МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

УДК 537.534.3:621.384.8 (075.8)

© В. А. Елохин, Ю. К. Голиков, К. В. Соловьев

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПЛАНАРНЫЕ ИОННЫЕ Z²-ЛОВУШКИ

В статье изложена теория электростатических ионных ловушек с идеальной пространственно-временнóй фокусировкой ионного пакета вдоль одной из координат, временнóй фокусировкой по другой координате и удержанием по третьей.

Кл. сл.: электростатическая ионная ловушка, масс-спектрометрия

БЕЗРАЗМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ИОННО-ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Теорию масс-спектрометров наиболее удобно изучать при помощи безразмерной математической модели, содержащей минимальное число символов. Введем в качестве линейного масштаба какую-либо характерную длину реальной системы ℓ, например ее габарит, а единицу времени T выберем таким образом, чтобы из функции Лагранжа L выделился единый постоянный множитель, который в уравнениях Лагранжа сокращается. Физические координаты *X*, *Y*, *Z* и время *t* свяжем с безразмерными параметрами *x*, *y*, *z*, τ соотношениями:

$$X = \ell \cdot x,\ \ Y = \ell \cdot y,\ \ Z = \ell \cdot z,\ \ t = T \cdot \tau. \qquad (1)$$

Потенциал электростатического поля

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \varphi(x, y, z), \qquad (2)$$

где Φ_0 — характерное значение потенциала, выбранное из каких-либо физических или инженерных соображений, а $\varphi(x,y,z)$ — безразмерный потенциал, удовлетворяющий уравнению Лапласа

$$\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0. \qquad (3)$$

Единицу времени *T* определим формулой

$$T = \ell \cdot \sqrt{m / |q\Phi_0|}, \qquad (4)$$

где *q* и *m* — заряд и масса иона.

В этих условиях унифицированная функция Лагранжа иона в безразмерных переменных примет вид

$$\mathrm{L} = \frac{1}{2} \cdot \left(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 \right) - \varphi(x, y, z). \qquad (5)$$

Точки над символами обозначают дифференцирование по безразмерному времени τ. Уравнения движения могут быть записаны в виде

$$\ddot{x} = -\varphi_x,\quad \ddot{y} = -\varphi_y,\quad \ddot{z} = -\varphi_z, \qquad (6)$$

где нижние символы обозначают соответствующие компоненты переменных. Физические начальные данные движения

$$X\big|_{t=0} = X_0,\ \ Y\big|_{t=0} = Y_0,\ \ Z\big|_{t=0} = Z_0,$$
$$\left.\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = V_x,\ \left.\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = V_y,\ \left.\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = V_z$$

при переходе к безразмерным переменным преобразуются в

$$\begin{aligned} &x_0 = X_0/\ell, && y_0 = Y_0/\ell, && z_0 = Z_0/\ell, \\ &\dot{x}_0 = T V_x/\ell, && \dot{y}_0 = T V_y/\ell, && \dot{z}_0 = T V_z/\ell. \end{aligned} \qquad (7)$$

Вместо начальной кинетической энергии $E_0 = \frac{1}{2} m V_0^2$, где $V_0 = \sqrt{V_x^2 + V_y^2 + V_z^2}$, появляется безразмерный параметр $w = \frac{1}{2}\left(\dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2 + \dot{z}_0^2 \right)$, имеющий весьма ясный физический смысл. Если воспользоваться единицей времени, определенной выражением (4), *w* может быть записан как

$$w = E_0 / |q\Phi_0|. \qquad (8)$$

Иначе говоря, безразмерная кинетическая энергия *w* выражает реальную кинетическую энергию E_0 в долях характерной потенциальной энергии $|q\Phi_0|$ иона в данном поле. Если далее выразить $\dot{x}_0, \dot{y}_0, \dot{z}_0$ через *w*, то становится очевидным, что весь набор безразмерных начальных данных (7) не зависит от массы иона, но только от его энергии старта E_0. Это означает, что любой пакет ионов разной массы, но одинаковой энергии можно рассматривать как своеобразную абстрактную обезличенную частицу, для которой вся динамика и кинематика определяется только параметрами (7) и структурой безразмерного потенциала $\varphi(x,y,z)$.

ПРИНЦИП ИДЕАЛЬНОЙ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННО́Й ФОКУСИРОВКИ

Сконструируем класс лапласовых потенциалов вида

$$\varphi = f(x,y) + a z^2. \tag{9}$$

Подставляя $\varphi(x,y,z)$ в уравнение Лапласа (3), получим двумерное уравнение Пуассона для функции $f(x,y)$:

$$f_{xx} + f_{yy} + 2a = 0, \tag{10}$$

а уравнения движения (6) примут следующий вид:

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= -f_x(x,y), \\ \ddot{y} &= -f_y(x,y), \\ \ddot{z} &= -2az. \end{aligned} \tag{11}$$

Очевидно, движение вдоль оси z отделено от движения в плоскости xy и связано с ним только посредством начальных данных.

Если $a>0$, то третье уравнение системы (11) — уравнение колебаний, и движение вдоль z немедленно находится в виде

$$z = z_0 \cos\left(\sqrt{2a}\,\tau\right) + \frac{\dot{z}_0}{\sqrt{2a}} \sin\left(\sqrt{2a}\,\tau\right). \tag{12}$$

Пусть в момент старта пакет частиц, распределенный по скоростям $\dot{x}_0, \dot{y}_0, \dot{z}_0$, имел вид плоскости $z = z_0$. Тогда из формулы (12) легко заметить, что в моменты

$$\tau_n = \pi n \big/ \sqrt{2a}, \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{13}$$

функция z перестает зависеть от $\dot{z}_0$, поскольку $\sin\left(\pi n\right) = 0$, а координата z_n принимает значения

$$z_n = \left(-1\right)^n z_0, \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{14}$$

Иначе говоря, лист снова стал бесконечно тонким, несмотря на разброс частиц по скорости $\dot{z}_0$. Физическое время полета и координата получатся при помощи T, ℓ:

$$\begin{aligned} t_n &= T \cdot \tau_n = \ell \pi n \sqrt{\frac{m}{2a\,|\,q\Phi_0|}}, \\ Z_n &= \ell \cdot z_n = \left(-1\right)^n Z_0, \qquad n = 1, 2, 3, ... \end{aligned} \tag{15}$$

Это важное для масс-спектрометрии явление можно назвать принципом идеальной пространственно-временно́й фокусировки. Как видно из (15), ионы каждой массы проходят плоскости фокусировки $Z = \pm Z_0$ в разные моменты времени t_n и, следовательно, они уже диспергированы по времени пролета пропорционально $\sqrt{m}$. За несколько циклов этого колебательного процесса можно накопить большую дисперсию. Данный эффект, по-видимому, впервые описан в патенте [1].

Можно сказать, что квадратичная часть потенциальной энергии воплощает идею идеального масс-рефлектрона с полной компенсацией энергетического разброса в ионном пакете. Если реальный пакет имеет вид таблетки толщины d вдоль оси z и проекцию на плоскость xy в виде небольшого пятна, то с течением времени это пятно расплывется и займет область достаточно больших размеров, если только силы электрического поля не помешают этой деформации пакета. Заметим также, что, согласно (12), указанная идеальная пространственно-временна́я фокусировка (в плоскости $z = 0$) осуществляется и в том случае, когда ионы стартуют одновременно с различными начальными координатами $z_0 \neq 0$ и нулевой начальной скоростью $\dot{z}_0$. В этом случае, реализуемом при ортогональном оси z вводе пучка, уширение пакета в плоскости $z = 0$ обусловлено ненулевыми начальными z-скоростями и сохраняется постоянным в течение всего времени масс-анализа.

Таким образом, инжектируемый в поле анализатора ионный пакет должен в идеале иметь либо нулевую протяженность по направлению идеальной фокусировки (при произвольном разбросе по скоростям), либо нулевую скорость $\dot{z}_0$ при произвольном разбросе по координате z в момент старта. Детектирование диспергированных по времени пакетов (соответствующих различным массам) возможно либо непосредственно, с фиксацией времени пролета, либо путем анализа наведенного тока на сигнальном электроде, размещенном в плоскости идеальной пространственно-временно́й фокусировки пучка. В последнем случае возникает необходимость анализа спектра колебаний наведенного тока с учетом того, что частота, соответствующая колебанию ионного пакета массы m, определяется соотношением

$$\omega_m = \frac{2\pi}{t_1} = \frac{2\sqrt{2a\,|\,q\Phi_0\,|}}{l\sqrt{m}}. \tag{16}$$

При конструировании ионно-оптических сред мы должны в первую очередь выработать правила выбора функции $f(x,y)$, гарантирующей нужную структуру сил, при которых ионный пакет удерживается в заданных размерах по направлениям x, y.

ПЛАНАРНЫЕ ЛОВУШКИ

Представим потенциал (1) в виде

$$\varphi = p(x,y) + (z^2 - y^2). \tag{17}$$

Это — суперпозиция двух сугубо двумерных полей — квадруполя $z^2 - y^2$ и поля с потенциалом $p(x,y)$. Характерно, что квадруполь не вносит компоненты силы вдоль оси x и, значит, она определяется только структурой потенциала $p(x,y)$. Это обстоятельство оказывается очень ценным при синтезе класса ионно-оптических сред. Чтобы перейти к такому синтезу, мы рассмотрим множество гармонических функций $p(x,y)$, симметричных по y относительно оси x:

$$p(x,y) = p(x,-y). \tag{18}$$

Ход потенциала вдоль оси x

$$p|_{y=0} = u(x) \tag{19}$$

однозначно определяет потенциал в окрестности оси (при $y \neq 0$) в виде ряда

$$p = u(x) - \frac{u''(x)}{2} y^2 + \frac{u^{IV}(x)}{24} y^4 + \ldots, \tag{20}$$

который легко вычисляется из уравнения Лапласа методом неопределенных коэффициентов.

Данный ряд — классическое средство представления потенциалов в традиционной электронной оптике параксиальных пучков, и он хорош именно для динамических исследований заранее выбранных полевых структур прямым способом анализа.

Однако в задаче синтеза, когда искомым является потенциал и электродная конфигурация, его реализующая, этот ряд ввиду ухудшения сходимости с ростом $|y|$ теряет свою привлекательность. Здесь более выгодно воспользоваться формулой комплексного потенциала для симметричных двумерных полей, которая непосредственно дает выражение его через функцию $u(x)$.

Итак, положим

$$\Omega(x,y) = s(x,y) + \mathrm{i}\, p(x,y)$$

и

$$\begin{gathered} \Omega(x+\mathrm{i}\,y) = \mathrm{i}\,u(x+\mathrm{i}\,y), \\ p(x,y) = \operatorname{Im}\Omega(x+\mathrm{i}\,y). \end{gathered} \tag{21}$$

Это выражение вполне очевидно и не требует дополнительных комментариев. Преимущество его перед представлением (20) в том, что оно охватывает глобальную картину поля вместе с особенностями, где бы они ни находились, в отличие от ряда (20), действующего вполне эффективно только в очень узкой полосе $|y| < \delta$ и, следовательно, не отражающего истинную геометрию эквипотенциалей вдали от оси симметрии x.

Далее займемся непосредственным синтезом одномерного потенциала $u(x)$, удовлетворяющего условиям пространственно-временнóй фокусировки (уже не идеальной) ионного пакета по координате x и удержания ионов по координате y. Удобно использовать для этой цели квадратичные по x функции.

Рассмотрим зеркало с ходом потенциала вида

$$u(x) = A\left(1 - (1 - x/b)^2\right). \tag{22}$$

Время возврата τ_1 частицы в точку 0 при старте из нее же с энергией w дается интегралом

$$\tau_1 = \sqrt{2}\int_0^{x_r} \frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{A(1-x/b)^2 - (A-w)}} = \frac{b}{\sqrt{2A}} \ln\frac{\sqrt{A}+\sqrt{w}}{\sqrt{A}-\sqrt{w}}. \tag{23}$$

Далее рассмотрим линзу с параболическим ходом потенциала

$$u(x) = B(1 - x^2/h^2). \tag{24}$$

Время пролета сквозь линзу по оси x от $-h$ до $+h$ дается интегралом

$$\tau_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\int_{-h}^{h} \frac{\mathrm{d}\,x}{\sqrt{w - B(1-x^2/h^2)}} = \frac{h}{\sqrt{2B}} \ln\frac{\sqrt{w}+\sqrt{B}}{\sqrt{w}-\sqrt{B}}. \tag{25}$$

Время пролета по дрейфовому отрезку H дается формулой

$$\tau_3 = \frac{H}{\sqrt{2w}}. \tag{26}$$

Из всех этих элементов составим потенциальный рельеф вида, как показано на рис. 1.

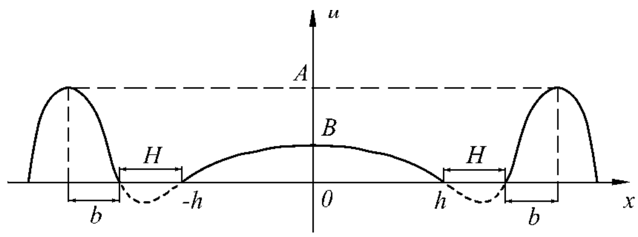

Рис. 1. Потенциальный рельеф системы

Если $B < w < A$, то ион колеблется в этой сложной яме с периодом τ^*

$$\tau^* = 2\tau_1 + 2\tau_2 + 4\tau_3, \tag{27}$$

или

$$\tau^* = \sqrt{2}\left(\frac{b}{\sqrt{A}}\ln\frac{\sqrt{A}+\sqrt{w}}{\sqrt{A}-\sqrt{w}} + \frac{h}{\sqrt{B}}\ln\frac{\sqrt{w}+\sqrt{B}}{\sqrt{w}-\sqrt{B}} + \frac{2H}{\sqrt{w}}\right). \tag{28}$$

Высчитаем $\dfrac{\mathrm{d}\tau^*}{\mathrm{d}w}$ и приравняем нулю. Получим:

$$\frac{\mathrm{d}\tau^*}{\mathrm{d}w} = \sqrt{\frac{2}{w}}\left(\frac{b}{A-w} - \frac{h}{w-B} - \frac{H}{w}\right) = 0. \tag{29}$$

Это — условие фокусировки первого порядка по энергии. Далее вычислим $\dfrac{\mathrm{d}^2\tau^*}{\mathrm{d}w^2}$:

$$\frac{\mathrm{d}^2\tau^*}{\mathrm{d}w^2} = \frac{1}{\sqrt{2}w^{3/2}}\left(\frac{b(3w-A)}{(A-w)^2} + \frac{h(3w-B)}{(w-B)^2} + \frac{3H}{w}\right). \tag{30}$$

Если выразить b из (29)

$$b = h\frac{A-w}{w-B} + H\frac{A-w}{w} \tag{31}$$

и далее вставить его в (30), то получим выражение для $\dfrac{\mathrm{d}^2\tau^*}{\mathrm{d}w^2}$ в условиях фокусировки первого порядка по энергии:

$$\frac{\mathrm{d}^2\tau^*}{\mathrm{d}w^2} = \frac{\sqrt{2}}{w^{3/2}(A-w)}\left(hw\frac{A-B}{(w-B)^2} + H\frac{A}{w}\right). \tag{32}$$

Таким образом, фокусировка второго порядка в данной системе не достигается ни при каких значениях параметров, т. к. выражение (32) никогда не обращается в нуль. Приращение периода $\Delta\tau^*$ при вариации энергии Δw в этих условиях запишется формулой

$$\Delta\tau^* = \frac{(\Delta w)^2}{\sqrt{2}w^{3/2}(A-w)}\left(hw\frac{A-B}{(w-B)^2} + H\frac{A}{w}\right). \tag{33}$$

Отрезки H, соответствующие переходным областям, должны быть малыми на фоне b и h. Следовательно, для оценок имеет смысл положить $H = 0$ и выразить b из (31). Тогда

$$\tau^* = \sqrt{2}h\left(\frac{1}{\sqrt{A}}\frac{A-w}{w-B}\ln\frac{\sqrt{A}+\sqrt{w}}{\sqrt{A}-\sqrt{w}} + \frac{1}{\sqrt{B}}\ln\frac{\sqrt{w}+\sqrt{B}}{\sqrt{w}-\sqrt{B}}\right), \tag{34}$$

$$\Delta\tau^* = h\frac{(A-B)(\Delta w)^2}{\sqrt{2w}(A-w)(w-B)^2}. \tag{35}$$

Отношение $\dfrac{\Delta\tau^*}{\tau^*}$ не зависит от h в условиях фокусировки и определяется только соотношением энергий и потенциалов.

Поперечная фокусировка

Восстановим пространственное распределение потенциала, отвечающее распределениям $u(x)$ из (22) и (24):

$$\varphi_1 = z^2 + A\left(1-(x/b-1)^2\right) + \left(A/b^2-1\right)y^2, \tag{36}$$

$$\varphi_2 = z^2 + B\left(1-x^2/h^2\right) + \left(B/h^2-1\right)y^2. \tag{37}$$

Если $A/b^2 > 1$ и $B/h^2 > 1$, то коэффициенты при y^2 положительны и, следовательно, силы по y как в зеркалах, так и в линзе исключительно фокусирующие. Более того, благодаря полному разделению переменных, времяпролетные свойства этих элементов вдоль оси x не зависят от смещения y. И хотя качество энергетической фокусировки здесь отнюдь не рекордное, данная схема может дать ловушку с очень большим фазовым объемом потока. Легко понять, что реальные полеза-

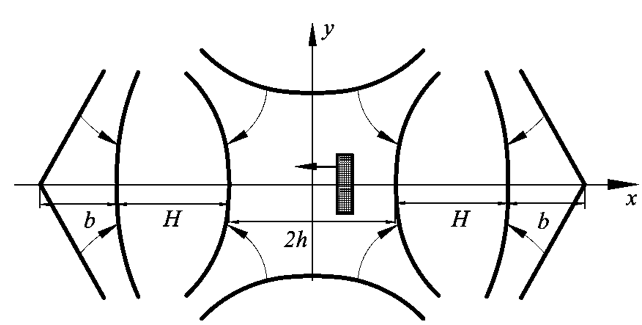

Рис. 2. Полезадающие электроды элементов ловушки

дающие электроды этих фокусирующих систем представляют собой гиперболоиды.

При такой геометрии весьма сложно совместить эти элементы так, чтобы зазоры H исчезли. Они остаются, и на их месте возникает рассеивающее поле от нескомпенсированного члена $-y^2$ в потенциале. Если в эти места встроить рассеивающие линзы, то рельеф на рис. 2 можно сделать приемлемо гладким. Однако и в таком разрывном виде система выглядит в техническом смысле весьма привлекательной, поскольку поверхности второго порядка легко реализуются в металле. При $A = 2$, например, конус зеркала круговой, как и гиперболоиды-чашки. Но линза в силу условия $B < A$ уже представляет собой сплющенный гиперболоид.

Схему подобного рода можно создать из любых фокусирующих зеркал и линз, и у всех у них будет один общий дефект — переходная рассеивающая область, которую, однако, можно сделать достаточно узкой. Качество временно́й фокусировки, безусловно, можно повысить за счет специального подбора неоднородности зеркала, но при этом может быть утрачена устойчивость по y, обеспечивающая большой фазовый объем пакета и равномерность фокусировки по всей площади пакета. Кроме того, наличие щелей в электродах зеркал и линзы вносит еще один сложно учитываемый фактор в виде дополнительных линз. Чтобы сделать электронно-оптический тракт сквозным, описываемым единым аналитическим выражением, использован математический прием аналитической сшивки (соединения) элементов с различными потенциалами.

Пример 1

В предложенной системе удается обеспечить удержание пакета ионов по y с одновременной энергетической фокусировкой первого порядка по x при наличии идеальной пространственно-временно́й фокусировки по z.

Поле электростатической ловушки задается выражением [2]

$$\varphi(x,y,z) = z^2 - kx^2 - (1-k)y^2 + \sum_{i=0}^{3} A_i\varphi_0(x - x_i, y, a_i, b_i, c_i), \quad (38)$$

где

$$\varphi_0(x,y,a,b,c) = 2xy \cdot s_1 + (x^2 - y^2 + c)\cdot s_2,$$
$$s_1 = -\frac{\sin 2ay}{2(\cos 2ay + \cosh 2a(x-b))}, \quad (39)$$
$$s_2 = \frac{1}{2} + \frac{\sinh 2a(x-b)}{2(\cos 2ay + \cosh 2a(x-b))}.$$

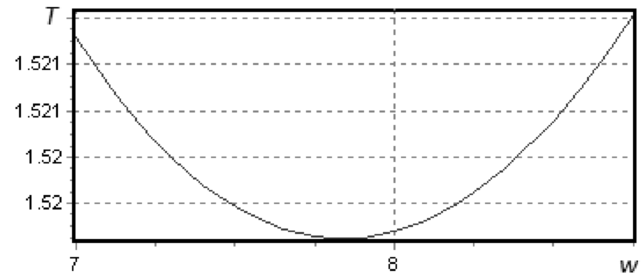

Рис. 3. Полупериод x-колебаний в ловушке

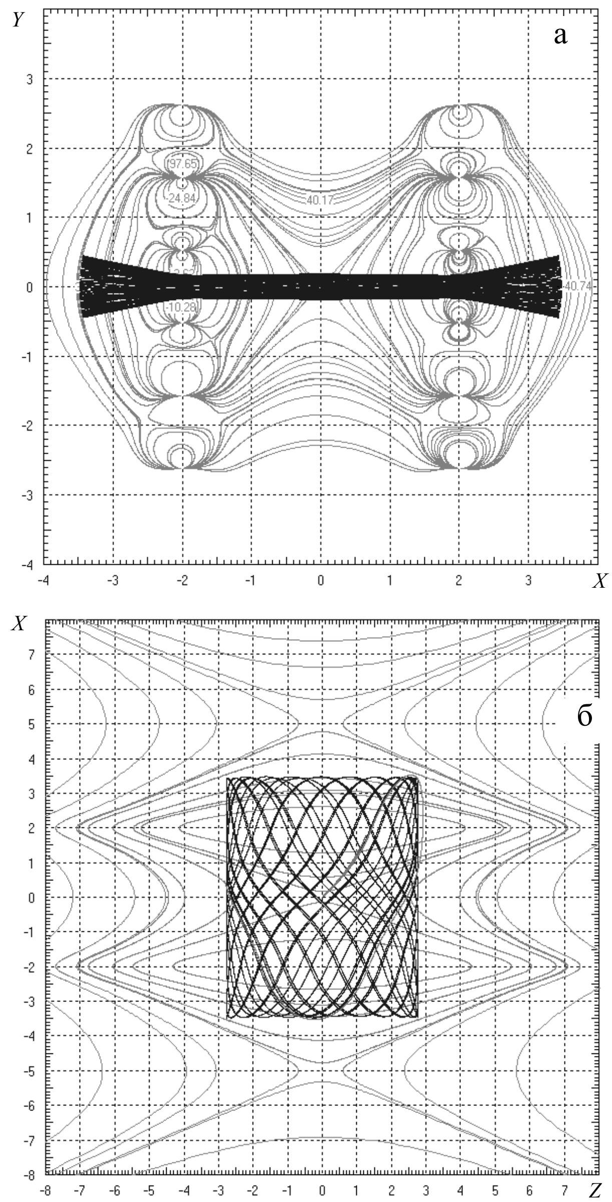

Рис. 4. Проекции траекторий ионов на плоскости XOY (а) и ZOX (б) на фоне эквипотенциалей поля ловушки

Зависимость полупериода x-колебаний в ловушке от энергии имеет минимум, что говорит о наличии x-фокусировки по энергии (рис. 3). Качество работы системы позволяет оценить рис. 4.

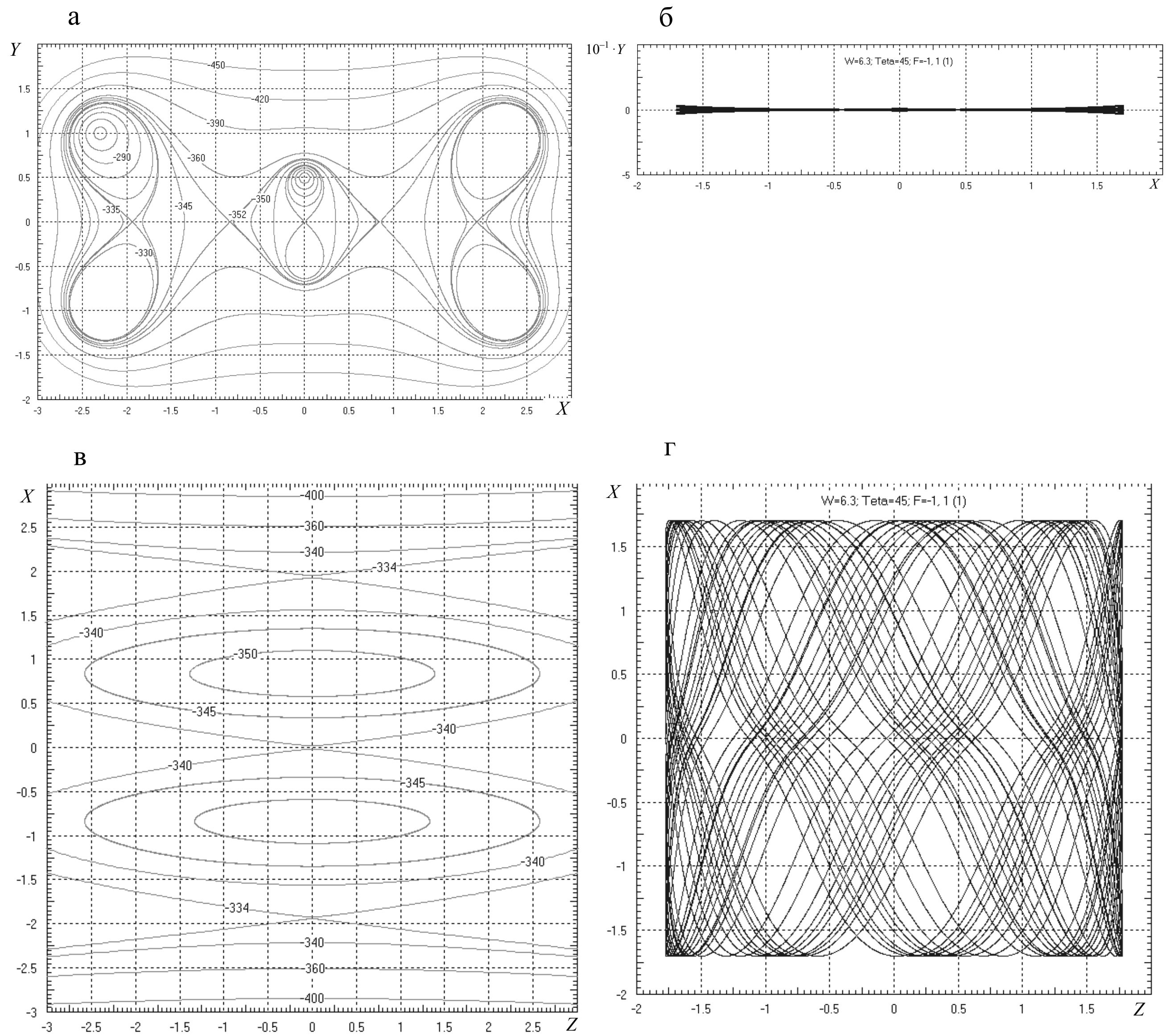

Рис. 5. Альтернативная полевая конфигурация: а, в — сечения эквипотенциальных поверхностей плоскостями $Z = 0$ и $Y = 0$ соответственно; б, г — траектории в проекции на плоскости $Z = 0$ и $Y = 0$

Пример 2

Рассмотренная в Примере 1 полевая структура может быть существенно упрощена при качественном сохранении динамики пакета. Альтернативная полевая конфигурация, содержащая логарифмические функции, проиллюстрирована рис. 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галль Л.Н., Голиков Ю.К., Александров М.Л. и др.* Времяпролетный масс-спектрометр. А. с. № 1247973 СССР. Заявл. 16.01.1985; опубликовано 01.04.1986.
2. *Golikov U., Solovyev K. et al.* A multi-reflecting ion optical device. Patent application WO 2009/001909A2.

ЗАО "Научные приборы", г. Санкт-Петербург (*Елохин В.А.*)

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (*Голиков Ю.К., Соловьев К.В.*)

Контакты: *Соловьев Константин Вячеславович*, k-solovyev@mail.ru

Материал поступил в редакцию 26.10.2012

PLANAR ELECTROSTATIC ION Z^2 TRAPS

V. A. Elokhin[1], Yu. K. Golikov[2], K. V. Solovyev[2]

[1]"Scientific Instruments", *Saint-Petersburg*
[2]*Saint-Petersburg* State Polytechnical University

The theory of the ion traps with ideal space-time focusing is developed. Ion traps discussed provide ideal ion packet focusing along one of directions, time-focusing along the second coordinate and trapping along the third one.

Keywords: electrostatic ion trap, mass spectrometry