

УДК 537.534.7:621.319.7

© А. С. Поляков, Н. В. Коненков, А. С. Бердников

ФОРМА МАССОВОГО ПИКА ЛИНЕЙНОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКИ С ЦИЛИНДРИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ ПРИ КВАДРУПОЛЬНОМ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ

Численными методами исследуется контур возбуждения линейной ловушки с круглыми электродами в зависимости от геометрического параметра $\gamma = r / r_0$, где r — радиус электродов и r_0 — радиус вписанной окружности между вершинами этих электродов. Рассматривается случай квадрупольного резонансного параметрического возбуждения колебаний ионов тремя способами: а) дополнительным ВЧ-напряжением; б) амплитудной модуляцией и в) частотной (или фазовой) модуляцией питающего напряжения. Получено, что независимо от метода возбуждения форма пика симметрична и имеет малые "хвосты" при значениях соотношения $r / r_0 = 1.12$ – 1.13 , при этом разрешающая способность $R_{0,5}$, определенная по полувысоте пика, такая же приближенно, как и в случае идеального поля.

Кл. сл.: линейная ловушка, квадрупольное возбуждение, контур возбуждения линейной ловушки, разрешающая способность линейной ловушки, пространственные гармоники мультипольного разложения электрического поля

ВВЕДЕНИЕ

Для создания идеального квадрупольного поля вида $U(x, y) = U_0(x^2 - y^2) / r_0^2$ требуется изготовление электродов с гиперболическим профилем с прецизионной погрешностью. На практике вместо гиперболических электродов часто используются аппроксимирующие их цилиндрические электроды. Очень важным преимуществом является то, что в отличие от гиперболических электродов изготовление круглых стержней технологически проще, и они могут быть собраны в квадрупольный блок (конденсатор) с микронной погрешностью без привлечения сверхточных и дорогостоящих технологий.

Однако в результате замены идеальных гиперболических электродов на приближенные цилиндрические электроды создаваемое электрическое поле будет отличаться от идеального квадрупольного поля. А именно, кроме основной квадрупольной компоненты поля

$$U^{(2)}(x, y) = A_2(x^2 - y^2) / r_0^2 = A_2(\rho^2 / r_0^2) \cos(2\varphi)$$

(где введены обозначения $\rho = \rho(x, y) = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\varphi = \varphi(x, y) = \arctan(y/x)$), в системе будет неизбежно присутствовать сложная совокупность пространственных мультипольных гармоник вида

$$\begin{aligned} \hat{U}(x, y) &= \sum_k U^{(4k+2)}(x, y) = \\ &= U_0 \cdot \left[\sum_k A_{4k+2} (\rho / r_0)^{4k+2} \cos((4k+2)\varphi) \right], \end{aligned}$$

где A_{4k+2} — неизвестные коэффициенты мультипольного разложения. Коэффициенты A_k однозначно определяются безразмерным геометрическим параметром $\gamma = r / r_0$ (где r — радиус электродов, r_0 — радиус вписанной окружности между вершинами этих электродов). В зависимости от выбранного значения параметра γ будут меняться соотношения между паразитными гармониками A_{4k+2} ($k \geq 1$). Тем самым практически важным моментом является оптимизация геометрии квадрупольного поля, т. е. выбор такого значения γ , при котором поведение реального квадрупольного поля с цилиндрическими стержнями будет минимальным образом отличаться от идеального квадрупольного с гиперболическими стержнями.

Задача определения оптимального соотношения радиуса цилиндрических электродов r к "радиусу поля" r_0 , т. е. оптимального значения для геометрического параметра $\gamma = r / r_0$, имеет длинную историю [1–4]. Вначале предполагалось, что оптимальная величина γ соответствует конфигу-

рации электродов, когда додекапольная компонента поля отсутствует: $A_6 = 0$. Поэтому в течение определенного времени разными исследователями предлагались различные соотношения γ , при которых достигается условие $A_6 = 0$. Так, в классической книге по квадрупольной масс-спектрометрии [1] приводится величина $\gamma = 1.148$. Исходя из численных расчетов, Dayton и др. [2] также нашли $\gamma = 1.148$. Denison получил значение $\gamma = 1.1468$ в работе [3]. Позже Lee Whiting, Yamazaki [4] и далее Reuben и др. [5, 6] окончательно установили с помощью точных математических методов, что полному отсутствию додекапольной гармоники поля A_6 соответствует соотношение $\gamma = 1.14511$.

Как оказалось впоследствии, соотношение, при котором $A_6 = 0$, не является оптимальным для работы квадрупольного фильтра масс в верхней рабочей вершине диаграммы стабильности. После обнуления гармоники A_6 на поведении заряженных частиц начинает сказываться влияние следующей по рангу гармоники A_{10} электрического поля и, как оказалось при более тщательных исследованиях, оптимальный режим реализуется, когда гармоники A_6 и A_{10} отчасти компенсируют друг друга [9]. На основе моделирования формы массового пика Schulte и др. [7] нашли оптимальное значение $\gamma = 1.10$, Gibson и Taylor определили $\gamma = 1.12 - 1.13$ [8], Konenkov и Douglas нашли, что оптимальное значение $\gamma = 1.128 - 1.130$ [9].

Следует отметить, что оптимальное значение параметра γ зависит также и от режима, в котором используется квадрупольная ловушка либо квадрупольный масс-анализатор. Так, в работе [10] было впервые исследовано дипольное масс-селективное возбуждение колебаний ионов в линейной ловушке с круглыми электродами и было найдено, что в этом случае оптимальная величина для параметра γ равна $1.14 - 1.16$.

Используя подход, изложенный в [10], в данной работе исследуется влияние соотношения $\gamma = r / r_0$ на форму массового пика при квадрупольном масс-селективном возбуждении колебаний ионов. В частности, рассматриваются случаи, когда квадрупольное возбуждение создается:

- 1) дополнительным ВЧ-напряжением;
- 2) амплитудной модуляцией питающего напряжения;
- 3) частотной или фазовой модуляцией питающего напряжения.

В случаях 2) и 3) следует ожидать повышения разрешающей способности прибора за счет созда-

ния "островов стабильности" [11–17] поверх классической диаграммы стабильности квадрупольной ловушки. Само по себе использование квадрупольного возбуждения для создания островов стабильности для целей масс-сепарации ионов уже было изложено ранее в ряде работ [11–17], однако исследование этого режима работы квадрупольной ловушки для масс-селективного возбуждения ионов и, самое главное, определение оптимального параметра γ , соответствующего данному режиму работы, осуществляется в данной публикации впервые.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, СОЗДАВАЕМОЕ КРУГЛЫМИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Для расчета формы массового пика или контура возбуждения будем использовать аналитическое описание электрического поля, формируемого круглыми электродами. Аналитическое описание поля позволяет в явной форме определить уравнения движения, которые подлежат численному интегрированию. Построение контура возбуждения предполагает расчет большого числа траекторий (вплоть до 20 000 для построения одного контура) и на большом интервале интегрирования ($0 - 10\,000\pi$). В частности, решение такой задачи с помощью программы SIMION [24] потребовало бы значительно больших временных затрат, чем трассировка частиц при использовании рассматриваемого здесь аналитического описания для электрического поля, создаваемого четырьмя идентичными цилиндрическими параллельными электродами.

В данном исследовании используется оригинальный численный метод расчета амплитуд A_k гармоник электрического поля, генерируемых круглыми электродами, исходно предложенный в [18]. Распределение потенциала $\Phi(x, y)$, создаваемое четырьмя стержнями, для рассматриваемого симметричного расположения электродов можно представить в виде

$$\Phi(x, y) = U_{\text{base}} \cdot \operatorname{Re} \sum_{K=0}^{\infty} A_K (x + iy)^K, \quad (1)$$

где U_{base} — напряжение, прикладываемое к противоположным парам электродов; A_K — амплитуды пространственных гармоник порядка K ; x и y — поперечные координаты фильтра масс; $i = \sqrt{-1}$.

Обозначим координаты $z_k = x_k + iy_k$ положения центра k -го электрода, $k = 1, 2, 3, 4$ на комплексной плоскости $z = x + iy$. Тогда комплексный потенциал $F(z)$ в точке z можно представить в ви-

де бесконечного ряда [18]:

$$F(z) = \sum_{k=1}^4 F_k(z),$$

где

$$F_k(z) = C_{k0} \ln\left(\frac{z-z_k}{r}\right) + \sum_{j=1}^{\infty} C_{kj} \left(\frac{r}{z-z_k}\right)^j; \quad (2)$$

r — нормировочный множитель, равный радиусу цилиндрического электрода. Заметим, что здесь вместо полиномиальных мультипольных функций $(z-z_k)^j$, связанных с центром координатной системы, использованы обратные мультипольные функции $(z-z_k)^{-j}$, связанные с центрами цилиндрических электродов. Нормировка на множитель

r обеспечивает выполнение условия $\left|\frac{r}{z-z_k}\right| < 1$ для точек z , расположенных вне кругов, соответствующих цилиндрическим электродам. В результате рассматриваемый ряд (2) будет гарантированно сходиться за пределами цилиндрических электродов, причем достаточно быстро. Каждый член ряда (2) удовлетворяет уравнению Лапласа, а неизвестные коэффициенты $C_{k,j}$ определяются из граничных условий^{*)}

$$\text{Re } F(z)|_{S_k} = (-1)^{k+1}; \quad k=1,2,\dots,4. \quad (3)$$

Конечно, при численных расчетах амплитуд A_k в формуле (2) приходится ограничиваться конечным числом m членов ряда

$$F(z) = \sum_{k=1}^4 F_k^m(z),$$

$$F_k^m(z) = C_{k0} \ln(z-z_k) + \sum_{j=1}^m C_{kj} (z-z_k)^{-j}. \quad (4)$$

Однако, управляя числом членов ряда (4), можно эффективно управлять точностью расчета. Сравнивая между собой результаты расчета для разных m , можно определить абсолютное значение погрешности численного расчета поля:

^{*)} Такой выбор граничных условий означает, что напряжения, прикладываемые к электродам, равны ± 1 В. В силу линейности уравнения Лапласа и принципа суперпозиции электрических полей в случае приложения к электродам электрических напряжений $U = \pm U_0$ В итоговое электрическое поле просто будет масштабировано в U_0 раз, а относительные амплитуды гармоник A_k электрического поля при этом останутся неизменными.

а именно $(m+1)$ -й член ряда (4), посчитанный исходя из выбора числа членов ряда равным $(m+1)$, является эффективной оценкой невязки для решения (4), построенного исходя из m членов ряда (4).

Определим на каждой из четырех окружностей S_k наборы пробных точек z_{kj} , $k=1,2,\dots,m+1$, чтобы число пробных точек было равно числу коэффициентов C_{kj} для формулы (4). Подставляя комплексные координаты z_{kj} в граничные условия (3), получим систему линейных уравнений относительно неизвестных коэффициентов $C_{k,j}$ (вообще говоря, комплексных). Система линейных уравнений для коэффициентов $C_{k,j}$ быстро решается любым подходящим численным методом, в результате конструируется явное аналитическое выражение для функций $F_k^m(z)$ (уравнение (4)). Далее комплексная функция разлагается в ряд Тейлора в точке $z=0$ (в центре электродной конфигурации), и тем самым в конечном итоге требуемая функция $\Phi(x,y)$ находится в виде ряда (1), разложенного по мультипольным функциям в явном виде.

Расчет нормированных весовых коэффициентов A_k осуществлялся с помощью программы для символьных вычислений Mathematica [23] версии 8.0. В качестве входных данных использовался безразмерный параметр $\gamma = r/r_0$, заданный в виде конкретного числового значения. Выходным результатом вычислений служил ряд (1) для разложенного по мультипольным компонентам комплексного потенциала $\Phi(z)$ с конкретными числовыми значениями для коэффициентов A_k , рассчитанными программой. Впоследствии этот ряд использовался для задания в аналитической форме потенциала высокочастотного электрического поля на этапе трассировки заряженных частиц (см. далее). Например, для конфигурации электродов с $\gamma = 1.12$ и $\gamma = 1.13$ функции $\Phi(z)$ равны соответственно

$$\begin{aligned} \Phi(z) = & 1.0010814634648662z^2 + \\ & + 0.0016708907345140132z^6 - \\ & - 0.0024238204705233756z^{10} - \\ & - 0.00030167992689260586z^{14} - \\ & - 0.000025183117402883926z^{18} - \\ & - 0.000001591780758486225z^{22} - \dots \quad (5) \end{aligned}$$

$$\Phi(z) = 1.001755743217267z^2 +$$

$$\begin{aligned}
& +0.0009993339876074956z^6 - \\
& -0.0024353383877332023z^{10} - \\
& -0.00029433623332515544z^{14} - \\
& -0.000023874805634993886z^{18} - \\
& -0.000001458303146264798z^{22} - \dots \quad (6)
\end{aligned}$$

По выражениям (5) и (6) явно видно, как проявляют себя для исследуемой геометрической конфигурации электродов пространственные гармоники: $K = 2$ (основная, квадрупольная), $K = 6$ (додекапольная), $K = 10$ (эксипольная) и гармоники высших порядков $K = 14, 18, 22, \dots$

Для обеспечения вычисления коэффициентов A_K с относительной погрешностью не хуже 10^{-15} оказалось достаточно использовать $m = 50$ мультипольных функций в разложении (4). Следует отметить, что такая точность расчета поля с трудом достижима (если вообще возможна) с применением стандартных численных пакетов расчета электрических полей, не учитывающих специфику рассматриваемого электрического поля, а также не использующих возможность выполнения промежуточных арифметических операций с точностью, существенно превышающей разрядность процессора, как это сделано в данном случае.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ В МУЛЬТИПОЛЬНЫХ ПОЛЯХ ПРИ КВАДРУПОЛЬНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

По итогам выкладок, приведенных в предыдущем разделе, электрический потенциал $\Phi(x, y, t)$, создаваемый четырьмя параллельными круглыми электродами линейной ловушки в случае подачи на электроды строго синусоидальных ВЧ-напряжений, определяется как

$$\begin{aligned}
\Phi(x, y, t) &= V \cdot \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{\infty} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right) \cos \Omega t \approx \\
&\approx V \cdot \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right) \cos \Omega t, \quad (7)
\end{aligned}$$

где V — амплитуда ВЧ-напряжений, приложенных к электродам; $z = x + iy$ — комплексная координата; r_0 — радиус вписанной окружности между вершинами электродов; Ω — базовая частота высокочастотного квадрупольного напряжения; $i = \sqrt{-1}$; A_N — амплитуда соответствующей пространственной гармоники поля. Как легко заме-

нить, в данном случае в выражении (7) учитываются только 3 гармоники поля — 2-я, 6-я и 10-я. Это связано с тем, что по итогам расчета следует, что для интересующих нас геометрических конфигураций гармоника A_{14} на порядок меньше, чем A_{10} , поэтому гармониками более высокого порядка $N \geq 14$ можно без опасений пренебречь.

В данной работе будут рассматриваться три способа достижения резонансного параметрического возбуждения колебаний ионов:

(i) использование добавочного квадрупольного ВЧ-напряжения [11, 12, 16, 17], когда напряжение на электродах имеет вид $V \cos \Omega t + V_{\text{ex}} \cos \omega_{\text{ex}} t$ (где V_{ex} — амплитуда добавочного напряжения, ω_{ex} — частота добавочного напряжения);

(ii) амплитудная модуляция базового ВЧ-напряжения [13], когда напряжение на электродах имеет вид $V(1 + m_a \cos \omega_a t) \cos \Omega t$ (где m_a — относительный коэффициент амплитудной модуляции, ω_a — частота перестройки амплитуды ВЧ-напряжения по синусоидальному закону);

(iii) фазовая модуляция базового ВЧ-напряжения [14], когда напряжение на электродах имеет вид $V \cos(\Omega t + m_f \cos \omega_f t)$ (где m_f — относительный коэффициент фазовой модуляции, ω_f — частота перестройки фазы ВЧ-напряжения по синусоидальному закону).

Дополнительную свободу управления параметрическим возбуждением колебаний ионов дает тот факт, что можно варьировать начальный сдвиг фазы между рабочим ВЧ-напряжением и фактором, осуществляющим параметрическое возбуждение ионов, а также варьировать начальную фазу влета иона в высокочастотное электрическое поле.

Для указанных способов квадрупольного возбуждения потенциалы электрического поля, создаваемого в объеме устройства, записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}
\Phi_{\text{AD}}(x, y, t) &= (V \cos(\Omega t + \varphi) + V_{\text{ex}} \cos(\omega t + \alpha)) \times \\
&\times \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right), \quad (8)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{\text{AM}}(x, y, t) &= V(1 + m_a \cos(\omega t + \alpha)) \cos(\Omega t + \varphi) \times \\
&\times \operatorname{Re} \left(\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x+iy}{r_0} \right)^N \right), \quad (9)
\end{aligned}$$

$$\Phi_{\text{FM}}(x, y, t) = V \cos(\Omega t + m_f \cos(\omega t + \alpha) + \varphi) \times \times \operatorname{Re} \left[\sum_{N=2}^{10} A_N \left(\frac{x + iy}{r_0} \right)^N \right], \quad (10)$$

где для всех трех случаев введено унифицированное обозначение частоты ω и фазы α , контролирующих синусоидальные законы изменения рабочего ВЧ-напряжения, а также добавлена начальная фаза φ рабочего ВЧ-напряжения, соответствующая моменту влета иона в ВЧ-поле. На основании второго закона Ньютона уравнения движения по x и y координатам имеют вид

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2 x}{dt^2} &= -Ze \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial x}, \\ m_i \frac{d^2 y}{dt^2} &= -Ze \frac{\partial \Phi(x, y, t)}{\partial y}, \end{aligned} \quad (11)$$

где Ze — заряд иона (Z — целое число зарядов, e — константа, соответствующая заряду электрона); m_i — масса иона; $\Phi(x, y, t)$ — меняющийся во времени по соответствующему закону потенциал высокочастотного электрического поля, представленный в виде ряда по мультипольным гармоникам. Далее введем безразмерные переменные времени и координат и безразмерные параметры q , q_{ex} , ν :

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\Omega t}{2}, \quad X = \frac{x}{r_0}, \quad Y = \frac{y}{r_0}, \quad q = \frac{4eV}{(m_i/Z)\Omega^2 r_0^2}, \\ q_{\text{ex}} &= \frac{4eV_{\text{ex}}}{(m_i/Z)\Omega^2 r_0^2}, \quad \nu = \frac{\omega}{\Omega}, \end{aligned} \quad (12)$$

где ξ — безразмерное время; X и Y — безразмерные координаты; q — безразмерный параметр, характеризующий рабочее ВЧ-напряжение; q_{ex} — безразмерный параметр, характеризующий добавочное ВЧ-напряжение; ν — безразмерная частота возбуждения.

Используя безразмерные переменные (12), преобразуем для случая *добавочного квадрупольного напряжения* (8) уравнения движения (10):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X}{d\xi^2} &= -(q \cos[2(\xi - \xi_0)] + q_{\text{ex}} \cos[2\nu\xi + \alpha]) \times \\ &\times \operatorname{Re} \left[\sum_{N=2}^{10} NA_N (X + iY)^{N-1} \right], \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 Y}{d\xi^2} &= +(q \cos[2(\xi - \xi_0)] + q_{\text{ex}} \cos[2\nu\xi + \alpha]) \times \\ &\times \operatorname{Im} \left[\sum_{N=2}^{10} NA_N (X + iY)^{N-1} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

где начальная фаза (фаза влета иона) рабочего ВЧ-напряжения φ пересчитана в соответствующий сдвиг по оси безразмерного времени как $\xi_0 = -\varphi/2$.

В случае *амплитудной модуляции* (9) уравнения движения имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X}{d\xi^2} &= -q(1 + m_a \cos[2\nu\xi + \alpha]) \cos[2(\xi - \xi_0)] \times \\ &\times \operatorname{Re} \left[\sum_{N=2}^{10} NA_N (X + iY)^{N-1} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 Y}{d\xi^2} &= +q(1 + m_a \cos[2\nu\xi + \alpha]) \cos[2(\xi - \xi_0)] \times \\ &\times \operatorname{Im} \left[\sum_{N=2}^{10} NA_N (X + iY)^{N-1} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

При *фазовой модуляции* (10) питающего напряжения уравнения движения ионов имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X}{d\xi^2} &= -q \cos[2(\xi - \xi_0) + m_f \cos(2\nu\xi + \alpha)] \times \\ &\times \operatorname{Re} \left[\sum_{N=2}^{10} NA_N (X + iY)^{N-1} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 Y}{d\xi^2} &= +q \cos[2(\xi - \xi_0) + m_f \cos(2\nu\xi + \alpha)] \times \\ &\times \operatorname{Im} \left[\sum_{N=2}^{10} NA_N (X + iY)^{N-1} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Явное полиномиальное представление через переменные X и Y для выражений вида $\operatorname{Re}[(X + iY)^N]$ и $\operatorname{Im}[(X + iY)^N]$ позволяет запрограммировать быстрый и эффективно вычисляемый компьютерный код, что важно с учетом количества пробных траекторий, необходимых для вычисления характеристик работы рассматриваемой линейной ловушки (см. далее). Вычисление соответствующих выражений с помощью программы Mathematica выполняется элементарно и не требует сколь бы то ни было значительного времени (как компьютерного, так и времени самого исследователя), поэтому соответствующие формулы в данной работе не приводятся.

РАСЧЕТ ФОРМЫ МАССОВОГО ПИКА $S(q)$ ПРИ КВАДРУПОЛЬНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Основной характеристикой масс-селективного резонансного параметрического квадрупольного возбуждения является контур возбуждения, или форма массового пика $S(q)$ [19, 20] (где масса ионов m , выступающая в качестве параметра, пересчитывается в безразмерный параметр $q \sim 1/m$, характеризующий уравнение Матъё). Величина S численно равна доле ионов $S(q) = N_{\text{ex}} / N$, достигших вершин электродов за время возбуждения n периодов ВЧ основного поля при данном значении параметра q . Здесь N_{ex} — число траекторий ионов, для которых $x(t)^2 + y(t)^2 \geq r_0$ на интервале времени возбуждения $[0, 2\pi n / \Omega]$, а N — суммарное число траекторий ионов с различными начальными условиями, участвующими в моделировании при заданном значении параметра q . Начальные поперечные координаты и скорости ионов имеют распределения Гаусса, характеризующиеся дисперсиями по координатам $\sigma_x = \sigma_y$, выраженные в единицах r_0 , и дисперсией по скоростям $\sigma_s \sim 4 \cdot 10^{-4} \sqrt{T}$, выраженной в единицах $r_0 \Omega / 2$, где T — температура ионов с массой $m_i = 609.3$ Th [21]. Начальная фаза влета иона в ВЧ-поле, выраженная в формулах

(13)–(18) через сдвиг ξ_0 безразмерного времени, имела случайное равномерное распределение на периоде ВЧ-поля $[0, \pi]$. Для определения наилучшей формы массового пика использовались следующие условия: $q = 0.85$, $\nu = \beta$, $\sigma_x = 0.01 r_0$, $T = 1000$ К, $\alpha = 0$, $n = 500$. Программа расчета траекторий ионов (12)–(15) и построения контура возбуждения $S(q)$ была реализована в среде программы для символьных вычислений Mathematica версии 8 [23].

Основными параметрами, влияющими на форму массового пика, являются параметр возбуждения q_{ex} , параметры модуляции m_a и m_f , частота возбуждения ν , которая зависит от рабочей точки q_0 , время возбуждения n , а также соотношение $\gamma = r / r_0$. Выбор безразмерной частоты параметрического возбуждения ионов $\nu = \omega / \Omega$ определялся из условия $\nu = \beta = k / P$, $k = 1, 2, \dots, P - 1$ для выполнения условия существования параметрического резонанса [12].

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ $\gamma = r / r_0$ НА ФОРМУ МАССОВОГО ПИКА

На рис. 1 представлены контуры параметрического резонансного квадрупольного возбуждения в рабочей точке $q_0 = 0.862883$ и относительной

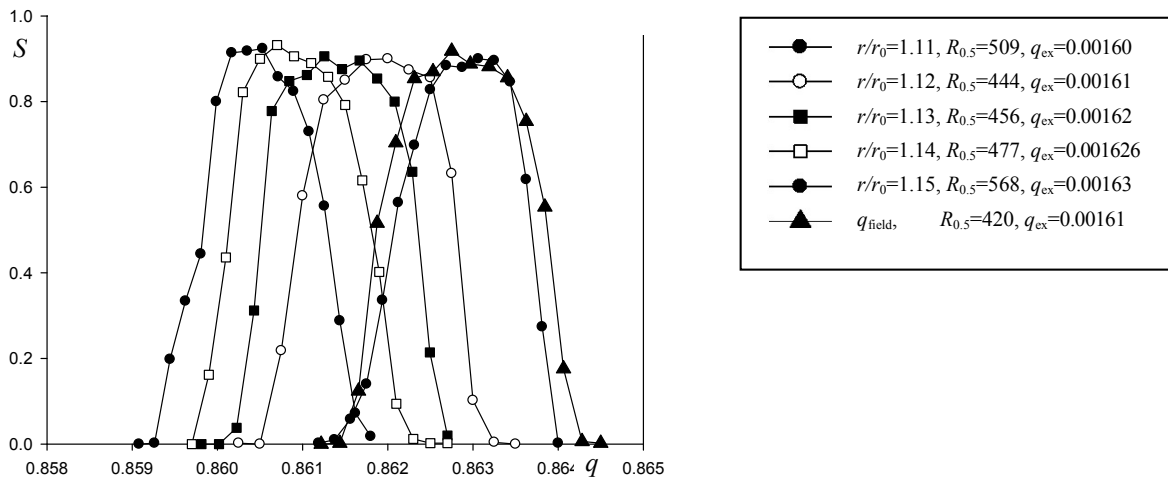


Рис. 1. Квадрупольное резонансное возбуждение колебаний ионов *дополнительным* ВЧ-напряжением.

Контуры массового пика при различных значениях $\gamma = r / r_0$, $q_0 = 0.862883$, $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4 / 5$, $N = 500$, $n = 500$ ВЧ-периодов

частоте возбуждения $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5$ для ряда значений r/r_0 . Для каждого контура указаны требуемые значения параметра возбуждения q_{ex} и разрешающая способность $R_{0.5} = \frac{M}{\Delta M} = q/\Delta q$, определенная по полувысоте массового пика. Ширина пика Δq находилась с помощью маркера. Погрешность вычисления величины Δq определялась настройкой маркера на заданную точку кривой $S(q)$. В результате погрешность определения разрешающей способности $R_{0.5}$ составила ± 20 для условий рис. 1. Число траекторий на точку контура составляет 500, что достаточно для статистического сглаживания кривой $S(q)$. Контур, помеченный черными треугольниками (q_{field}), соответствует идеальному полю и имеет $R_{0.5} = 420 \pm 20$.

Контур для идеального поля и для $\gamma = r/r_0 = 1.11$ приблизительно совпадают, однако разрешающая способность возрастает в последнем случае до $R_{0.5} = 510$. При этом проявляется нежелательный низкокассовый "хвост" пика. С увеличением соотношения γ контур смещается в сторону уменьшения параметра q , что связано с увеличением амплитуды основной гармоники A_2 . Наилучшую форму пика обеспечивает соотношение γ в пределах $\gamma = 1.12-1.13$,

когда форма контура симметрична и "хвосты" пиков наименьшие. При значении $\gamma = 1.14$ со стороны малых q начинает проявляться асимметрия пика и обнаруживается пьедестал. Это приводит к снижению изотопической чувствительности. Требуемое значение параметра возбуждения q_{ex} изменяется слабо с изменением соотношения γ в представленном интервале 1.10-1.15.

На рис. 2 показаны контуры возбуждения $S(q)$ для различных значений $\gamma = r/r_0$ для случая параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов путем частотной или фазовой модуляции основного питающего напряжения. Данные контура характеризуют масс-селективность квадрупольного возбуждения, степень которой описывается разрешающей способностью $R_{0.5}$.

Увеличение величины γ приводит к смещению массового пика в сторону малых масс по шкале масс. При $r/r_0 = 1.10-1.11$ правая сторона контура более крутая и левая сторона затянута, т. е. пики имеют низкокассовые "хвосты". При значениях $r/r_0 = 1.12-1.13$ разрешающая способность приблизительно равна $R_{0.5} = 450$, как и в случае идеального поля. При этом форма пика наиболее симметрична и имеет колоколообразный вид. При $r/r_0 > 1.12$ начинают проявляться низкокассовые "хвосты", хотя разрешающая способность несколько возрастает. Результаты схожи со случаем возбуждения колебаний дополнительным ВЧ-полем (рис. 1).

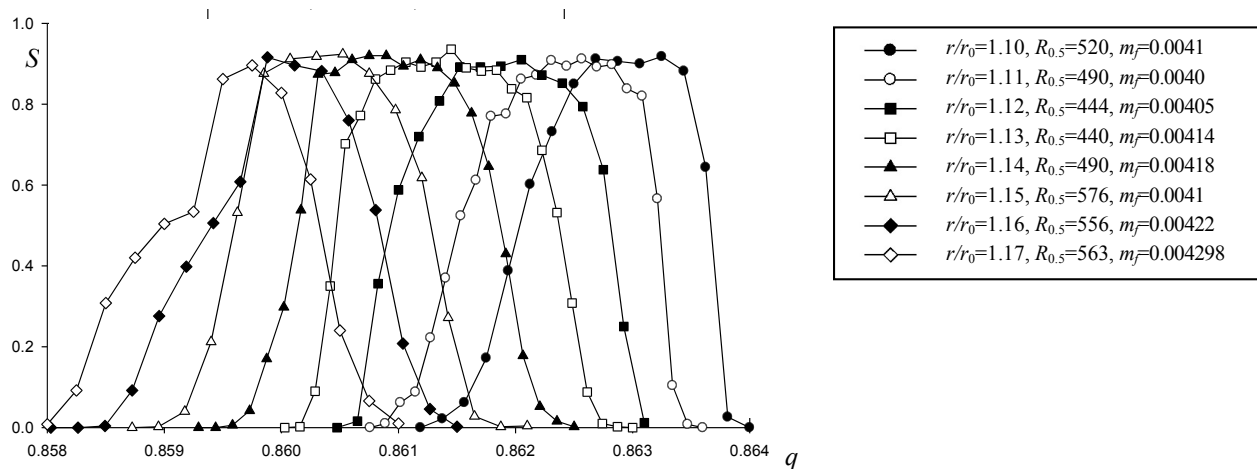


Рис. 2. Частотная модуляция основного питающего напряжения.

Контур массового пика при различных значениях $\gamma = r/r_0$, $q_0 = 0.862883$, $\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5$, $N = 500$, $n = 500$ ВЧ периодов

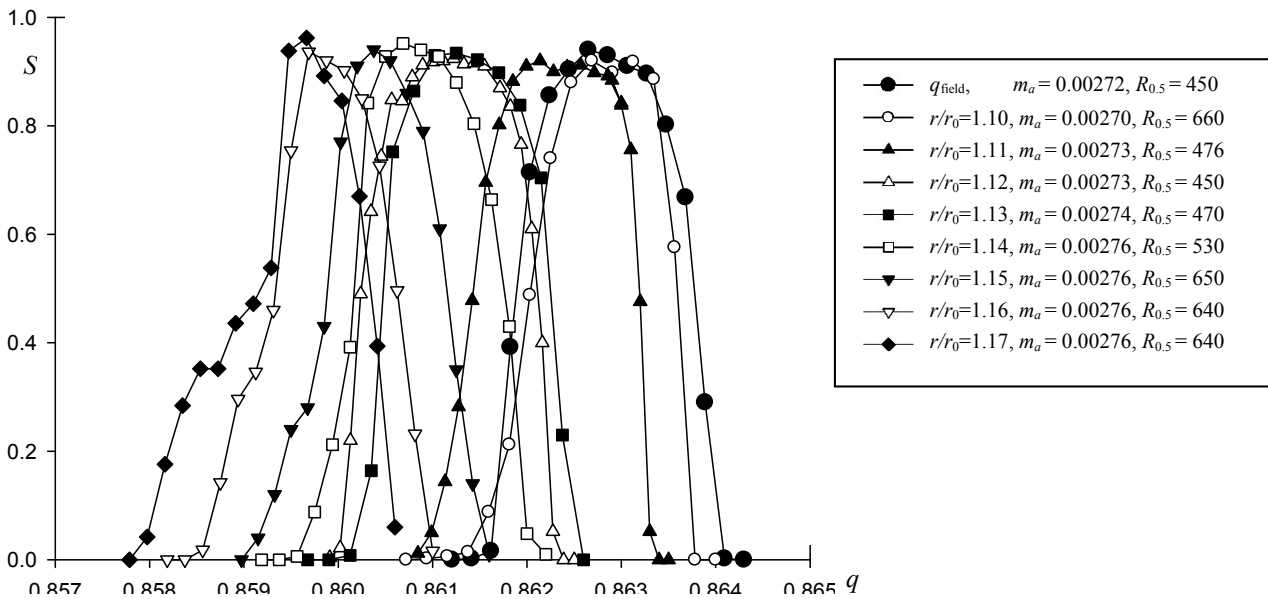


Рис. 3. Амплитудная модуляция ВЧ-напряжения.

Контуры масс селективного возбуждения при различных значениях $\gamma = r/r_0$, $q_0 = 0.862883$, $\nu = \omega/\Omega = \beta = 4/5$, $N = 500$, $n = 500$ ВЧ-периодов

На рис. 3 представлены результаты исследования влияния соотношения $\gamma = r/r_0$ на форму массового пика для случая амплитудной модуляции ВЧ-напряжения. Как и ранее, контуры приблизительно совпадают при $\gamma = 1.10$ с идеальным квадрупольным полем. Однако при $\gamma = 1.10$ левая сторона массового пика затянута. Форма контура параметрического резонансного возбуждения наиболее совершенна — имеет колоколообразную форму и симметрична — при соотношении радиусов $r/r_0 = 1.12-1.13$. При $\gamma > 1.13$ появляется низкомассовый "хвост" и форма пика несимметрична.

На рис. 4 для сравнения показаны контуры возбуждения при квадрупольном возбуждении (АМ — амплитудная модуляция, $\nu = \beta = 4/5$) и при дипольном возбуждении [19] (DE, $\nu = \beta/2 = 2/5$) в рабочей точке $q_0 = 0.862883$. Для идеального поля разрешающая способность $R_{0.5}$ приблизительно в 2 раза больше для дипольного возбуждения по сравнению с квадрупольным возбуждением. Заметим, что это не связано с тем, что при дипольном возбуждении ионы попадают только на два противоположных электрода, а при квадрупольном на четыре. Было проверено, когда регистрация осуществляется только на два электрода $|x(t) < r_0|$, разрешающая способность прак-

тически не изменяется при квадрупольном возбуждении.

Использование цилиндрических электродов более эффективно для дипольного возбуждения [19], когда разрешающая способность возрастает в $1900/470$, т. е. в 4 раза по сравнению с квадрупольным возбуждением для заданного времени резонансного воздействия ($n = 500$ периодам ВЧ-поля).

ВЛИЯНИЕ ГЕКСАПОЛЬНОЙ И ОКТУПОЛЬНОЙ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГАРМОНИК ПОЛЯ НА ФОРМУ МАССОВОГО ПИКА

В работах [21–22] показано, что наличие малых гексапольных полей (гармоника A_3) [22] и октупольных полей (гармоника A_4) [21] при работе в верхней вершине с $a = 0.237$ и $q_0 = 0.706$ может обеспечить разрешающую способность в несколько тысяч, несмотря на искажение поля. В этом случае необходима подача требуемой полярности напряжений на противоположные цилиндрические электроды.

Распределение потенциала в квадрупольном поле с малой добавкой гексапольной компоненты дается выражением

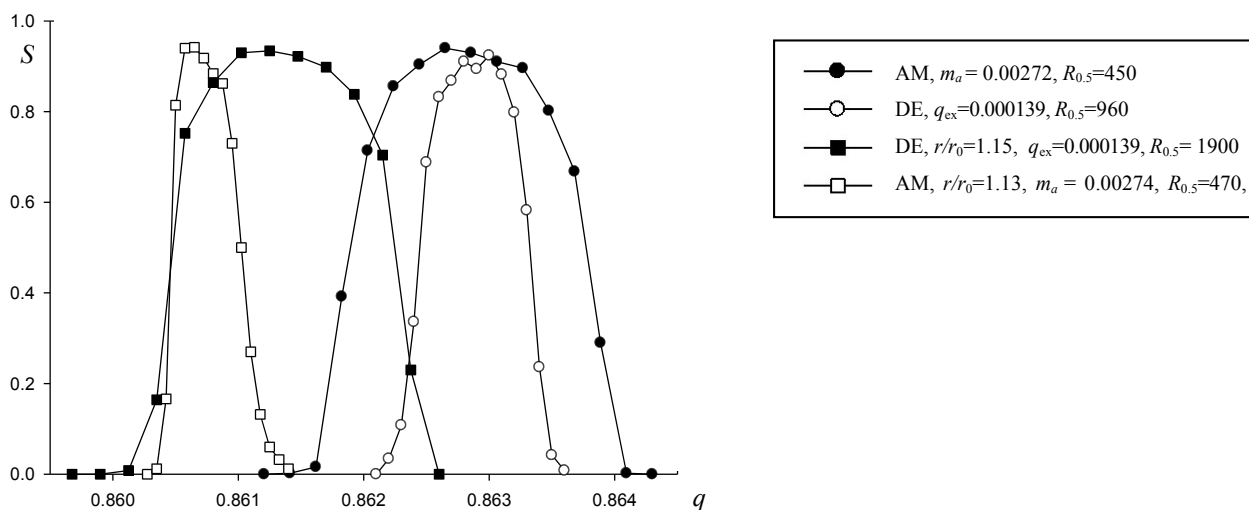


Рис. 4. Контуры возбуждения для двух способов резонансного воздействия на ионы: квадрупольного с амплитудной модуляцией (АМ) и дипольного (DE) и для ловушки с гиперболическим и цилиндрическим профилями электродов

$$\Phi(x, y) = \left[A_2 \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right) + A_3 \left(\frac{x^3 - 3xy^2}{r_0^3} \right) \right]. \quad (19)$$

При добавке октупольной пространственной гармоники потенциал имеет вид

$$\Phi(x, y, t) = \left[A_2 \left(\frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \right) + A_4 \left(\frac{x^4 - 6x^2y^2 + y^4}{r_0^4} \right) \right]. \quad (20)$$

Заметим, что уравнение (20) удовлетворяет уравнению Лапласа для произвольных значений A_2 и A_3 . Это означает, что можно подобрать такой профиль сечения электродов, чтобы обеспечить заданное значение амплитуд A_2 и A_3 . Полагая потенциал пары электродов $\Phi = \pm 1$ В,

$r_0 = 1$, находим уравнение профиля электродов, задающих квадрупольное поле с гексапольной A_3 и октупольной A_4 компонентами электрического поля:

$$\pm 1 = A_2(x^2 - y^2) + A_3(x^3 - 3xy^2), \quad (21)$$

$$\pm 1 = A_2(x^2 - y^2) + A_4(x^4 - 6x^2y^2 + y^4). \quad (22)$$

На рис. 5 приведены профили электродов, генерирующие квадрупольное поле с амплитудой $A_2 = 1$ и поля с амплитудами гармоник $A_3 = 0.02$ и $A_4 = +0.04$. При изменении знака коэффициента A_3 структура электродов поворачивается на 90° .

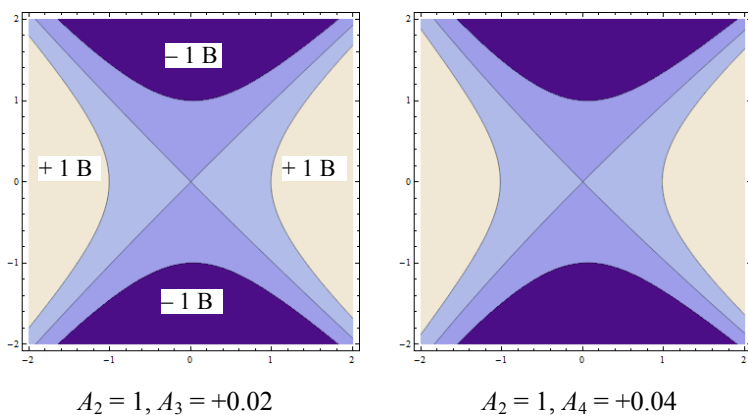


Рис. 5. Профили электродов, создающих квадрупольное поле с $A_2 = 1$ и поля с дополнительными гармониками с амплитудами $A_3 = 0.02$ и $A_4 = 0.04$ при подаче на противоположные электроды напряжения $V = \pm 1$ В

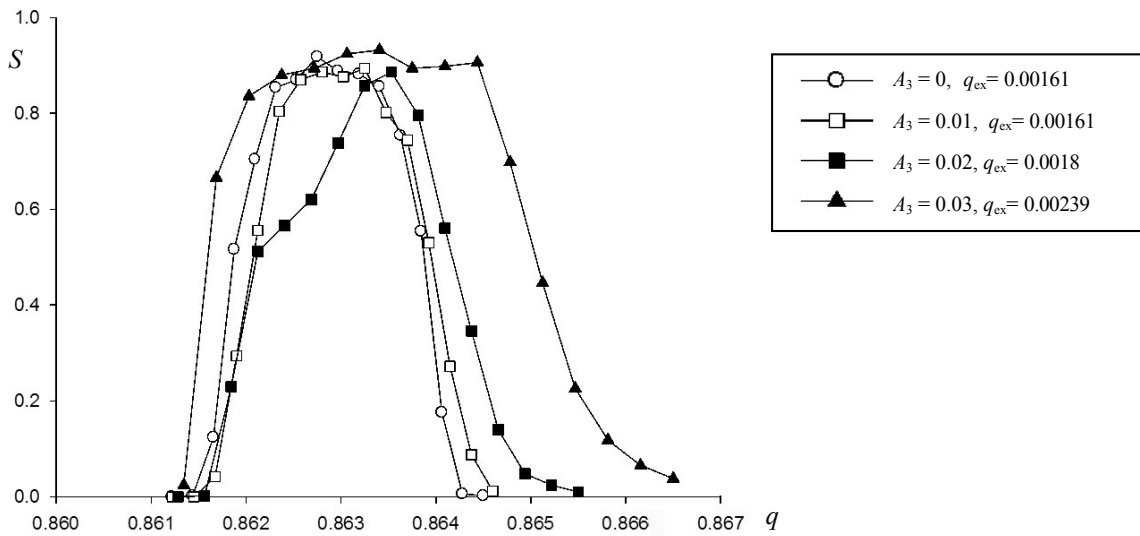


Рис. 6. Контуры возбуждения при указанных значениях амплитуды A_3 , $A_2 = 1$, $q_0 = 0.862883$,

$$\nu = \frac{\omega}{\Omega} = \beta = 4/5, N = 500, n = 500 \text{ ВЧ-периодов}$$

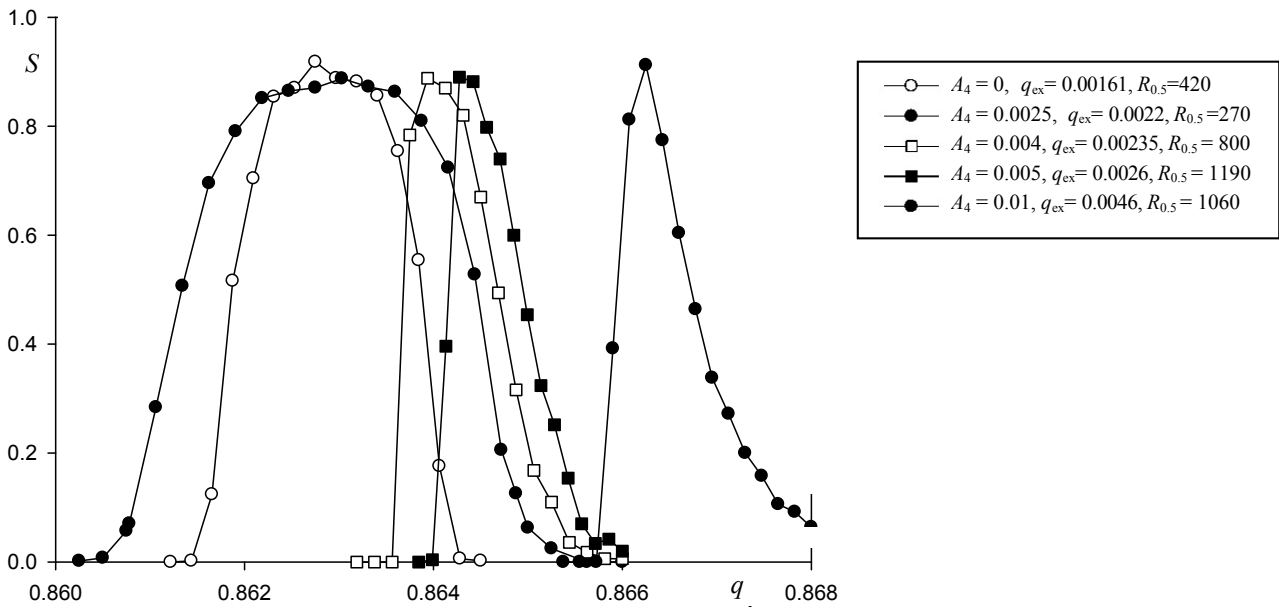


Рис. 7. Влияние амплитуды A_4 октупольной компоненты поля на форму массового пика $S(q)$.

$$\nu = \beta = 4/5, n = 500 \text{ периодов ВЧ-поля}, N = 500 \text{ траекторий на точку кривой } S(q)$$

На рис. 6 показаны контуры квадрупольного возбуждения для $A_3 = 0, 0.01, 0.02$ и 0.03 . С увеличением A_3 требуемая амплитуда возбуждения возрастает. Практически изменение контура не наблюдается вплоть до значения $A_3 = 0.01$. При $A_3 > 0.01$ контур деформируется, пик уширяется

и появляется "хвост" со стороны высоких масс (больших значений q).

На рис. 7 иллюстрируется влияние на контур возбуждения $S(q)$ величины амплитуды A_4 октупольной гармоники при квадрупольном возбуждении дополнительным ВЧ-полем с относительной

частотой $\nu = \beta = 4/5$ ($q_0 = 0.862883$). Можно видеть, что при малых значениях $A_4 = 0.0025$ происходит уширение массового пика, при этом сохраняется хорошая симметричная форма. При увеличении A_4 до значения 0.004 пик резко сужается и разрешающая способность достигает $R_{0.5} = 800$. При дальнейшем увеличении амплитуды A_4 до значения 0.005 начинает проявляться затянутость пика в сторону увеличения параметра q , при этом происходит смещение контура по оси q . Таким образом, при добавке октупольной малой компоненты можно достичь увеличения разрешающей способности $R_{0.5}$ приблизительно в два раза без существенного затягивания пика.

ВЫВОДЫ

Независимо от способа параметрического резонансного квадрупольного возбуждения путем амплитудной или частотной модуляции, а также использования дополнительного ВЧ-напряжения, оптимальное соотношение $r/r_0 = 1.12-1.13$, когда форма пика симметрична и проявление "хвостов" пиков относительно мало. Это соответствует результату [8], полученному Gibbson и др. для обычного режима работы в вершине $a = 0.237$, $q = 0.7060$ [1]. Наиболее эффективно использование круглых стержней для дипольного возбуждения при соотношении радиусов $r/r_0 = 1.14-1.16$ [19]. Возможно, такое anomальное различие связано с тем, что при квадрупольном возбуждении вынуждающая резонансная сила пропорциональна смещению иона ($F_{\text{ex}} \sim x$), а при дипольном возбуждении вынуждающая сила не зависит от положения иона.

Наличие "чистой" гексапольной компоненты электрического поля всегда ухудшает качество контура возбуждения вплоть до $A_3 = 0.01$. Влияние октупольной гармоники поля на форму массового пика более сложно: при малых значениях $0 < A_4 < 0.003$ происходит уширение пика, а при $A_4 \geq 0.004$ разрешающая способность возрастает вдвое по сравнению со случаем идеального поля, однако при этом проявляется "хвост" со стороны больших масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dawson P.H. *Quadrupole mass spectrometry and its applications* / Ed. P.H. Dawson. Woodbury: AIP Press, 1995. 129 p.
2. Dayton I.E., Shoemaker F.C., Mozley R.F. The measurement of two-dimensional fields. Part II: Study of a quadrupole magnet // *Rev. Sci. Instr.* 1952. Vol. 25. P. 485-490.

3. Denison D.R. Operating parameters of a quadrupole in a grounded cylindrical housing // *J. Vac. Sci. Technol.* 1971. Vol. 8. P. 266-269.
4. Lee-Whiting G.E., Yamazaki L. Semi-analytical calculations for circular quadrupoles // *Nucl. Instrum. Methods.* 1971. Vol. 94. P. 319-324.
5. Reuben A.J., Radchik A.V., Smith G.B., Vagov A.V. Exact fields in multi-electrode ion optics // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1994. Vol. 8. P. 939-941.
6. Reuben A.J., Smith G.B., Moses P. et al. Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields // *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc.* 1996. Vol. 153. P. 43-59.
7. Schulte J., Shevchenko P.V., Radchik A.V. Nonlinear field effects in quadrupole mass filters // *Rev. Sci. Instrum.* 1999. Vol. 70, no. 9. P. 3566-3571.
8. Gibson J.R., Taylor S. Numerical investigation of the effect of electrode size on the behavior of quadrupole mass filters // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 15. P. 1960-1964.
9. Douglas D.J., Kononkov N.V. Influence of the 6th and 10th spatial harmonics on the peak shape of a quadrupole mass filter with round rods // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002. Vol. 16. P. 1425-1431.
10. Douglas D.J., Kononkov N.V. Mass resolution of linear quadrupole ion traps with round rods // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2014. In press.
11. Kononkov N.V., Cousins L.M., Baranov V.I. et al. Quadrupole mass filter operation with auxiliary quadrupole excitation: Theory and experiment // *Int. J. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 208. P. 17-27.
12. Kononkov N. V., Douglas D.J., Sudakov M.Yu. Matrix methods for the calculation of the stability diagrams in quadrupole mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2002. Vol. 13, no. 6. P. 597-613.
13. Kononkov N.V., Korolkov A.N., Makhmudov M.N. Upper stability island of the quadrupole mass filter with amplitude modulation of the applied voltages // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005. Vol. 16. P. 379-387.
14. Коненков Н.В., Баранов А., Черняк Е.Я. и др. Частотная и фазовая модуляция гармонического питания квадрупольного фильтра // *Масс-спектрометрия.* 2007. № 4 (1). С. 31-36.
15. Luo C., Jiang D., Ding C.-F., Kononkov N.V. Mass peak shape improvement of a quadrupole mass filter when operating with a rectangular wave power supply // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2009. Vol. 23, no. 17. P. 2793-2801.
16. Zhao X., Ryjkov V.L., Schuessler H.A. Parametric excitations of trapped ions in a linear rf ion trap // *Physical Review A.* 2002. Vol. 66. 063414. P. 1-7.
17. Gershman D.J., Block B.P., Rubin M. et al. Higher order parametric excitation modes for spaceborne quadrupole mass spectrometers // *Rev. Sci. Instrum.* 2011. 125109. P. 1-15.
18. Kononkov A.N., Douglas D.J., Kononkov N.V. Spatial harmonics of linear multipoles with round electrodes // *Int. J. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 289. P. 144-149.
19. Douglas D.J., Kononkov N.V. Mass selectivity of dipolar resonant excitation in a linear quadrupole ion trap // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2014. Vol. 28. P. 430-439.
20. Douglas D.J., Polyakov A. and Kononkov N.V. Quadrupolar ion excitation for radiofrequency-only mass filter operation // *Eur. J. Mass Spectrom.* 2014.

- Vol. 20. P. 207–214.
21. Konenkov N.V., Londry F., Ding C.-F., Douglas D.J. Linear quadrupoles with added hexapole fields // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005. Vol. 17. P. 1063–1073.
 22. Ding C.-F., Konenkov N.V., Douglas D.J. Quadrupole mass filters with octopole fields // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 17. P. 2495–2502.
 23. Программа для символьных вычислений Mathematica. URL: (<http://www.wolfram.com>).
 24. Программа для вычисления электрических полей и траекторий заряженных частиц Simion. URL: (<http://www.simion.com>).

**Рязанский государственный университет
им. С.А. Есенина, г. Рязань**
(Поляков А.С., Коненков Н.В.)
**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург (Бердников А.С.)**

Контакты: Коненков Николай Витальевич,
n.konenkov@rsu.edu.ru

Материал поступил в редакцию: 23.07.2014

UDK 537.534.7:621.319.7

MASS PEAK SHAPE OF THE LINEAR ION TRAP WITH CYLINDRICAL RODS AT QUADROPOLAR RESONANCE EXCITATION OF THE CONFINED IONS

A. S. Polyakov¹, N. V. Konenkov¹, A. S. Berdnikov²

¹*Ryazan State University, Ryazan, RF*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, RF*

Linear ion trap excitation contour with round rods is studied by the numerical method in dependence of geometrical parameter $\gamma = r / r_0$, where r is the rod radius, r_0 is a radius of the inscribed circular between rod tips. The quadrupole resonance parametric excitation of the ion oscillations by three methods: (a) auxiliary RF voltage, (b) amplitude and (c) frequency (phase) modulation of the applied RF voltage have been studied. It was obtained that irrespective of the above methods the peak shape is symmetrical and has a slow peak tails for ratio $r / r_0 = 1.12$ – 1.13 thus the resolution determined at half peak height is the same as for pure quadrupole field.

Keywords: linear ion trap, quadrupole excitation, contour of excitation for linear ion trap, resolution power of linear ion trap, special multipole harmonics of electric field

REFERENCES

1. Dawson P.H. Quadrupole mass spectrometry and its applications. Ed.: P.H. Dawson. Woodbury, AIP Press, 1995, 129 p.
2. Dayton I.E., Shoemaker F.C., Mozley R.F. The measurement of two-dimensional fields. Part II: Study of a quadrupole magnet. *Rev. Sci. Instr.*, 1952, vol. 25, pp. 485–490.
3. Denison D.R. Operating parameters of a quadrupole in a grounded cylindrical housing. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1971, vol. 8, pp. 266–269.
4. Lee-Whiting G.E., Yamazaki L. Semi-analytical calculations for circular quadrupoles. *Nucl. Instrum. Methods*, 1971, vol. 94, pp. 319–324.
5. Reuben A.J., Radchik A.V., Smith G.B., Vagov A.V. Exact fields in multi-electrode ion optics. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1994, vol. 8, pp. 939–941.
6. Reuben A.J., Smith G.B., Moses P. et al. Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc.*, 1996, vol. 153, pp. 43–59.
7. Schulte J., Shevchenko P.V., Radchik A.V. Nonlinear field effects in quadrupole mass filters. *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, vol. 70, no. 9, pp. 3566–3571.
8. Gibson J.R., Taylor S. Numerical investigation of the effect of electrode size on the behavior of quadrupole mass filters. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2001, vol. 15, pp. 1960–1964.

9. Douglas D.J., Konenkov N.V. Influence of the 6th and 10th spatial harmonics on the peak shape of a quadrupole mass filter with round rods. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2002, vol. 16, pp. 1425–1431.
10. Douglas D.J., Konenkov N.V. Mass resolution of linear quadrupole ion traps with round rods. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2014, in press.
11. Konenkov N.V., Cousins L.M., Baranov V.I. et al. Quadrupole mass filter operation with auxiliary quadrupole excitation: Theory and experiment. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2001, vol. 208, pp. 17–27.
12. Konenkov N.V., Douglas D.J., Sudakov M.Yu. Matrix methods for the calculation of the stability diagrams in quadrupole mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2002, vol. 13, no. 6, pp. 597–613.
13. Konenkov N.V., Korolkov A.N., Makhmudov M.N. Upper stability island of the quadrupole mass filter with amplitude modulation of the applied voltages. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2005, vol. 16, pp. 379–387.
14. Luo C., Jiang D., Ding C.-F., Konenkov N.V. Mass peak shape improvement of a quadrupole mass filter when operating with a rectangular wave power supply. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, vol. 23, no. 17, pp. 2793–2801.
15. Zhao X., Ryjkov V.L., Schuessler H.A. Parametric excitations of trapped ions in a linear rf ion trap. *Physical Review A*, 2002, vol. 66, 063414, pp. 1–7.
16. Gershman D.J., Block B.P., Rubin M. et al. Higher order parametric excitation modes for spaceborne quadrupole mass spectrometers. *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, 125109, pp. 1–15.
17. Konenkov A.N., Douglas D.J., Konenkov N.V. Spatial harmonics of linear multipoles with round electrodes. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2010, vol. 289, pp. 144–149.
18. Douglas D.J., Konenkov N.V. Mass selectivity of dipolar resonant excitation in a linear quadrupole ion trap. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2014, vol. 28, pp. 430–439.
19. Douglas D.J., Polyakov A. and Konenkov N.V. Quadrupolar ion excitation for radiofrequency-only mass filter operation. *Eur. J. Mass Spectrom.*, 2014, vol. 20, pp. 207–214.
20. Konenkov N.V., Londry F., Ding C.-F., Douglas D.J. Linear quadrupoles with added hexapole fields. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2005, vol. 17, pp. 1063–1073.
21. Ding C.-F., Konenkov N.V., Douglas D.J. Quadrupole mass filters with octopole fields. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 17, pp. 2495–2502.
22. Prog. Mathematica. URL: (<http://www.wolfram.com>).
23. Prog. Simion. URL: (<http://www.simion.com>).

Contacts: Konenkov Nikolay Vital'evich,
n.konenkov@rsu.edu.ru

Article arrived in edition: 23.07.2014