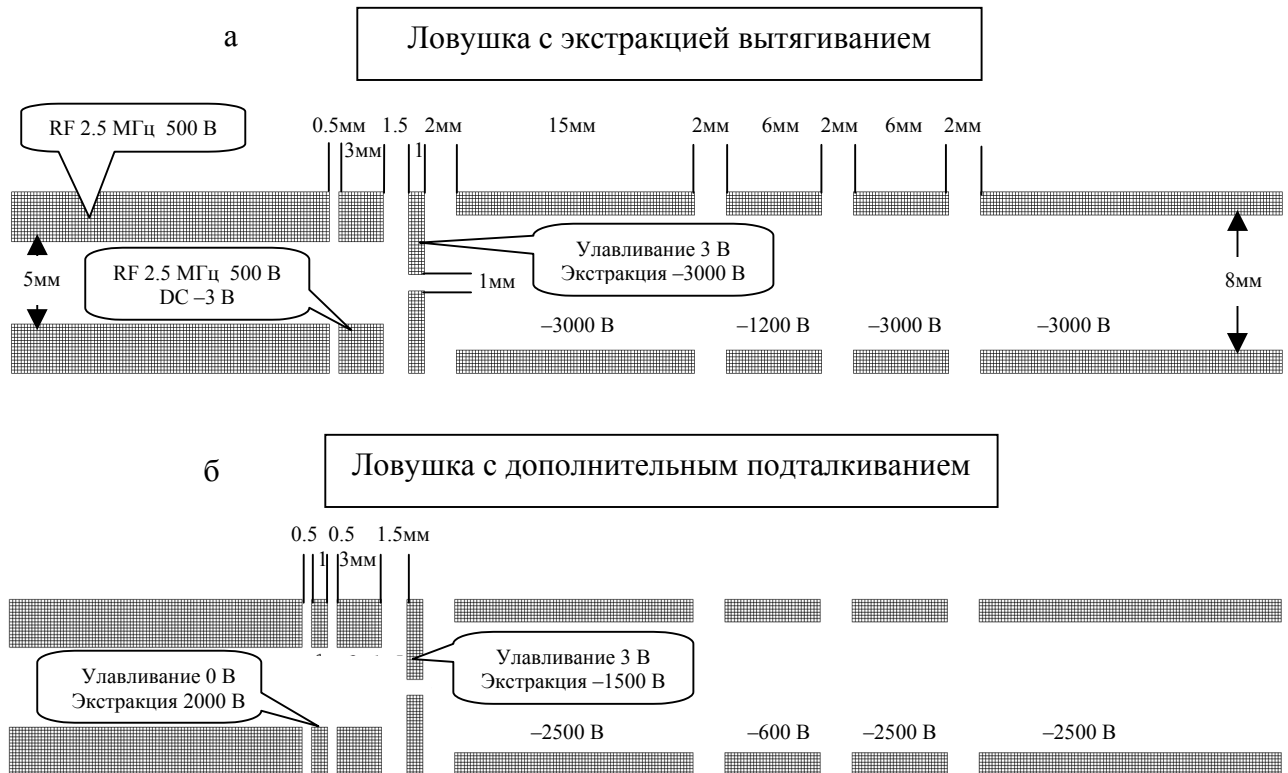


Рис. 3. Геометрия электродов ловушки и фокусирующей линзовой системы и возможные режимы их работы (с конечной энергией экстрагированных ионов в обоих источниках 2500 эВ) в случае экстракции вытягиванием (а) и с дополнительным подталкиванием (б)

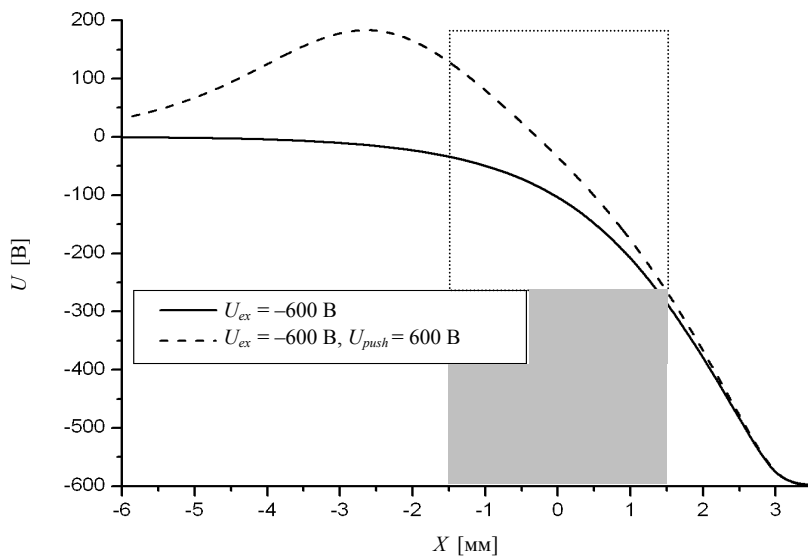


Рис. 4. Распределение потенциала на оси ловушки при экстракции вытягиванием и с дополнительным подталкиванием. Положение ловушечного электрода затенено

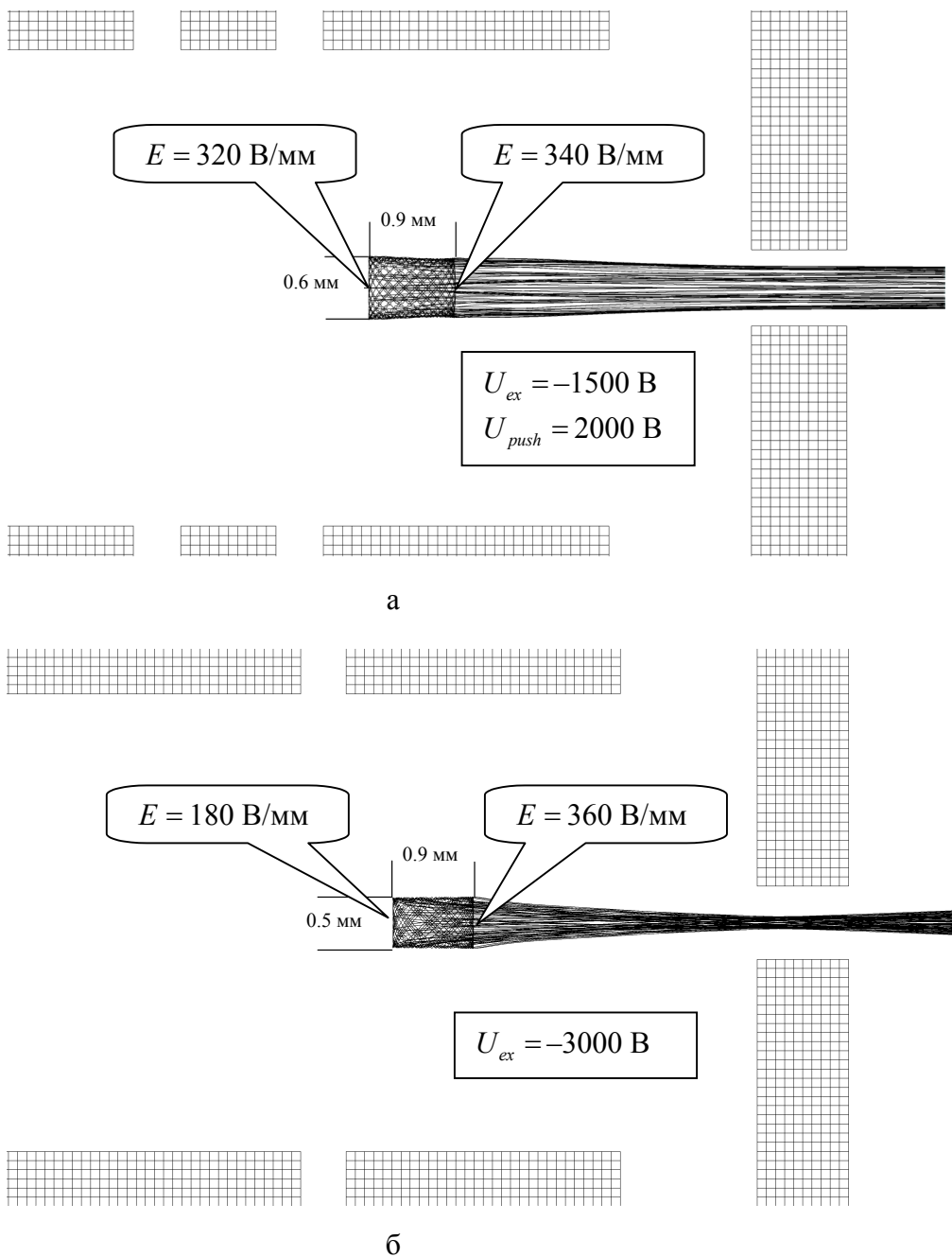


Рис. 5. Размеры сгустка ионов массы $m = 3000$ а.е.м. в ловушке и форма пучка при экстракции: вытягиванием (а), с дополнительным подталкиванием (б). Параметры поля ловушки: $f = 2.5$ МГц, $V_{RF} = 1000$ В, $U_{trap} = -10$ В, $U_{lock} = 10$ В

Экстракция ионов с подталкиванием позволяет уменьшить неоднородность выталкивающего поля. В случае экстракции вытягиванием разница напряженности поля на оси ловушки может достигать двукратной величины на границах удерживаемого в ловушке пучка ионов (см. рис. 5, а). При

экстракции с подталкиванием эта разница может быть выбором U_{push} практически устранена (см. рис. 5, б), что должно улучшать качество временного сжатия ионного пучка во временном фокусе, особенно в тех случаях, когда ширина удерживаемого

мого в ловушке сгустка ионов велика (мелкая потенциальная яма, уширение сгустка за счет объемного заряда).

Следует отметить, что два рассматриваемых типа выталкивания создают различные конфигурации фазового объема экстрагированного пучка. В случае вытягивания неоднородное экстрагирующее поле приводит к появлению узкого кроссовера ионного пучка приблизительно в плоскости вытягивающего электрода (рис. 5, а). При использовании дополнительного подталкивания такой фокусировки не происходит, однако угловой разброс в пучке в этом случае значительно меньше,

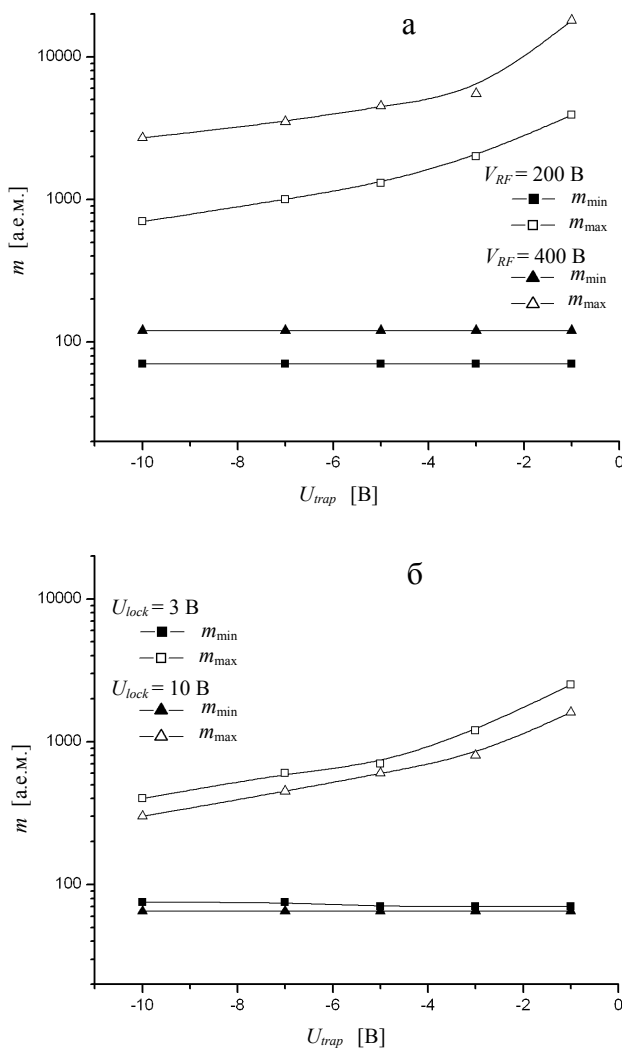


Рис. 6. Диапазон удерживаемых ловушкой масс: а — для охлажденных ионов в зависимости от глубины ловушки при двух различных значениях амплитуды радиочастотного поля; б — при натекании в ловушку ионов при двух различных значениях потенциала U_{lock} . Частота поля $f = 2.5$ МГц

так что в обоих режимах работы фазовый объем экстрагированного пучка остается примерно одинаковым.

2. УДЕРЖАНИЕ ИОННОГО ПУЧКА В ЛОВУШКЕ

Удержание ионов в ловушке в аксиальном направлении имеет место за счет наличия статической потенциальной ямы (рис. 2). В радиальном направлении удержание осуществляется за счет эффективного потенциала радиочастотного поля. Поскольку наличие статической потенциальной ямы в аксиальном направлении приводит в силу закона Лапласа к появлению расталкивающей ионы радиальной составляющей статического поля, удержание ионов в радиальном направлении в ловушке слабее, чем в двумерном транспортном квадрупольном канале. Нижняя граница диапазона удерживаемых масс определяется, как и в двумерном квадруполе, условием отсечки по параметру устойчивости движения $q = 4eV_{RF} / (m\omega^2 r_0^2) < 0.908$ (e — заряд иона, r_0 — радиус апертуры ловушки). Верхняя граница диапазона удерживаемых масс определяется крутизной распределения эффективного потенциала и глубиной аксиальной статической ямы (см. рис. 6, а). При изменении частоты радиочастотного поля диапазон удерживаемых масс масштабируется согласно изменению параметра q , а при увеличении амплитуды V_{RF} , кроме того, и расширяется из-за изменения эффективно потенциала $U_{eff} = qV_{RF} / 4$.

Показанный на рис. 6, а диапазон удерживаемых масс характерен для ионов, охлажденных газовыми столкновениями до равновесных значений кинетической энергии. При натекании в ловушку ионов из транспортного квадрупольного канала с типичными значениями кинетической энергии порядка 1 эВ эти ионы отражаются от статического потенциального барьера, создаваемого потенциалом U_{lock} вытягивающего электрода, в области ослабленного в краевом поле удерживающего эффективного потенциала. При этом указанный потенциальный барьер имеет расталкивающую ионы от оси радиальную составляющую, пропорциональную величине U_{lock} . Поэтому диапазон удерживаемых масс ионов, натекающих в ловушку, меньше, чем диапазон масс удерживаемых охлажденных ионов, и этот диапазон сужается при увеличении U_{lock} (рис. 6, б).

3. ОХЛАЖДЕНИЕ ИОНОВ

Время охлаждения пучка ионов в ловушке определяется в основном скоростью последней ста-

дии охлаждения (для энергий ионов ниже 0.5 эВ), на которой действует механизм поляризационного взаимодействия ионов с молекулами газа [23]. Поэтому глубина потенциальной ямы линейной ловушки лишь незначительно влияет на это время, которое находится в пределах 5 мс для ионов малых масс (порядка 100 а.е.м.) и в пределах 8 мс для ионов больших масс (порядка 1000 а.е.м.) при давлении 1 мТорр.

Расчетное распределение кинетических энергий охлажденных ионов в ловушке подчиняется тем же закономерностям, что и распределение энергий ионов в транспортном квадруполье [23]. В частности, для стабильно удерживаемых в ловушке ионов (вдали от границ удерживаемого диапазона масс) при отсутствии эффектов объемного заряда распределение кинетической энергии ионов при $T = 300^\circ \text{ К}$ имеет вид, представленный на рис. 7. Это распределение лишь немногим шире, чем распределение энергии молекул охлаждающего газа. Именно: средняя аксиальная составляющая кинетической энергии в равновесном состоянии составляет $kT/2$, а среднее для каждой из составляющих в перпендикулярном к оси направлении составляет около $3kT/4$. Средняя кинетическая энергия растет при приближении массы иона к массе отсечки по параметру q и при приближении массы иона к массе молекул газа.

Особенностью энергораспределения ионов в ловушке является некоторый рост энергии ионов при приближении их массы к верхней границе диапазона удержания (рис. 8). Этот эффект связан с тем, что на ионы в ловушке в радиальном направлении действуют две силы: удерживающая сила, обусловленная наличием эффективного потенциала радиочастотного поля и направленная к оси ловушки, и отталкивающая ионы от оси сила, возникающая в силу уравнения Лапласа при наличии статической потенциальной ямы в аксиальном направлении. В транспортном квадруполье, где вторая сила отсутствует, средний радиус ионного пучка независимо от массы иона соответствует одной и той же величине эффективного потенциала. Поэтому энергия мелкомасштабных колебаний ионов с частотой поля, определяемая величиной эффективного потенциала, при котором находятся эти ионы [23], остается независимой от массы ионов. Наличие в линейной ловушке дополнительной статической силы приводит к выталкиванию ионов от оси в область больших значений эффективного потенциала. Для значений массы ионов, существенно меньших верхней границы диапазона удержания, этот эффект мал, так как градиент эффективного потенциала существенно больше градиента статического потенциала в радиальном направлении. Поэтому средний равновесный радиус r пучка ионов в ловушке для стабильных ионов

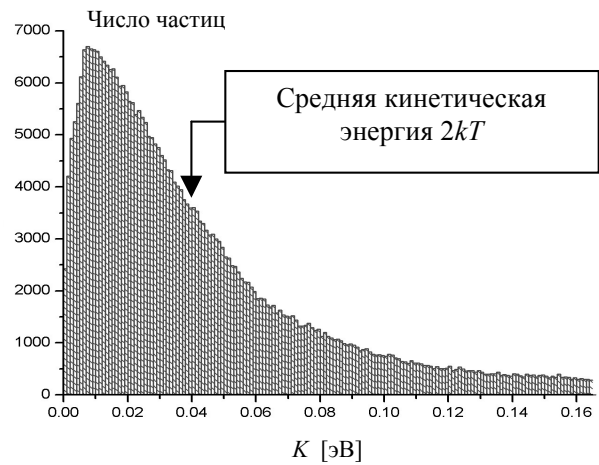


Рис. 7. Равновесное распределение кинетической энергии ионов в ловушке

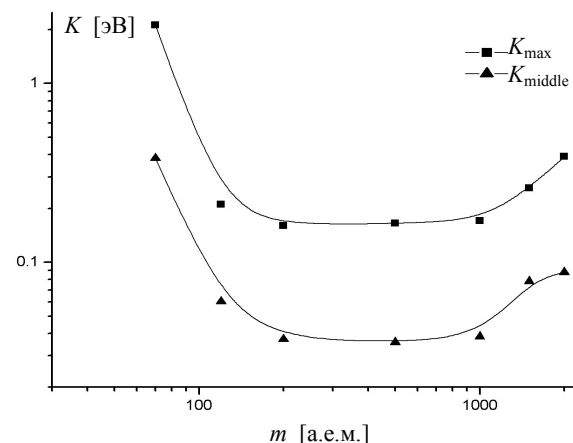


Рис. 8. Зависимость средней и максимальной кинетических энергий ионов (рассчитанных по 95 % частиц) в ловушке от массы ионов

(вдали от границ диапазона удержания по массе) рассчитывается так же, как и в транспортном квадруполье, из условия равенства составляющей средней кинетической энергии иона в радиальном направлении K_r (для стабильного иона $K_r = 3kT/4$) значению эффективной потенциальной энергии радиочастотного поля на этом радиусе: $r = r_0 \sqrt{4K_r / (qeV_{RF})}$.

Однако значения эффективного потенциала, в которые выталкиваются ионы статическим радиальным полем, увеличиваются с приближением массы ионов к верхней границе диапазона удержания, поскольку в этом случае распределение эффективного потенциала становится более поло-

гим, и относительное влияние статического отталкивания ионов от оси возрастает. Соответственно возрастает энергия мелкомасштабных колебаний ионов. Поскольку такие колебания совершаются в радиальном направлении, то при увеличении массы ионов растут прежде всего составляющие кинетической энергии в направлениях, перпендикулярных оси ловушки. Рост энергии аксиального движения ионов (который в принципе может наблюдаться из-за передачи энергии между направлениями при газовых столкновениях) в несколько раз меньше роста энергии поперечного к оси движения.

Распределение плотности ионного пучка в ловушке по аксиальному направлению представлено на рис. 9. Для полностью охлажденных ионов при пренебрежимо малом накопленном объемном заряде это распределение практически симметрично, т. е. все ионы находятся почти на дне потенциальной ямы.

В присутствии большого объемного заряда средний радиус пучка ионов, аксиальная длина пучка и средняя равновесная кинетическая энергия ионов увеличиваются (рис. 10). Для исследуемой ловушки моделирование объемного заряда с помощью программы SIMION показывает, что его эффекты начинают сказываться при количестве зарядов в ловушке, превышающем 10 000. Объемный заряд создает квазистатическое распределение потенциала, расталкивающее ионы как в аксиальном, так и в радиальном направлениях. Увеличение кинетической энергии ионов объясняется

так же, как и в случае приближения массы иона к верхней границе диапазона удержания, — выталкиванием ионов в большие значения эффективного потенциала радиочастотного поля и связанным с этим ростом энергии мелкомасштабного движения ионов. Как видно на рис. 10, а, растет в основном поперечная к оси составляющая кинетической энергии ионов. Таким образом, эффект объемного заряда не аналогичен росту температуры ионов, при котором увеличиваются все компоненты кинетической энергии. Это позволяет надеяться на умеренное влияние объемного заряда на длительность создаваемого ловушкой импульса в том случае, когда выталкивание ионов производится в поле с достаточной степенью однородности (т. е. в ловушке с дополнительным выталкиванием ионов).

Заметим, что из-за асимметрии статической потенциальной ямы ловушки увеличение числа ионов приводит к сдвигу аксиального положения пучка ионов. Этот эффект наблюдается при малых глубинах потенциальной ямы и существенно уменьшается при увеличении этой глубины (т. е. при $U_{trap} < -10$ В). Хотя положение максимума плотности аксиального распределения ионов меняется не очень сильно (как видно из рис. 10, в, сдвиг имеет величину 0.1–0.2 мм), смещение распределения ионов может создавать заметную зависимость положения временного пика ионов от числа зарядов в пучке.

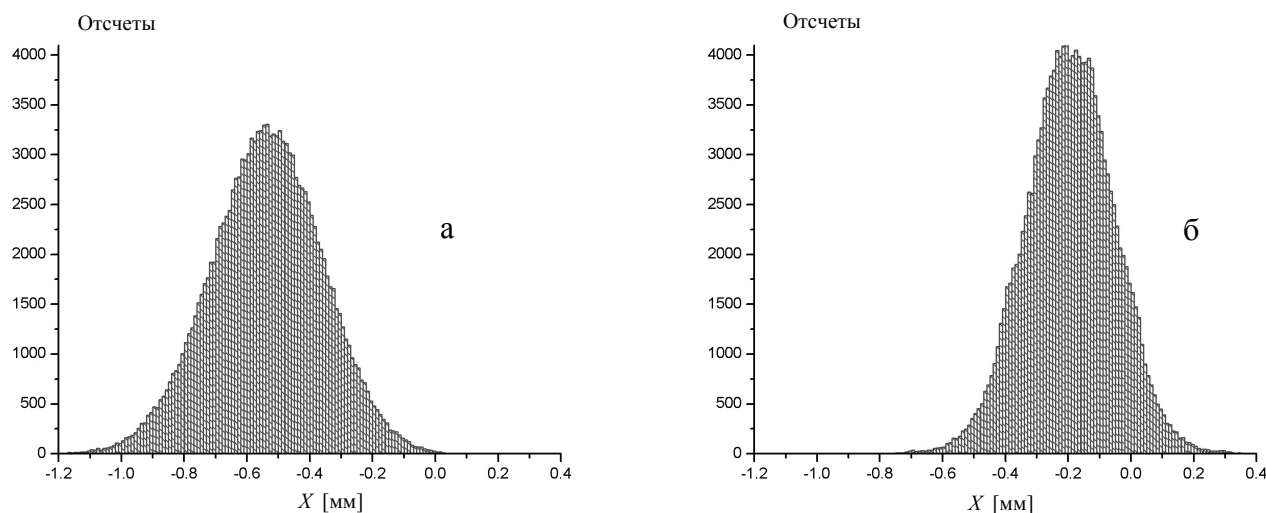


Рис. 9. Аксиальное распределение плотности ионов при $U_{trap} = -3$ В (а) и $U_{trap} = -10$ В (б) и значении $U_{lock} = 3$ В. Нулевая координата соответствует середине ловушечных электродов

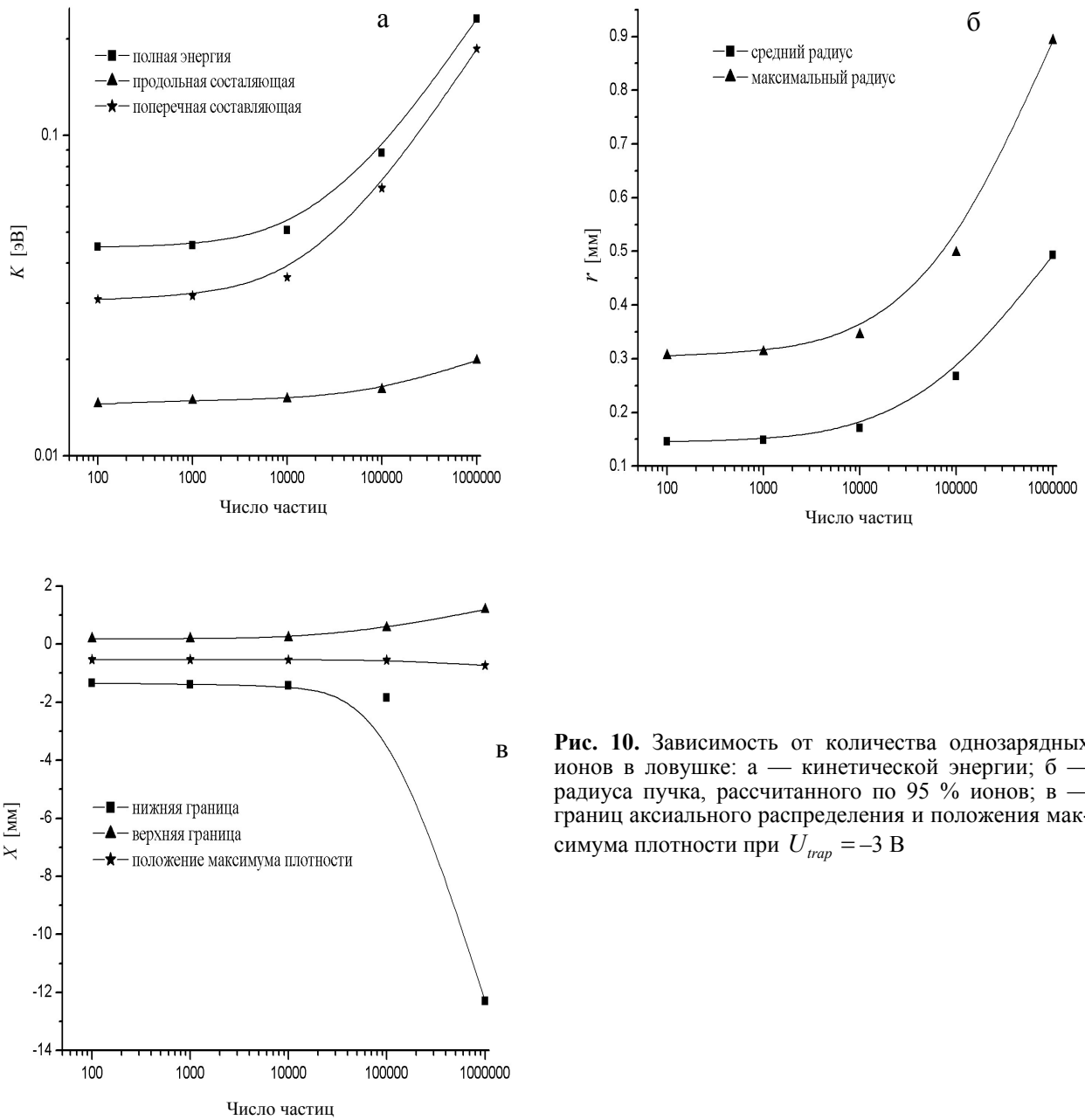


Рис. 10. Зависимость от количества однозарядных ионов в ловушке: а — кинетической энергии; б — радиуса пучка, рассчитанного по 95 % ионов; в — границ аксиального распределения и положения максимума плотности при $U_{trap} = -3$ В

4. ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ

4.1. Зависимость от геометрии и режима работы ловушки

При экстракции ионов из ловушки минимальная длительность временного импульса наблюдается в плоскости временной фокусировки ионов по энергии. Эта плоскость в типичной ситуации расположена на расстоянии порядка 100 мм от вытягивающего электрода для ловушки с экстракцией вытягиванием ионов и на расстоянии около 20 мм от этого электрода для ловушки с дополни-

тельным подталкиванием ионов. Для полностью охлажденного пучка ионов при отсутствии эффектов объемного заряда длительность временного импульса во временном фокусе источника на полувысоте распределения может быть оценена как $\Delta t = 9$ нс для массы ионов $m = 1000$ а.е.м. при средней напряженности экстрагирующего поля в области накопленного ионного пучка $E = 100$ В/мм. Такая оценка, полученная как время разворота ионов (turn-around-time) при их кинетической энергии 0.01 эВ, подтверждается расчетами экстракции ионов с помощью программы SIMION.

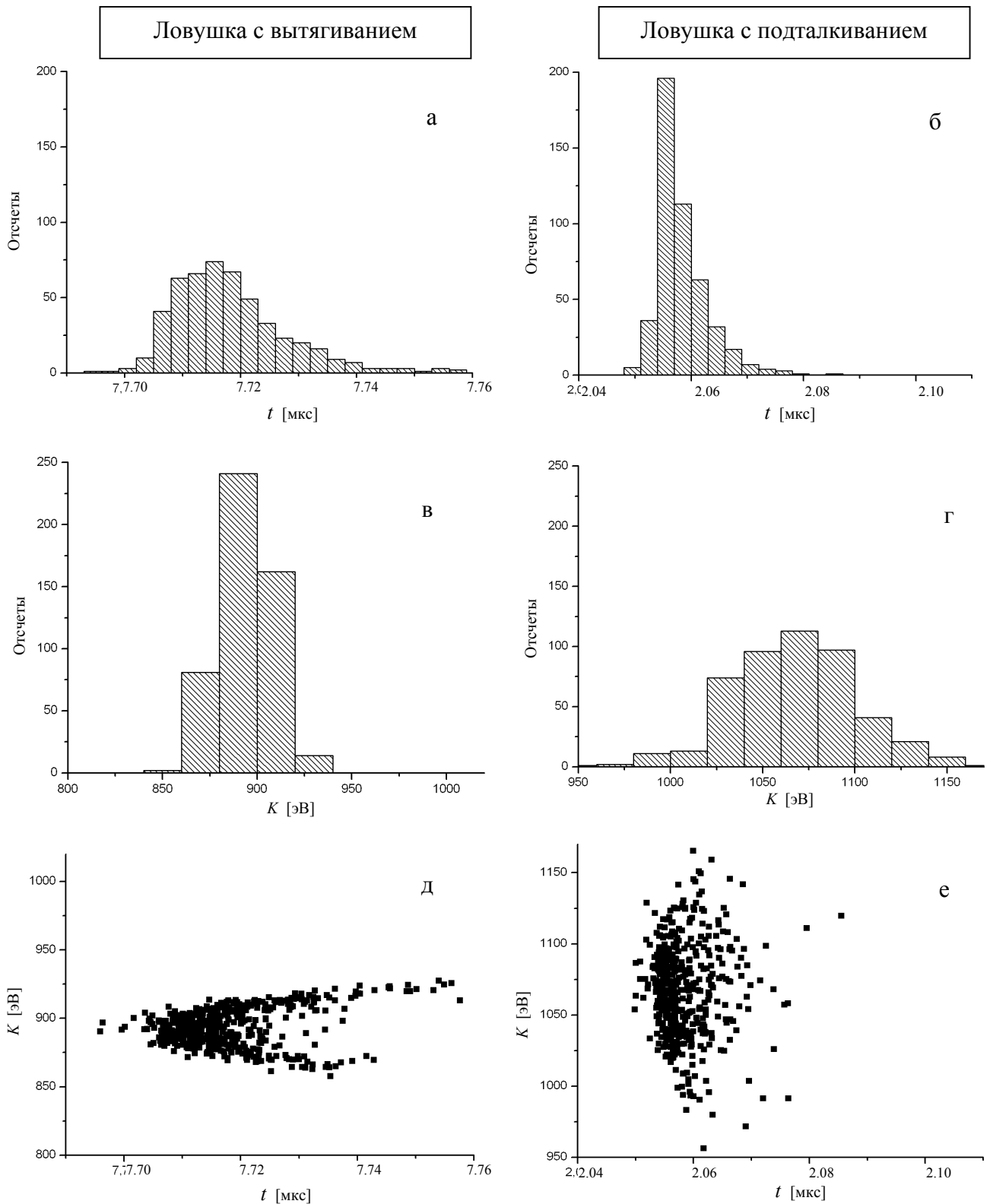


Рис. 11. Ширина временного пика ионов массы $m = 1000$ а.е.м. (а, б); энергоразброс (в, г) и диаграммы "время—энергия" (д, е) в плоскости временного фокуса источника для ловушек с вытягиванием ионов и с дополнительным подталкиванием. Режимы работы ловушек: $f = 2.5$ МГц, $V_{RF} = 200$ В, $U_{trap} = -3$ В, $U_{lock} = 3$ В, $U_{ex} = -1000$ В, $U_{push} = 1000$ В

Так например, из рис. 11 видно, что в ловушке с экстракцией вытягиванием $\Delta t = 18$ нс при $U_{ex} = -1$ кВ, что соответствует $E \approx 80$ В/мм, а в ловушке с дополнительным подталкиванием $\Delta t = 6$ нс при $U_{ex} = -1$ кВ и $U_{push} = 1$ кВ, что соответствует $E \approx 150$ В/мм. Большая, чем ожидалось из приведенной выше оценки, длительность импульса во временном фокусе в первом случае вызвана ухудшением качества временной фокусировки, обусловленным неоднородностью экстрагирующего поля на длине накопленного ионного пучка. Такая неоднородность вызывает искривление диаграммы "время—энергия", хорошо видимое на рис. 11 для ловушки с вытягиванием ионов и практически отсутствующее для ловушки с дополнительным подталкиванием. Полуширина энергораспределения в рассмотренных случаях составляет 4.5 % и 7 % соответственно. Энергоразброс можно уменьшить, увеличивая глубину статической потенциальной ямы в ловушке, т. е. сжимая аксиальное распределение плотности ионов. Такое уменьшение однако происходит за счет сужения диапазона масс ионов, улавливаемых в источнике.

Пропорциональность ширины временного пика квадратному корню из массы ионов соблюдается практически во всем диапазоне масс, за исключением нижней границы этого диапазона (рис. 12). Увеличение ширины пика для ионов с массами вблизи массы отсечки связано с ростом равновесной энергии ионов в ловушке (см. рис. 8). Рост равновесной энергии для масс вблизи верхней границы диапазона удержания не оказывает столь заметного влияния на ширину пика, поскольку наблюдается, как отмечалось выше, в основном в отношении радиальной компоненты ионного движения.

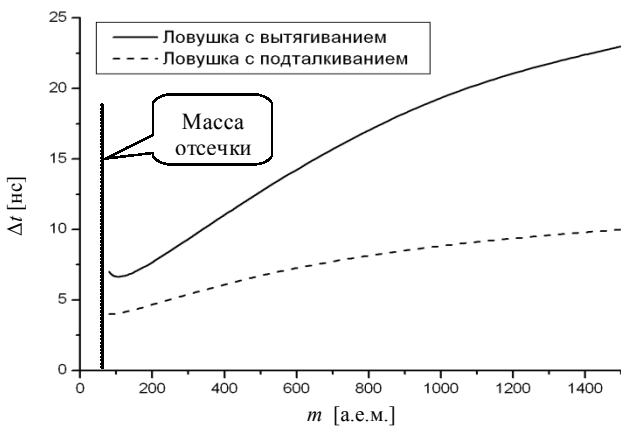


Рис. 12. Зависимость ширины временного пика во временном фокусе от массы ионов. Режимы работы ловушек те же, что и для рис. 11

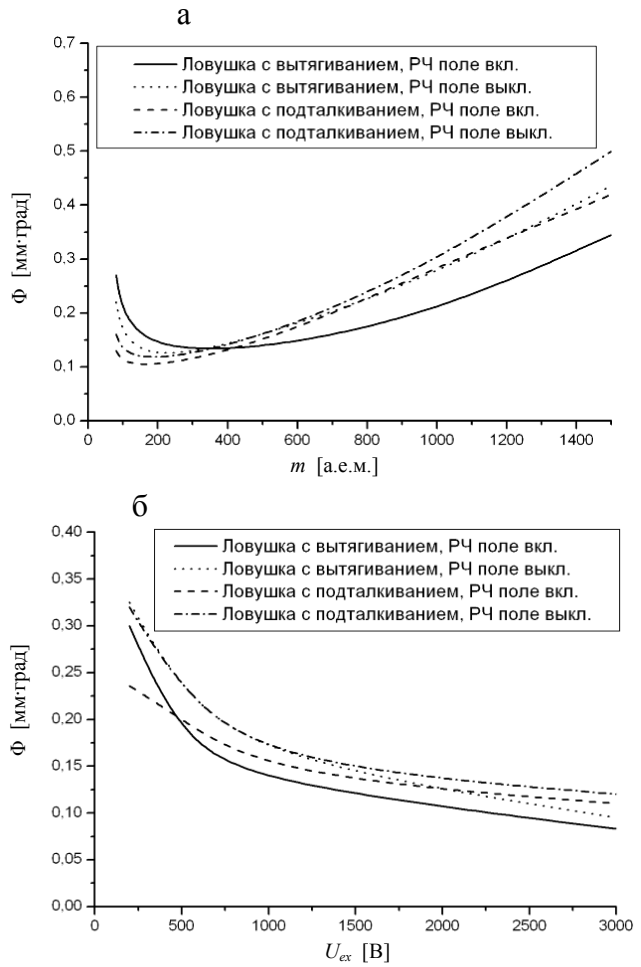


Рис. 13. Поперечный фазовый объем пучка ионов в зависимости от массы ионов (а) и амплитуды вытягивающего импульса (б)

Поскольку ширина временного пика во временном фокусе и разброс ионов по энергии после экстракции определяются, прежде всего, энергией ионов в ловушке и в некоторой степени — шириной аксиальной потенциальной ямы (т. к. неоднородно вытягивающее ионы поле), параметры радиочастотного поля (частота и амплитуда) не оказывают существенного влияния на рассматриваемые величины. Не оказывает заметного влияния на временные и энергетические характеристики экстрагированного пучка и фаза радиочастотного поля в момент выброса ионов, а также отключение этого поля на время экстракции.

На рис. 13 представлена зависимость поперечного фазового объема экстрагированного пучка ионов (рассчитанного как произведение ширины координатного и углового разбросов на полувысоте их распределений) от массы ионов и амплитуды экстрагирующих напряжений. Расчет проведен

при тех же режимах работы ловушек, что указаны в подписи к рис. 11. Видно, что величины фазового объема сравнимы для двух типов рассматриваемых ловушек и соответствуют требованиям к эмиттансу источника для многоотражательного времяпролетного масс-анализатора. Интересно отметить, что в большинстве случаев выключение радиочастотного поля на время экстракции ионов приводит к некоторому, хотя и незначительному, уменьшению фазового объема экстрагированного пучка. Физический механизм этого эффекта в настоящее время нам не ясен.

4.2. Зависимость от давления

Увеличение давления в ловушке выше 1 мТорр,

хотя и полезно для снижения времени охлаждения ионов, приводит к драматическим последствиям для формы временного пика и распределению энергии ионов из-за столкновений ускоренных вытягивающим полем ионов с молекулами газа внутри источника. На рис. 14 показаны формы временных пиков в положении временного фокуса при давлении 0.4 мТорр и 2 мТорр, а также соответствующие энергораспределения ионов. При больших давлениях амплитуда временного пика уменьшается и образуется длинный "хвост" временного распределения, соответствующий ионам, потерявшим энергию в столкновениях с молекулами газа.

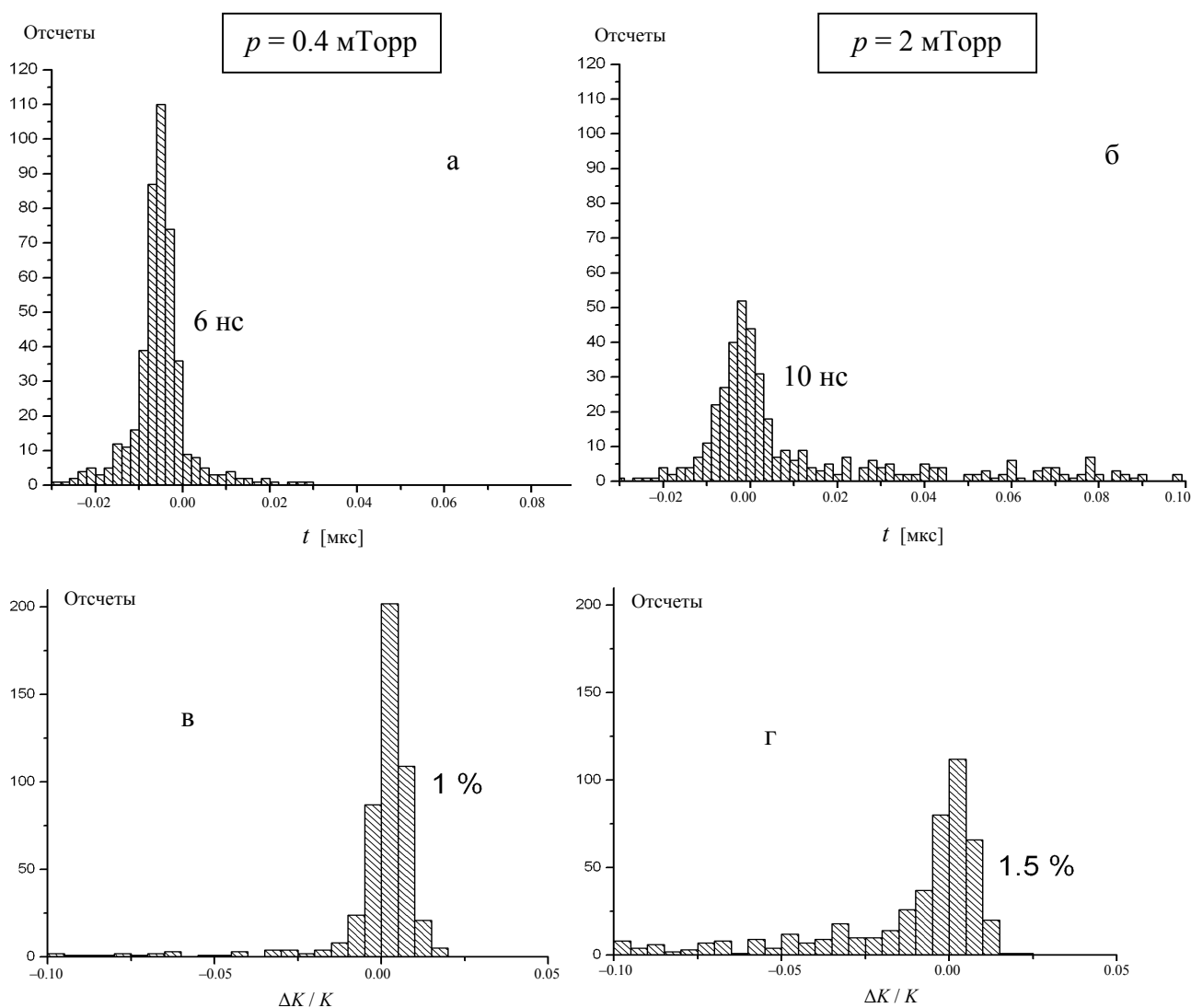


Рис. 14. Зависимость формы временного пика (а, б) и энергораспределения (в, г) от давления газа в ловушке с вытягиванием ионов при $m = 1000$ а.е.м. и $U_{ex} = -3000$ В

4.3. Зависимость от степени охлаждения ионов

Хотя времяпролетный анализатор позволяет приблизить период экстракции ионов к 1 мс, недостаточность этого времени для термализации ионов может привести к ухудшению качества экстрагируемого импульса. Тот же эффект может возникнуть при непрерывном натекании ионов в ловушку, когда в момент экстракции в ловушке наряду с полностью охлажденными ионами имеется большое количество "горячих" ионов. На рис. 15 показана форма временного импульса во временном фокусе источника при экстракции ионов массы $m = 1000$ а.е.м. из ловушки с экстракцией вытягивающим потенциалом $U_{ex} = -1000$ В при полном и неполном охлаждении ионного пучка в ловушке. Существенное увеличение ширины временного пика при неполном охлаждении объясняется как увеличением энергии ионов и соответственно времени их разворота (turn-around-time), так и ухудшением качества временной фокусировки из-за неоднородности экстрагирующего поля на возросшей длине захваченного в ловушке пучка. Последний эффект можно уменьшить, используя ловушку с дополнительным подталкиванием ионов. Следует отметить не только уширение пика, но и значительный (порядка 25 нс) его сдвиг в сторону меньших времен, наблюдаемый при небольшой глубине аксиальной потенциальной ямы. Этот результат обусловлен сдвигом центра тяжести недоохлажденного в ловушке пучка из-за асимметрии формы этой потенциальной ямы.

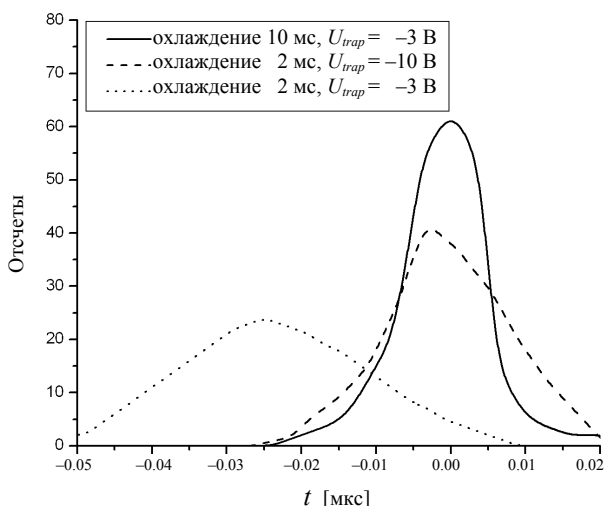


Рис. 15. Временной пик для ионов массы $m = 1000$ а.е.м. при экстракции при давлении 1 мТорр из ловушки с экстракцией вытягивающим потенциалом $U_{ex} = -1000$ В в случаях полностью и неполностью охлажденного пучка

Увеличение глубины ямы снижает степень ее асимметрии и соответственно уменьшает величину сдвига временного пика.

Очевидно, недостаточное охлаждение ионов увеличивает также и пространственный фазовый объем экстрагированного пучка.

4.4. Зависимость от количества ионов в ловушке

Поскольку, как обсуждалось выше, наличие большого объемного заряда в ловушке (при количестве ионов, превышающем несколько десятков тысяч) приводит к разогреву ионов и размытию их пространственного распределения, влияние объемного заряда проявляется аналогично эффекту недостаточного охлаждения ионов. На рис. 16 приведены формы временного импульса и энерго-распределения для различных количеств ионов, экстрагированных из ловушки с вытягиванием и дополнительным подталкиванием. В ловушке с вытягиванием ионного пучка при количестве зарядов 100 000 длительность временного пика на полувысоте распределения увеличивается втрое по сравнению с длительностью пика при малом количестве зарядов (с 15 до 45 нс) в основном за счет неоднородности вытягивающего поля на возросшей аксиальной длине захваченного в ловушке сгустка ионов. В ловушке с дополнительным подталкиванием этот эффект ввиду более однородного экстрагирующего поля слабее (увеличение ширины временного пика с 7 до 11 нс). Расширение захваченного в ловушке пучка ионов в обоих случаях ведет к увеличению относительного энерго-разброса примерно вдвое. За счет несимметрии потенциальной ловушки возникает также крайне нежелательный эффект зависимости положения вершины пика от количества зарядов. Для представленных на рис. 16 пиков этот сдвиг составляет 8 нс для ловушки с вытягиванием ионов и 5 нс для ловушки с дополнительным подталкиванием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты показывают, что в импульсном источнике на основе линейной газонаполненной квадрупольной ловушки с аксиальной экстракцией ионов напряжением 1–2 кэВ (в зависимости от типа ловушки) теоретически достижимы параметры ионного пучка, требуемые для высокоразрешающего многоотражательного времяпролетного масс-анализатора: длительность импульса порядка 7 нс, энергоразброс менее 7 % и фазовый объем ионного пучка не более 0,5 мм·град. При этом ловушка с дополнительным подталкиванием ионов имеет определенные преимущества перед ловушкой с вытягиванием ионов:

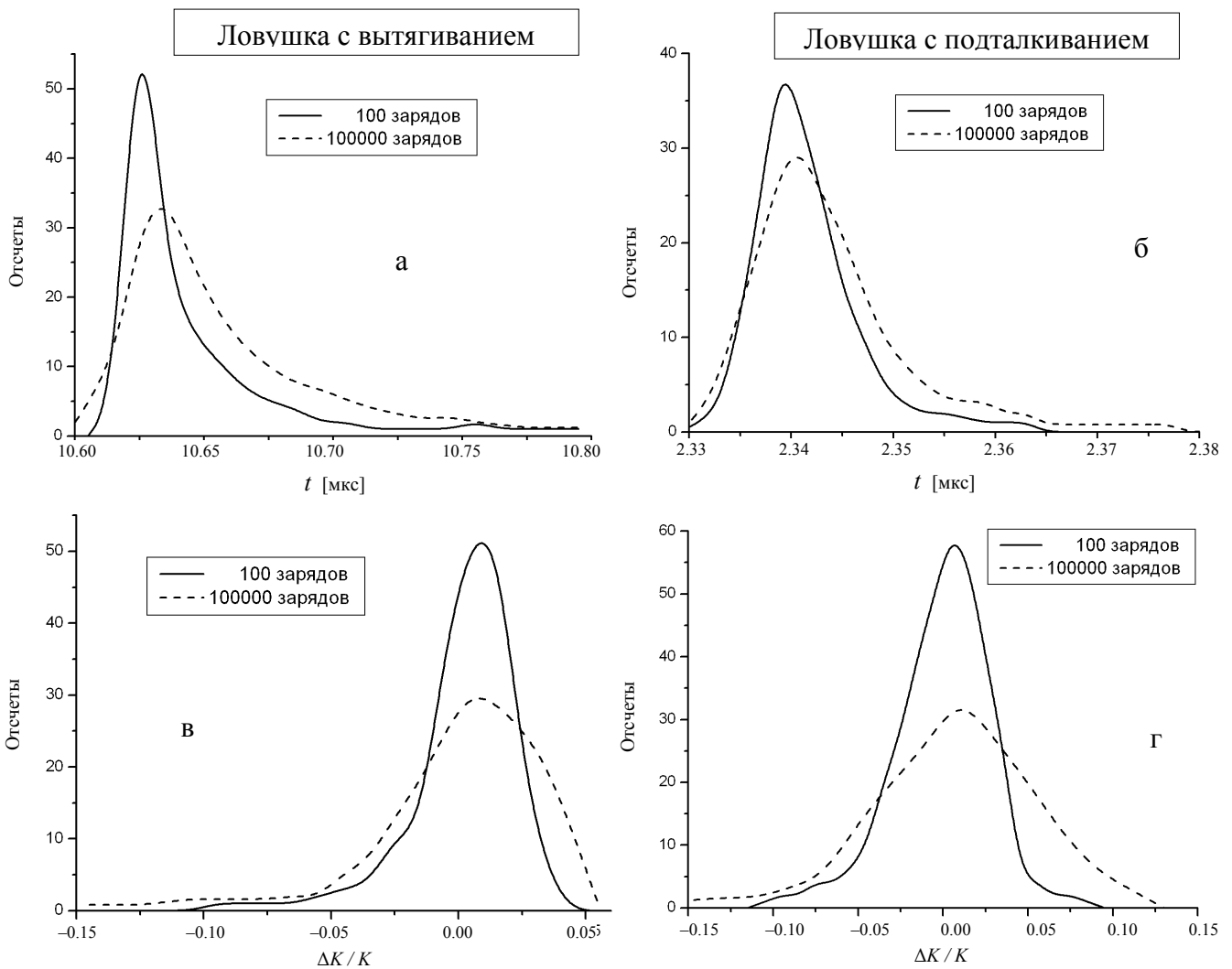


Рис. 16. Ширина временного пика во временном фокусе (а, б) и энергоразброс (в, г), формируемый ловушками с вытягиванием ионного пучка и с дополнительным подталкиванием, при пренебрежимо малом (100 зарядов) и большом (100 000 зарядов) объемном заряде пучка. Выталкивающие напряжения $U_{ex} = -600$ В, $U_{push} = 600$ В

меньшую длительность временного пика при одинаковом значении экстрагирующих потенциалов и меньшее влияние объемного заряда на параметры ловушки.

Важными являются две следующие основные особенности исследованного источника.

1. Низкое давление газа (1 мТорр), необходимое для формирования временного пика хорошей формы, влечет за собой большие времена охлаждения ионов в ловушке (5–8 мс). Это, в свою очередь, означает возможность накопления большого

объемного заряда ионов в источнике.

2. Асимметрия аксиальной потенциальной ямы приводит к сдвигу временного пика в зависимости от степени охлаждения ионов и их количества, что ведет к ухудшению массовой точности времяпролетного масс-анализатора. Симметрия улучшается с увеличением глубины ямы, но при этом сокращается удерживаемый в ловушке массовый диапазон. Эффект асимметрии потенциальной ямы меньше в ловушке с дополнительным подталкиванием ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 277. С. 374.
2. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. Метод масс-спектрометрического анализа труднолетучих термически нестабильных веществ, основанный на экстракции ионов из раствора при атмосферном давлении // ЖАХ. 1985. № 6. С. 160–172.
3. Yamashita M., Fenn J.B. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme // Journal of Physical Chemistry. 1984. V. 88, N 20. P. 4451–4459
4. Loboda A.V., Krutchinsky A.N., Bromirski M. et al. A tandem quadrupole/time-of-flight mass spectrometer with a matrix assisted desorption/ionization ion source: design and performance // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. N 14. P. 1047–1057.
5. Verentchikov A., Smirnov I. and Vestal M.L. Collisional colling and ion formation processes in orthogonal MALDI at intermediate gas pressure // Ext. Abstract of ASMS, 1999. (www.asms.org).
6. Додонов А.Ф., Чернушевич И.В., Разников В.В., Тальрозе В.Л. Росс. патент № 1681340. 1987.
7. Dodonov A.F., Chemushcvich I.V., Laiko V.V. // Extended Abstracts: International Mass Spectrometry Conference, Amsterdam, August 1991. P. 153.
8. Dawson J.H.J., Guilhaus M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1989. N 3. P. 155.
9. Boyle J.G., Whitehouse C.M. // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 2084.
10. Mirgorogskaya O.A., Shevchenko A.A., Chernushevich I.V., et al. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 99.
11. Verentchikov A.N., Ens W. and Standing K.G. Reflecting time-of-flight mass spectrometer with an electrospray ion source and orthogonal extraction // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 126–133.
12. Wollnik H., Casares A. // Int. J. Mass Spectrometry. 2003. V. 227. P. 217–222.
13. Toyoda M., Okumura D., Ishihara I., et al. Multiturn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors // J. Mass Spectrometry. 2003. V. 38. P. 1125–1142.
14. Явор М.И., Веренчиков А.Н. Планарный многоотражательный времяпролетный масс-анализатор, работающий без ограничения диапозона масс // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 38–46.
15. Хасин Ю.И., Веренчиков А.Н., Гаврик М.А., Явор М.И. Первые экспериментальные исследования планарного многоотражательного ВПМС // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 59–72.
16. Веренчиков А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И., Гаврик М.А. Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор. I. Анализатор для параллельного тандемного спектрометра // ЖТФ. 2005. Т. 75, № 1. С. 74–83.
17. Веренчиков А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И., Гаврик М.А. Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор. II. Режим высокого разрешения // ЖТФ. 2005. Т. 75, № 1. С. 84–88.
18. Chien B.M., Michael S.M., Lubman D.M. The design and performance of an ion trap storage-reflectron time-of-flight mass spectrometer // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1994. V. 131. P. 149–179.
19. Doroshenko V.M., Cotter R.J. A quadrupole ion trap time-of-flight mass spectrometer with a parabolic reflectron // J. of Mass Spectrom. 1998. V. 33. P. 305–318.
20. Rachel L. Martin¹ R.L., Francesco L., Brancia F.L. Analysis of high mass peptides using a novel matrix assisted laser desorption / ionization quadrupole ion trap time-of-flight mass spectrometer // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003. V. 17. P. 1358–1365.
21. Hardman M., Makarov A.A. Interfacing the orbitrap mass analyzer to an electrospray ion source // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 1699–1705.
22. Dahl D.A. SIMION 3D v. 7.0 User's Manual. Idaho National Eng. Envir. Lab, 2000. 480 p.
23. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н. и др. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадруполя // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург**

Материал поступил в редакцию 8.06.2005.

ION OPTICAL PROPERTIES OF A PULSED ION SOURCE BASED ON A LINEAR GAS-FILLED QUADRUPOLE TRAP

M. I. Yavor, D. V. Nikitina, A. N. Verentchikov, B. N. Kozlov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

In the paper a possibility is considered to use a linear gas-filled quadrupole trap as a pulsed source with ion extraction in the direction of the quadrupole axis. Based on calculation it is shown that such a source allows one to form an ion pulse of several nanosecond width with the energy spread of several per cent, and thus it can be used as a storing source for multireflection time-of-flight mass analyzers with a large separation time. Two types of sources are compared, with extraction by pulling ions and with an additional push. The space charge effect in the source is investigated.