

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 537.534.7: 539.143.44

© М. И. Явор, Д. В. Никитина, А. Н. Веренчиков,
А. П. Щербаков, Б. Н. КозловРАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ИОННОГО ПУЧКА, ВЫХОДЯЩЕГО
ИЗ ГАЗОНАПОЛНЕННОГО РАДИОЧАСТОТНОГО КВАДРУПОЛЯ

Теоретически рассмотрены процессы ионной транспортировки в газонаполненном радиочастотном квадруполье. С помощью программы, учитывающей эффекты упругих ион-молекулярных столкновений, рассчитаны равновесные энергетические и пространственные распределения ионов, охлажденных в транспортном квадруполье. Зависимости этих распределений от массы ионов и параметров квадруполье исследованы как внутри квадруполье, так и после вытягивания ионов в вакуум. Показано, что радиочастотное поле приводит к разогреву ионов, и фазовый объем ионного пучка после вытягивания превышает величину, прогнозируемую исходя из равновесных параметров распределения ионов внутри квадруполье. Рассмотрены пути оптимизации транспортировки ионов от источника до ускорителя ортогонального времяпролетного масс-анализатора.

ВВЕДЕНИЕ

Радиочастотные квадруполье являются эффективным устройством для транспортировки ионов низких энергий, например, между газонаполненным ионным источником типа "электроспрей" и масс-спектрометром (рис. 1). При этом систему дифференциальной откачки подбирают для оптимальной трансмиссии ионов и для создания давления в транспортном квадруполье в несколько мТорр, достаточного для термализации ионов. В отличие от аналитического квадруполье к транспортному квадруполье прикладывают только радиочастотное (RF) напряжение. Квадруполье успешно захватывает входящий ионный пучок, поскольку радиочастотное квадрупольное поле создает силу, препятствующую радиальному расширению пучка. Ион-молекулярные столкновения в присутствии газа в транспортирующем квадруполье демпфируют кинетическую энергию ионов, уменьшают как продольную, так и поперечные к оси квадруполье составляющие скорости иона и сжимают ионный пучок к оси. В результате фазовый объем ионного пучка значительно уменьшается, что при использовании газонаполненного квадруполье в качестве интерфейса между источником ионов и масс-анализатором позволяет получить значительный выигрыш как в чувствительности прибора (в 10–100 раз), так и в его разрешающей способности.

После того как был обнаружен эффект охлаждения ионного пучка в газонаполненных радиочастотных ловушках [1] и транспортирующих мультипольных каналах [2, 3], в ряде работ этот эффект был исследован теоретически и на основе численных расчетов (см., например, [4–8]). При этом наибольшее внимание уделялось изучению

длительности охлаждения, пространственного распределения ионов и влияния пространственного заряда ионов на такое распределение. В меньшей степени изучалось энергетическое распределение охлажденных ионов — в публикациях на основе расчетов [8] или экспериментальных исследований [9], как правило, констатируется лишь то, что температура охлажденных ионов близка к температуре газа или несколько выше ее. Во многих работах предполагается, что равновесное распределение кинетической энергии ионов складывается из энергии высокочастотных колебаний ионов под воздействием RF-поля и энергии усредненного движения, под которым понимается движение в статическом поле некоторого "эффективного" потенциала с учетом вязкости за счет газовых столкновений.

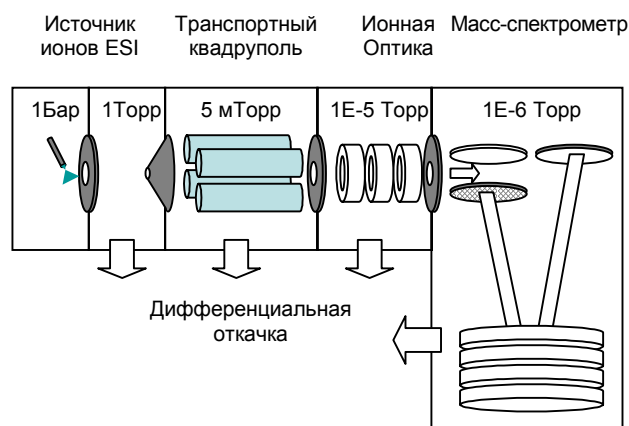


Рис. 1. Схема транспортирующего квадруполье между газонаполненным источником ионов и времяпролетным масс-спектрометром

В настоящей работе модель существенно уточнена. Здесь учтен эффект дополнительного разогрева ионов в RF-поле. Результаты экспериментов показывают [10], что фазовый объем пучка ионов, выходящего из газонаполненного квадрупольного, существенно превышает тот, на который можно было бы рассчитывать, исходя из представлений о комнатной температуре охлажденных ионов, и эффект разогрева ионов в RF-поле может быть одной из причин. Для внесения ясности в этот вопрос мы предприняли детальное численное исследование зависимости энергетического распределения охлажденных ионов от их массы и параметров квадрупольного, а также провели расчеты вытягивания ионного пучка из газонаполненного квадрупольного. На основе этих расчетов показаны эффекты разогрева ионов в радиочастотном поле и эффекты ионного рассеяния на газе при экстракции ионов из квадрупольного. Кроме того, представлены предложения по оптимизации транспортировки пучка ионов от ионного источника до ускорителя ортогонального времяпролетного масс-спектрометра.

При расчетах ионного движения в газонаполненном квадрупольном поле мы использовали модель ион-молекулярного взаимодействия, описанную в Приложении в конце данной статьи. Ионные траектории между столкновениями моделировались с помощью программы SIMION-3D v. 7.0 [11]. В наших численных экспериментах мы не учитывали влияние пространственного заряда, т. е. ограничивались рассмотрением малых ионных токов.

Распределение параметров охлажденных ионов внутри транспортирующего газонаполненного квадрупольного исследуется в разделе 1. Раздел 2 содержит результаты исследования фазовых характеристик отбираемого ионного пучка. В разделе 3 рассмотрен пример расчета и оптимизации интерфейса между транспортным квадрупольным и ускорителем ортогонального времяпролетного масс-спектрометра.

1. РАВНОВЕСНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ В ТРАНСПОРТНОМ ГАЗОНАПОЛНЕННОМ КВАДРУПОЛЕ

Как известно [12], усредненное по периоду высокочастотного электрического поля (секулярное) движение иона можно интерпретировать как перемещение в поле некоторого "эффективного потенциала". Во многих публикациях такой потенциал называют "динамическим", но мы предпочли называть его "эффективным", поскольку этот потенциал в отличие от потенциала высокочастотного поля не зависит от времени. Действительно, рассмотрим движение иона в окрестности точки в предположении о том, что электрическое поле частоты $f = \omega/(2\pi)$ в этой точке направлено

вдоль оси x : $E(x, t) = \{E_0 + E'_0 x + \dots\} \sin(\omega t + \varphi)$, где φ — фаза поля в нулевой момент времени. Поскольку за один или несколько периодов поля ион мало отклоняется от точки $x = 0$, уравнение движения в направлении x

$$m\ddot{x} = eE(x, t) = e\{E_0 + E'_0 x + \dots\} \sin(\omega t + \varphi) \quad (1)$$

можно решать методом последовательных приближений, первое из которых дает для скорости иона

$$\dot{x}_1(t) = v_0 - \frac{eE_0}{m\omega} \{\cos(\omega t + \varphi) - \cos\varphi\}, \quad (2)$$

где m — масса иона, e — заряд иона, v_0 — его скорость в нулевой момент времени. Интегрируя уравнение (2) и подставляя его решение в правую часть уравнения (1), мы приходим к уравнению второго приближения для движения иона, которое дает выражение для усредненной по периоду высокочастотных колебаний силы, действующей на ион в точке $x = 0$:

$$\langle F \rangle = -\frac{e^2 E'_0 E_0}{2m\omega^2}, \quad (3)$$

которое и позволяет интерпретировать секулярное движение иона как движение в поле эффективного потенциала

$$U_{\text{eff}}(x=0) = \frac{eE_0^2}{4m\omega^2}, \quad (4)$$

создающего силу (3), действующую по направлению градиента квадрата напряженности амплитуды RF-поля.

Из формулы (4) нетрудно получить известное выражение для эффективного потенциала квадрупольного RF-поля:

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{qV_{\text{RF}}}{4} \frac{r^2}{r_0^2}, \quad (5)$$

где параметр $q \equiv 4eV_{\text{RF}}/(m\omega^2 r_0^2)$, V_{RF} — амплитуда потенциала высокочастотного поля на электродах квадрупольного, r — радиальное отклонение точки наблюдения от оси квадрупольного, r_0 — радиус апертуры квадрупольного. Модель эффективного потенциала хорошо описывает секулярное движение при $q < 0.7$, т. е. не приближающихся к максимальному значению параметра $q = 0.908$, соответствующему переходу от устойчивого к неустойчивому движению ионов в радиочастотном квадрупольном поле.

Концепция эффективного потенциала является основой упрощенной модели охлаждения ионов

в газонаполненном квадруполье. В простейшем виде эта модель рассматривает только секулярное движение ионов в статическом эффективном потенциале, создаваемом радиочастотным полем. Амплитуда секулярного движения уменьшается вследствие демпфирования энергии ионов в газовых столкновениях. Указанное представление лишь приблизительно верно описывает зависимость среднего равновесного радиуса охлажденного пучка от массы ионов, частоты и амплитуды RF-поля. Эта зависимость определяется из условия равенства потенциальной энергии в поле эффективного потенциала (5) средней кинетической энергии ионов в радиальном направлении. Поскольку, как известно, в бесполом пространстве и в поле статического потенциала ионы приходят в термическое равновесие с газом, в котором на каждую из координат приходится в среднем значение кинетической энергии $kT/2$, где k — постоянная Больцмана, T — температура газа, то средний равновесный радиус в рассматриваемом приближении равен

$$r = r_0 \sqrt{\frac{2kT}{qeV_{RF}}}.$$

Модификацией упрощенной модели является учет наложения на секулярное движение каждого иона высокочастотного колебания его положения относительно секулярной траектории. Согласно формуле (2), скорость высокочастотной компоненты движения $eE_0/(m\omega)\cos(\omega t + \varphi)$ не зависит от полного значения скорости иона и определяется (при заданной фазе RF-поля) только положением иона. Поэтому в рассматриваемой модели считается, что демпфированию при ион-молекулярном взаимодействии подвергается только секулярная составляющая скорости движения.

Оценим в рамках упрощенной модели среднее равновесное значение энергии иона в газовой среде при наличии RF-поля. Такая оценка полезна, поскольку время между столкновениями с газом (порядка 10^{-5} с) намного больше периода RF-поля. В радиочастотном поле значение $kT/2$ должно, согласно упрощенной модели, приходиться на каждую из компонент кинетической энергии секулярного движения. В поле квадрупольного эффективного потенциала (5) уравнение секулярного движения иона элементарно интегрируется, и усреднение по периоду такого движения дает среднее значение кинетической энергии секулярного движения, равное

$$\langle K_S \rangle = \frac{eqV_{RF}}{16} \frac{r_m^2}{r_0^2}, \quad (6)$$

где r_m — амплитуда секулярного движения дан-

ного иона. В то же время из формулы (2) следует, что усредненное по периоду RF-поля значение кинетической энергии высокочастотного движения в данной точке равно $K_{RF} = e^2 E_0^2 / (8m\omega^2)$. Подставляя в это выражение значение квадрата напряженности квадрупольного RF-поля $E_0^2(r) = 4V_{RF}^2 r^2 / r_0^4$ и учитывая, что при синусоидальном секулярном движении усреднение по периоду этого движения дает $\langle r^2 \rangle = \langle r_m^2 \rangle / 2$, получаем для среднего по периоду секулярного движения значения высокочастотной составляющей движения

$$\langle K_{RF} \rangle = \langle K_S \rangle. \quad (7)$$

Таким образом, согласно упрощенной модели на каждую из компонент радиального движения иона в поле двумерного радиочастотного квадрупольного должно в равновесном состоянии приходиться по kT кинетической энергии, а на аксиальную компоненту движения $kT/2$, поскольку в этом направлении отсутствуют высокочастотные колебания. В соответствии с скорректированной упрощенной моделью полная энергия ионов составила бы $5/2 kT$ независимо от масс ионов и молекул газа.

Однако роль радиочастотного поля состоит не только в создании распределения удерживающего ионный пучок эффективного потенциала и в стимулировании мелкомасштабных высокочастотных колебаний иона вокруг траектории секулярного движения, но и в том, что такое поле может увеличивать или уменьшать кинетическую энергию секулярной составляющей движения ионов после столкновений в зависимости от того, в какой фазе RF-поля произошло столкновение. Действительно, из соотношения (2) следует, что скорость секулярного движения иона равна

$$\langle \dot{x}_1 \rangle = v_0 + \frac{eE_0}{m\omega} \cos \varphi. \quad (8)$$

Если ион в нулевой момент времени испытывает столкновение с молекулой газа, которое отнимает у него всю кинетическую энергию ($v_0 = 0$), то в зависимости от фазы φ RF-поле придает иону кинетическую энергию секулярного движения, максимально возможная величина которой равна

$$K_S^{(\max)} = \frac{(eE_0)^2}{2m\omega^2}. \quad (9)$$

Таким образом, газовые столкновения, отнимающие кинетическую энергию, могут не только охлаждать, но в присутствии RF-поля могут и разогревать ионное движение. "Сильное" столкновение (т. е. отнимающее всю кинетическую энергию) в неблагоприятной фазе RF поля $\varphi = 0, 2\pi, \dots, 2n\pi$ приводит к разогреву. Формула (9) пока-

зывает, что максимально возможная кинетическая энергия $K_s^{(\max)}$ секулярного движения иона под воздействием RF-поля после остановки иона в результате столкновения равна $2U_{\text{eff}}$ в точке остановки. Иначе говоря, в случае, если ион в результате столкновения останавливается в точке, где потенциальная энергия eU_{eff} его секулярного движения близка к максимальной, то при нулевой фазе RF-поля в момент столкновения полная энергия секулярного движения иона ($eU_{\text{eff}} + K_s^{(\max)}$) увеличивается вдвое.

Численное моделирование процесса последовательных столкновений иона с молекулами газа в таком грубом приближении "бесконечной вязкости" показывает, что ион может после нескольких "сильных" остановок в случайные моменты времени приобрести энергию, в сотни раз превышающую начальную, хотя вероятность такого приобретения и невелика. Представленное рассуждение при всей своей примитивности показывает, что в пучке ионов, охлажденных в радиочастотном газонаполненном квадруполье при условии возможности резкого уменьшения энергии ионов в единичных столкновениях с молекулами газа, можно ожидать наличие некоторого, хотя, быть может, и небольшого количества ионов с весьма большими значениями кинетической энергии. Упомянутым условием является, очевидно, близость масс ионов и молекул газа. Заметим, что указанное явление не может быть объяснено в рамках рассмотренной выше упрощенной модели демпфированного секулярного движения в поле эффективного потенциала.

Описанный эффект радиочастотного разогрева ионов RF-полем подтверждается результатами численного моделирования движения иона в газонаполненном радиочастотном транспортном квадруполье с учетом ион-молекулярных столкновений. Рассмотрим эти результаты при различных соотношениях параметров моделирования.

На рис. 2 показано полученное в результате численного расчета (с помощью описанной в Приложении модели ион-молекулярных столкновений) как одномерное, так и трехмерное распределения кинетической энергии ионов после установления термического равновесия ионов с молекулами газа. Верхняя часть (а) рисунка представляет распределения в поле произвольного статического потенциала (в том числе и в бесполом пространстве). Нижняя часть (б) рисунка представляет соответствующие распределения в радиочастотном поле для случая тяжелых ионов. Расчеты показывают, что энергия ионов в RF-поле не зависит от массы ионов лишь в случае тяжелых ионов, когда:

1) масса иона превышает более чем на 20 % массу отсечки m_c в RF-поле, соответствующей

значению параметра $q = 0.908$;

2) масса иона m существенно больше массы молекул газа M .

Равновесное распределение кинетической энергии ионов в произвольном статическом поле (в частности, в поле эффективного потенциала) представленное в верхней части (а) рис. 2, совпадает с распределением кинетической энергии молекул газа, как это имеет место и в бесполом пространстве. При этом средняя энергия в любом выделенном направлении составляет $kT/2$, а полная энергия — $3kT/2$ (порядка 30 мэВ), что совпадает с моделью Больцмана—Максвелла. Тем самым подтверждается корректность расчетной программы. Однако при включении RF-поля распределение кинетической энергии ионов становится шире. При этом среднее значение компоненты кинетической энергии ионов K_r в радиальном (любом перпендикулярном оси квадрупольа) направлении повышается в полтора раза ($3kT/4$), продольная энергия не изменяется ($kT/2$), а среднее значение полной кинетической энергии K возрастает примерно в $4/3$ раза ($2kT$). Как показывает численное моделирование, распределение составляющей кинетической энергии ионов вдоль оси квадрупольа (т.е. в направлении, в котором поле отсутствует) остается таким же, как и в отсутствие поля, несмотря на передачу энергии между направлениями при столкновениях. Предположительно эффект обусловлен тем, что столкновительное охлаждение происходит быстрее, чем такая передача энергии. Заметим, что представленное распределение энергии не зависит от амплитуды RF-поля V_{RF} и его частоты f до тех пор, пока выполнено указанное выше условие стабильности иона. Таким образом, величина средней кинетической энергии равновесного состояния ионов в рассматриваемом случае с небольшим отличием (компонента средней энергии в любом радиальном направлении, равная $3kT/4$, несколько меньше предсказываемой моделью величины kT) укладывается в рамки предположений упрощенной модели демпфированного секулярного и наложенного на него высокочастотного движений.

Отметим также, что в RF-поле равновесное распределение кинетической энергии имеет более длинный "хвост", чем в дрейфовом пространстве. Действительно, если в последнем случае 95 % ионов имеют составляющую энергии K_r меньше $2kT$, а для 1 % ионов значения K_r могут превышать $7kT$, то в присутствии RF-поля эти значения равны уже $4kT$ и $25kT$ соответственно. Высокие значения кинетической энергии у некоторого небольшого числа ионов могут сделать оценку средней энергии по всему ансамблю ионов существенно завышенной.

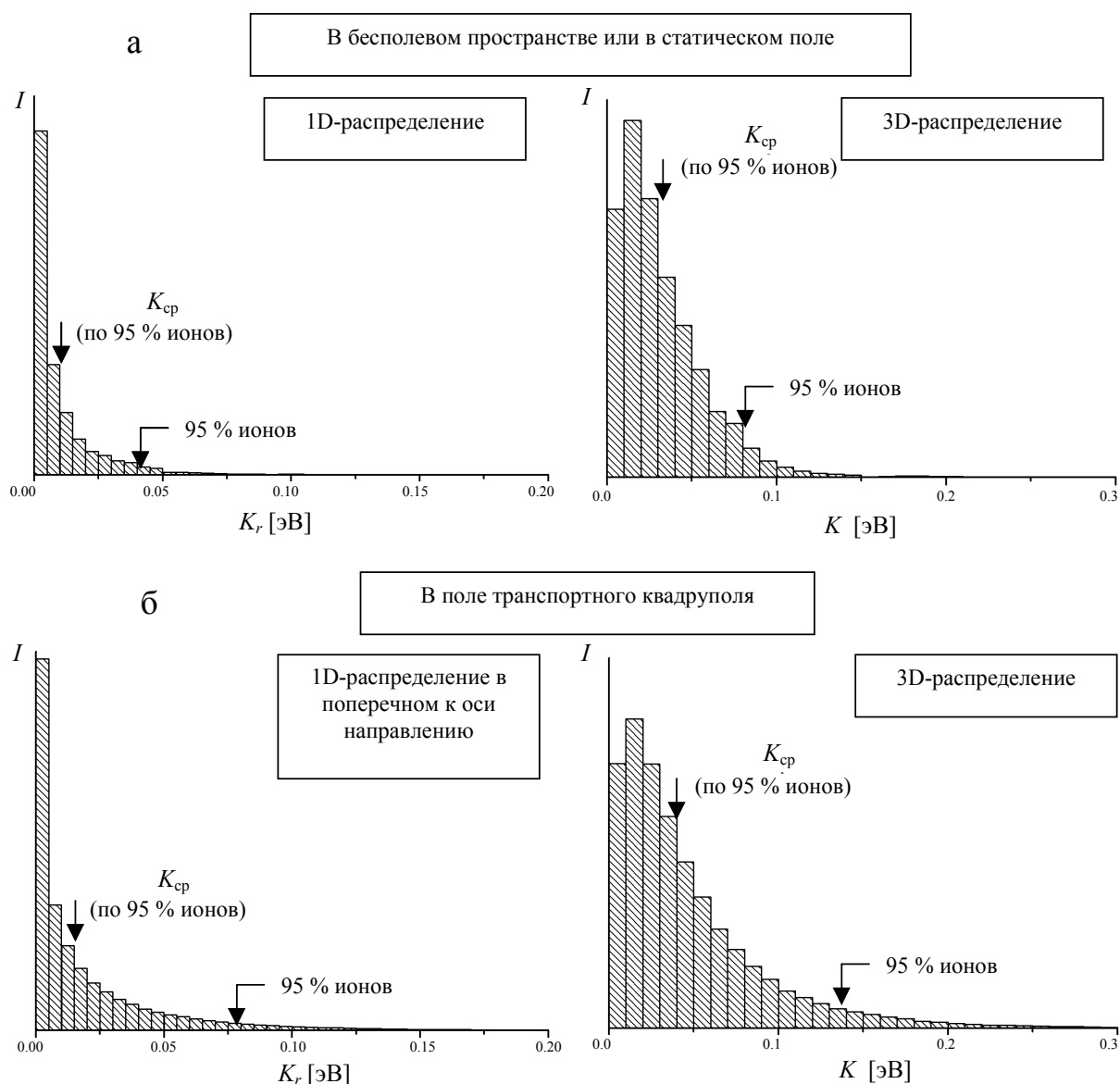


Рис. 2. Равновесное распределение по энергиям ионов с массой, существенно превышающей массу отсечки и массу молекул газа, при комнатной температуре газа

Поэтому в дальнейшем в настоящей работе мы примем способ оценки средней кинетической энергии по 95 %-ам числа ионов в ансамбле, имеющим меньшие значения энергии.

Как уже отмечалось, энергия разогрева в радиочастотном поле не зависит от массы иона лишь для тяжелых ионов. Для легких ионов разогрев увеличивается, когда масса иона приближается либо к массе отсечки в радиочастотном поле (параметр $q > 0.7$), либо к массе молекул газа. Соответствующие зависимости приведены на рис. 3.

В случае $q > 0.7$ радиочастотное движение уже существенно неадиабатическое, и, как следствие, характерные для $q > 0.7$ всплески микроосцилляций приводят к дополнительному нагреву ионов. Во втором же случае наблюдается предсказанный выше эффект разогрева ионов при остановке в неблагоприятной фазе RF-поля ($2n\pi$). В обоих случаях существует некоторое количество ионов, для которых значения K_r составляют $1000kT$ и более. Для ионов, массы которых особенно близки к массе отсечки, средние значения

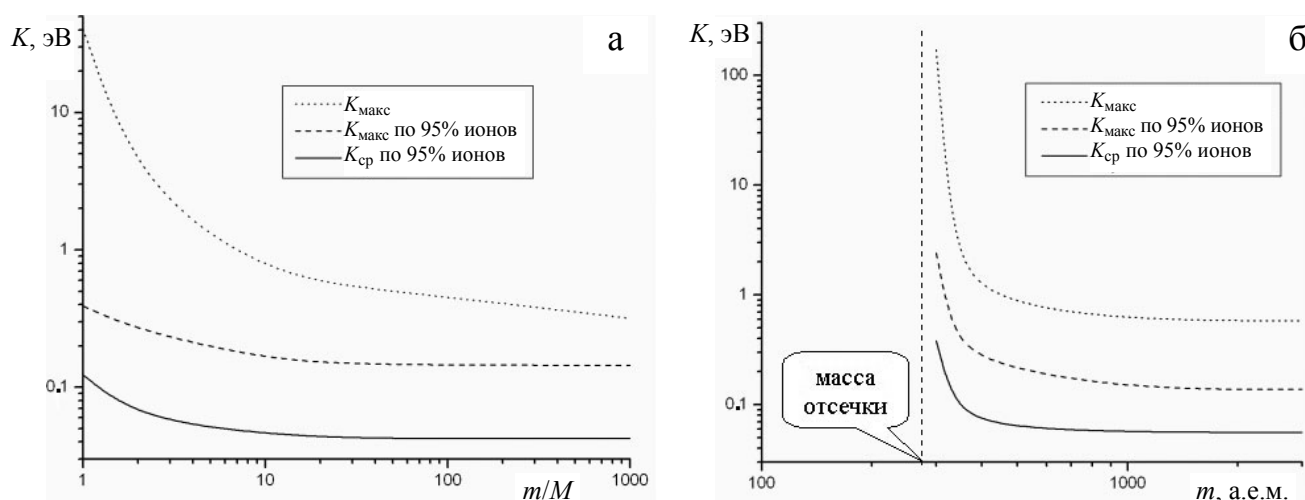


Рис. 3. Зависимости энергии ионов: а — от отношения массы ионов m к массе молекул газа M при $m \gg m_c$; б — от массы иона при $m \gg M$. Представлены зависимости максимальной кинетической энергии ионов в равновесном пучке, максимальной и средней кинетической энергии, рассчитанной по 95 % ионов, при значении $m_c = 275$ а.е.м.

Табл. 1. Оценки значений кинетической энергии ионов при различных параметрах моделирования их равновесного состояния в газовой среде

Направление	Значение	В бесполеовом пространстве или в статическом поле	При $m \gg m_c$ и $m \gg M$	При $m \approx m_c$ или $m \approx M$
Одно из двух перпендикулярных оси квадруполя	Максимальное	$>7kT$	$>25kT$	$>1000kT$
	По 95 %	$2kT$	$4kT$	$>100kT$
Вдоль оси квадруполя	Среднее	$kT/2$	$3kT/4$	$>7kT$
	Максимальное	$>7kT$	$>7kT$	$>100kT$
	По 95 %	$2kT$	$2kT$	$>10kT$
	Среднее	$kT/2$	$kT/2$	$>3kT$
Полное значение	Среднее	$3kT/2$	$2kT$	$>10kT$

кинетической энергии, рассчитанные по 95 % ионов ансамбля, могут составлять порядка $100kT$. Заметим, что в этих ситуациях расширяется и распределение компоненты энергии в направлении оси квадруполя, т. е. столкновительное охлаждение не успевает компенсировать уширение энергораспределения в аксиальном направлении за счет передачи энергии от радиального движения к аксиальному. Представленные выше значения кинетической энергии сведены в табл. 1.

Средняя энергия ионов определяет и остальные равновесные параметры ионного пучка. В численных расчетах были определены распре-

деления радиальной плотности ионов в плоскости, перпендикулярной оси транспортного квадруполя (рис. 4). Из рис. 4, а видно, что радиальное распределение не обладает выраженной анизотропией несмотря на угловую анизотропию электродов квадруполя. Само распределение показано на рис. 4, б. Как и ожидалось, средний радиус распределения соответствует значению эффективной потенциальной энергии $eU_{\text{eff}} = eqV_{\text{RF}}r^2/(4r_0^2)$, равной средней кинетической энергии $K_r \sim 3kT/4$. При этом величина радиуса окружности, в которой содержатся 95 % ион-

ов, соответствует $\sim 3kT$, а полный радиус пучка соответствует $\sim 8kT$. Для ионов, массы которых близки к массам отсечки, соответствующие величины существенно возрастают. Зависимость радиуса пучка ионов от их массы для некоторых типичных параметров квадруполя приведена на рис. 4, в, из которого видно, что минимальный радиус пучка достигается при значении параметра $q \approx 0.62$.

2. ВЫХОД ИОННОГО ПУЧКА ИЗ ГАЗОНАПОЛНЕННОГО КВАДРУПОЛЯ

Будем считать, что ионы, поступающие из некоторого источника в газонаполненный квадруполь, проводят в этом квадруполе достаточно времени для достижения в пучке равновесного охлажденного состояния (расчетное время охлаждения пучка ионов массы $m=1000$ а.е.м. при давлении 10 мТорр от начальной энергии порядка единиц

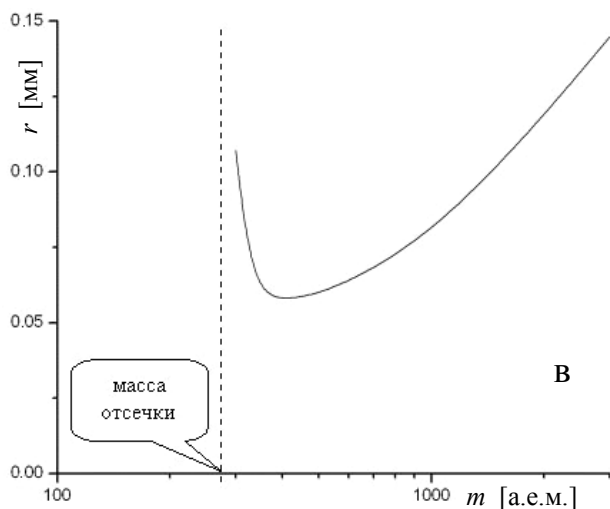
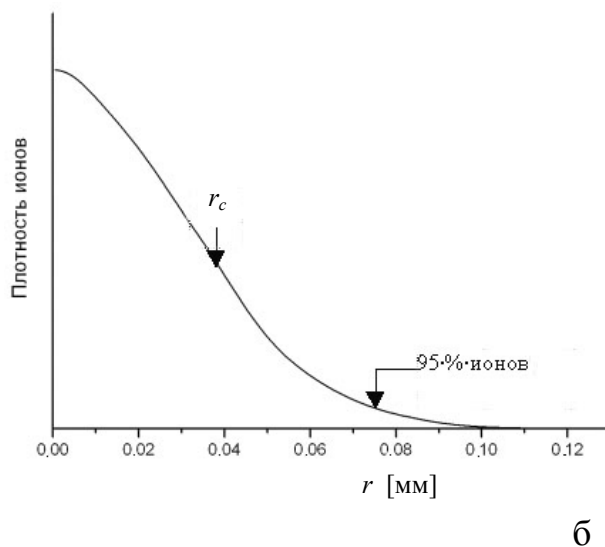
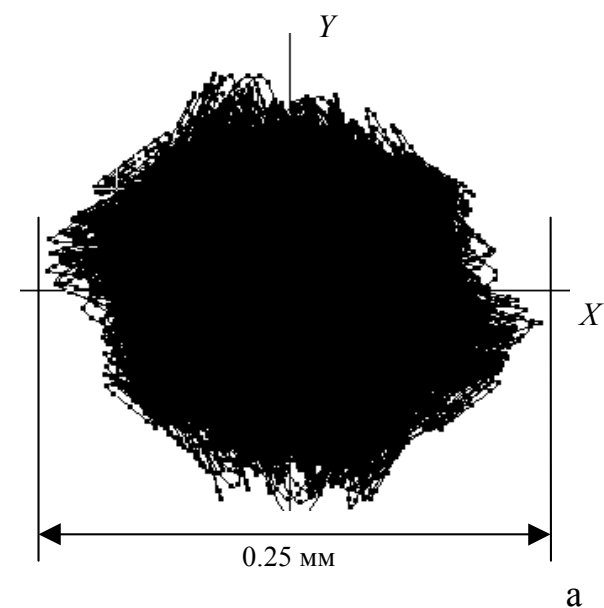


Рис. 4. Картина проекции траекторий ионов массы 1000 а.е.м. в равновесном пучке на плоскость, поперечную к оси квадруполя (а), радиальное распределение плотности ионов той же массы (б) и зависимости радиуса окружности, в которой содержатся 95 % ионов, от их массы (в), при следующих параметрах квадруполя: $r_0 = 2.5$ мм, $f = 2.5$ МГц, $V_{RF} = 1000$ В

электрон-вольт составляет порядка 0.5 мс и растет пропорционально кубическому корню из массы и обратно пропорционально давлению). Исходя из представлений, характерных для ионной оптики статических вакуумных систем, при вытягивании таких ионов из квадрупольного транспортного канала ускоряющим потенциалом U_{acc} (приложенным к скиммеру на выходе квадруполья) можно было бы ожидать, что максимальный угол θ траекторий ионов по отношению к оси квадруполья после вытягивания должен определяться радиальной скоростью ионов: $\theta = \sqrt{4kT/(eU_{acc})}$ (при расчете по 95 % ионов). Например, при комнатной температуре и $U_{acc} = 20$ В имеем $\theta = 3.6^\circ$. На самом деле расчеты показывают, что угловой разброс выходящего из квадруполья ионного пучка превышает такие оценки. Причиной увеличения углового разброса является рассеяние ионов на газе при вытягивании ионов из квадруполья. Ионы, ускоренные вытягивающим полем, при столкновении с газом приобретают дополнительную радиальную составляющую кинетической энергии. В некоторой степени при высоких значениях ускоряющего потенциала вклад в увеличение углового разброса (но не фазового объема пучка) вносит фокусировка пучка вытягивающим полем на краю квадруполья.

Рассмотрим основные закономерности изменения параметров ионного пучка на примере транспортного квадруполья с радиусом апертуры $r_0 = 2.5$ мм при частоте RF-поля $f = 2.5$ МГц и амплитуде $V_{RF} = 250$ В, типичных для ортогональных времяпролетных масс-спектрометров. Экстракция ионов из квадруполья производится подачей потенциала U_{acc} на плоский скиммер, расположенный на расстоянии 1 мм от края стержней квадруполья и имеющий выходное отверстие диаметра 1 мм. На рис. 5, а показано распределение кинетической энергии вышедшего из квадруполья пучка при $U_{acc} = 20$ В и давлении газа $p = 10$ мТорр для ионов различных масс. Видно образование длинного "хвоста" распределения в сторону низких энергий при уменьшении массы иона, обусловленного потерей энергии при столкновениях в области экстракции. Заметим, что при массах, близких к массе отсечки в RF-поле $m_c \approx 70$ а.е.м., наблюдается влияние другого фактора: за счет разогрева легких ионов в RF-поле ионы приобретают дополнительную кинетическую энергию вдоль оси, и заметная часть ионов имеет энергии, превышающие eU_{acc} . Величина относительного энергоразброса достаточно велика даже для ионов тяжелых масс (при $m = 1000$ а.е.м. этот разброс на полувысоте распределения составляет

около 20 %). Расчет показывает, что при фиксированном давлении энергетический разброс приблизительно пропорционален ускоряющему напряжению U_{acc} . Поэтому для уменьшения энергоразброса предпочтительна экстракция ионов слабым вытягивающим полем с последующим доускорением в вакуумной области.

В результате расчетов определены параметры ионного пучка, экстрагированного из квадруполья. В табл. 2 приведены значения радиусов и максимальных углов наклона пучка ионов по отношению к оси квадруполья в плоскости скиммера при тех же условиях в зависимости от массы ионов. Заметим, что минимальное значение радиуса пучка (при $m = 1000$ а.е.м. совпадающее с равновесным радиусом пучка ионов внутри квадруполья)

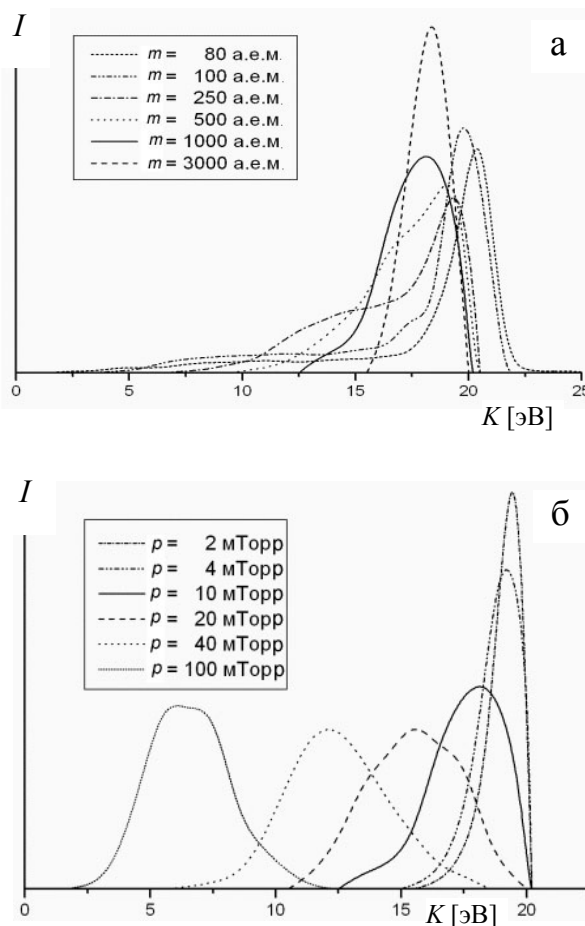


Рис. 5. Зависимость распределения ионов по энергии после экстракции от массы при давлении $p = 10$ мТорр (а) и от давления при массе $m = 1000$ а.е.м. (б) при вытягивании ионов напряжением 20 В из газонаполненного квадруполья с радиусом апертуры 2.5 мм, при массе молекул газа 29 а.е.м., частоте RF-поля 2.5 МГц и максимальном значении его потенциала на электродах 250 В

Табл. 2. Зависимость от массы ионов m параметров охлажденного пучка ионов. $U_{acc} = 20$ В, $r_0 = 2.5$ мм, масса молекул газа 29 а.е.м., $p = 10$ мТорр, $f = 2.5$ МГц, $V_{RF} = 250$ В. Максимальные радиус пучка r и угол отклонения ионов от оси θ рассчитывались по 95 % интенсивности ионного пучка

m , а.е.м.	q	r , мм	θ , градусы	Трансмиссия через апертуру с $r = 0.25$ мм, %	Фазовый объем пучка, π мм·мрад
80	0.781	0.46	20	47	160
100	0.625	0.42	15	65	110
250	0.250	0.34	10	78	59
500	0.125	0.32	7.3	84	41
1000	0.063	0.32	5.5	83	31
3000	0.021	0.36	4.7	77	30

Табл. 3. Зависимость от давления газа p параметров охлажденного пучка ионов, вытягиваемого напряжением 20 В из газонаполненного квадрупольа с радиусом апертуры 2.5 мм при массе молекул газа 29 а.е.м., массе ионов 1000 а.е.м., частоте RF-поля 2.5 МГц и максимальном значении его потенциала на электродах 250 В

p , мТорр	r , мм	θ , градусы	Трансмиссия (%) через апертуру с $r = 0.25$ мм	Фазовый объем пучка, π мм·мрад
2	0.24	3.9	96	16
4	0.25	4.1	94	18
10	0.32	5.5	83	31
20	0.34	6.3	80	37
40	0.37	8.1	74	52
100	0.43	11.8	63	89

достигается не при $q = 0.62$, как это имеет место внутри квадрупольа, а при существенно меньших значениях параметра q , что связано, вероятно, с радиальной раскачкой ионов малых масс в ослабленном RF-поле в области экстракции. Угловой разброс пучка для всех масс превышает приведенную выше оценку 3.6° (при 20 эВ ускорении и $5kT/2$ ионной энергии) и растет с уменьшением энергии. Как уже отмечалось, этот эффект обусловлен рассеянием ускоренных ионов на газе. Очевидно, что такой эффект наиболее выражен для ионов малых масс, изменение направления движения которых в результате единичного столкновения может быть особенно большим.

Следующая серия расчетов проведена, чтобы напрямую выделить влияние давления газа и эффектов рассеяния энергичных ионов на газе (табл. 3). Как видно из таблицы, при уменьшении давления газа угловой разброс пучка действительно стремится к величине, оцененной из соотношения поперечной и продольной энергий. То есть уширение энергораспределений и угловое рассеяние на газе минимизированы при давлении менее

4 мТорр. При высоком давлении газа угловой разброс дополнительно возрастает из-за сдвига энергораспределения ионов в сторону низких энергий, показанного на рис. 5, 6. Увеличение давления газа, как видно из табл. 3, также влечет за собой увеличение радиуса пучка в плоскости скиммера. Только при малом числе столкновений в области экстракции проявляется эффект фокусировки пучка ионов в электростатическом вытягивающем поле.

Такой эффект фокусировки становится наиболее выраженным при увеличении ускоряющего потенциала U_{acc} , как это видно из табл. 4. Отметим, что, хотя угловой разброс пучка ионов после экстракции также, очевидно, уменьшается по мере увеличения U_{acc} , поперечный к оси квадрупольа фазовый объем пучка падает при этом медленнее, чем по закону обратной пропорциональности величине $\sqrt{U_{acc}}$, как этого следовало бы ожидать из "статических" представлений. Как видно из последней колонки, квадрат эмиттанса (определяющий трансмиссию пучка) падает медленнее, чем $1/U_{acc}$.

Табл. 4. Зависимость от вытягивающего потенциала U_{acc} параметров охлажденного пучка ионов, вытягиваемого из газонаполненного квадруполя с радиусом апертуры 2.5 мм при массе молекул газа 29 а.е.м., давлении газа 10 мТорр, массе ионов 1000 а.е.м., частоте RF-поля 2.5 МГц и максимальном значении его потенциала на электродах 250 В

eU_{acc} , эВ	r , мм	θ , градусы	Трансмиссия через апертуру с $r = 0.25$ мм, %	Фазовый объ- ем пучка Φ , π мм·мрад	$\Phi^2 \times U_{acc}$, $(\pi \text{ мм·мрад})^2 \times$ $\times \text{эВ}$
5	0.4	8	66	56	15 600
10	0.37	6.7	75	43	18 500
20	0.33	5.5	83	32	20 500
50	0.26	4.5	93	20	20 000
100	0.23	4.4	97	18	32 400
200	0.2	4.2	98	15	44 500
500	0.19	4	99	13	84 000
1000	0.18	3.8	100	12	144 000

Следует отметить, что параметры экстрагируемого пучка весьма чувствительны к небольшим искажениям геометрии выходной области квадруполя. Например, из табл. 2–4 видно, что в случае идеальной геометрии уменьшение диаметра выходного отверстия скиммера до 0.5 мм (при толщине апертуры 1 мм) в большинстве расчетов (за исключением предельных случаев больших давлений, малых масс или низких вытягивающих потенциалов) приводит лишь к незначительному (порядка 20 %) падению интенсивности выхода пучка. Однако, даже малые искажения геометрии приводят к значительным ионным потерям. Расчеты ионной трансмиссии были проведены для трех видов возможных искажений геометрии — радиальном сдвиге: одного электрода квадруполя (с появлением гексапольной компоненты поля), двух противоположащих электродов (с появлением октупольной компоненты поля) или выходного отверстия скиммера. Оказывается, что даже в случае малых величин указанных отклонений (0.1 мм) интенсивность ионного пучка падает примерно в 3 раза. Предпочтительно увеличить диаметр апертуры до 1 мм.

3. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАХВАТА ИОНОВ В УСКОРИТЕЛЬ ОРТОГОНАЛЬНОГО ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Как показывают расчеты, форма скиммера мало влияет на фазовый объем пучка на выходе из газонаполненного квадруполя. В частности, попытка уменьшить RF-поле в области экстракции путем придания скиммеру конической формы и введения его в пространство между электродами квадруполя лишь незначительно (примерно на 10 %) уменьшает радиус пучка ионов в плоскости скиммера и отчасти уменьшает "хвосты" энергораспределения в сторону низких энергий из-за уменьшения длины краевого поля. Поэтому, как следует из результатов предыдущего раздела, для минимизации фазового объема экстрагированного пучка ионов в поперечном к оси квадруполя направлении следует выполнять три условия:

1) работать при максимально возможных значениях амплитуды RF-поля, что позволяет уменьшить радиус равновесного пучка ионов в квадруполе;

2) поддерживать в зоне экстракции по возможности малое давление газа для уменьшения углового разброса в экстрагированном пучке;

3) вытягивать ионы малым потенциалом $\sqrt{U_{acc}}$ с последующим (при необходимости) статическим доускорением ионов до нужной энергии для дополнительного уменьшения поперечного фазового объема выходящего из квадруполя пучка ионов.

Оценим эффективность указанных мер для улучшения захвата охлажденных ионов в ускоритель ортогонального времяпролетного масс-спектрометра.

Рассмотрим типичный интерфейс между непрерывным источником ионов и ускорителем ортогонального времяпролетного масс-спектрометра, состоящий из газонаполненного квадруполя и фокусирующей системы, как представлено на рис. 6. Будем считать, что газонаполненный квадруполь имеет длину, достаточную для термализации ионов при исследуемых давлениях. В соответствии с литературными данными разумная длина квадруполя порядка 20 см приводит к нижней границе по давлению порядка 8 мТорр [2], достаточному для ионной термализации.

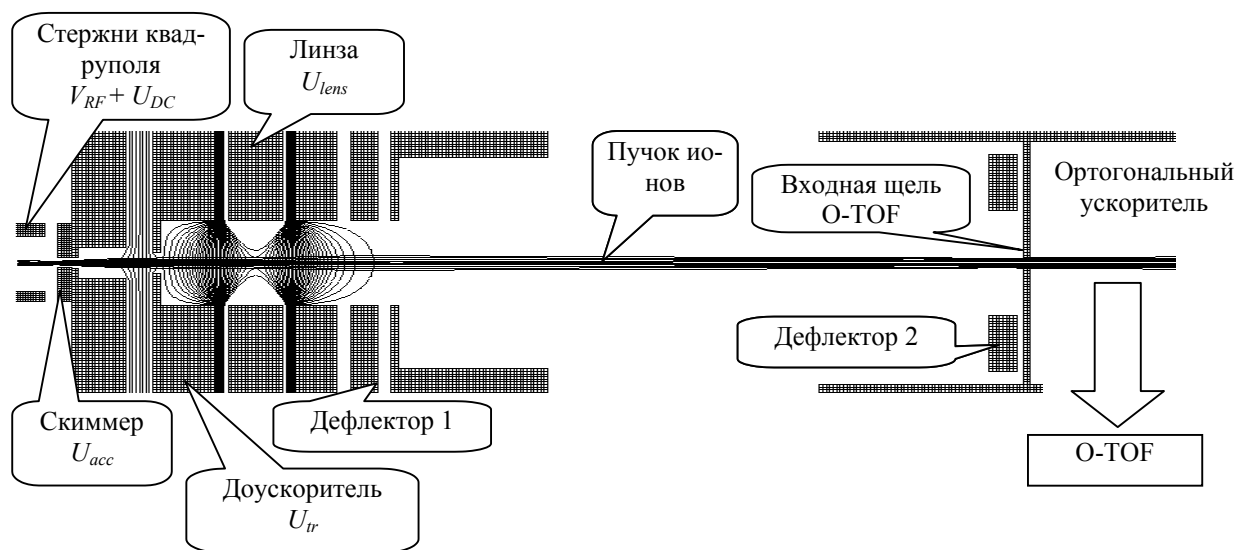


Рис. 6. Транспортирующий интерфейс между газонаполненным квадруполом и ускорителем ортогонального времяпролетного масс-анализатора. Показаны эквипотенциали поля фокусирующей системы в режиме доускорения и траектории пучка ионов

Табл. 5. Временной ΔT и энергетический ΔK разбросы (на полувысоте распределений) при ортогональном ускорении непрерывного пучка ионов в различных режимах работы интерфейса. Во всех режимах $U_{tr} = 0$

Режим	p , мТорр	V_{RF} , В	U_{DC} , В	U_{acc} , В	U_{lens} , В	ΔT , нс	ΔK , эВ
1	10	250	30	0	-100	2.5	200
2	4	250	30	20	-80	2	200
3	4	1000	30	20	-80	1	150

Наши эксперименты [10] показывают, что наложение газовой струи на входе квадрупольного поля повышает локальное давление на входе, приводит к термализации ионов на входе и позволяет снизить давление на выходе квадрупольного поля до 4 мТорр. В соответствии с расчетами данной статьи уменьшение выходного давления существенно снижает рассеяние ионов на выходе квадрупольного поля. Фокусирующая система может работать в двух режимах: а) без статического доускорения, когда вытягивающий потенциал U_{ext} равен транспортному потенциалу ортогонального ускорителя U_{tr} , а фокусировка ионного пучка осуществляется настройкой потенциала одиночной линзы U_{lens} ; и б) со статическим доускорением между скиммером квадрупольного поля и одиночной линзой, когда вытягива-

ющий потенциал U_{ext} не равен потенциалу U_{tr} , этот режим предоставляет более гибкие возможности для фокусировки пучка на входную щель ортогонального ускорителя.

В табл. 5 приведены расчетные значения временного (turn-around-time) ΔT и энергетического ΔK разбросов, возникающих при ортогональном ускорении непрерывного пучка ионов массы $m = 1000$ а.е.м., поступающего из интерфейса с энергией $e(U_{DC} - U_{tr}) = 30$ эВ, электростатическим полем с напряженностью $E = 200$ В/мм. Временной разброс обусловлен угловым размером пучка в ускорителе, а энергетический разброс — шириной этого пучка, т. е. качество работы масс-анализатора определяется фазовым объемом непрерывного пучка, формируемого ускорителем.

При расчетах предполагалось, что RF-поле в квадруполе имеет частоту 2.5 МГц; остальные данные режимов работы интерфейса приведены в таблице.

В первом режиме экстракция осуществляется без статического доускорения при типичном давлении 10 мТорр в квадруполе. По сравнению с этим режимом, понижение давления до 4 мТорр и организация экстракции с более низкой энергией (10 эВ) и последующим доускорением до транспортной энергии 30 эВ позволяет уменьшить временной разброс после ортогонального ускорения примерно на 20 %. Наиболее сильный эффект, как видно из таблицы, способно дать сжатие радиуса ионного пучка в квадруполе с помощью увеличения эффективного потенциала (увеличением амплитуды V_{RF} , если это возможно без потери устойчивости ионов в квадруполе, или одновременным увеличением этой амплитуды и частоты RF-поля). Заметим, что эксперименты работы [10] не подтверждают столь значительного улучшения в последнем случае. Вероятно, модель не учитывает какой либо определяющий фактор, например влияние объемного заряда на параметры экстрагированного пучка.

Отметим, что представленные в табл. 5 значения временного разброса ΔT примерно вдвое меньше, чем полуширины временных пиков, зарегистрированные на детекторе в экспериментах с ортогональным времяпролетным масс-спектрометром [10]. Такое различие может быть обусловлено рядом эффектов, не учитывавшихся в расчетах: влиянием пространственного заряда, рассеянием ионов низких энергий в результате зарядки поверхностей электродов интерфейса, вкладом энергоразброса ионов, а также погрешностями системы регистрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в работе результаты расчетов показывают, что равновесное распределение кинетической энергии ионов в радиочастотном поле транспортного квадруполя термализуется в газовых столкновениях и приближается к распределению кинетической энергии молекул окружающего газа. Однако эффект дополнительного разогрева радиочастотным полем возникает при столкновении в неблагоприятной фазе RF-поля. В результате ионное распределение по энергии несколько шире, чем распределение энергии молекул охлаждающего газа. Средняя энергия в радиальном направлении составляет $3kT/4$ в отличие от термической энергии $kT/2$. Распределение по скоростям является анизотропным, поскольку радиочастотное поле не возмущает аксиальную энергию ионов (по направлению оси квадруполя). Распределение энергии зависит от массы иона. Разогрев возраста-

ет, если масса иона близка к массе отсечки или к массе молекул газа. Пространственное распределение ионов действительно может моделироваться как распределение ионов с указанными выше энергиями в поле эффективного потенциала. При этом предел удержания ионов в газонаполненном квадрупole в области высоких масс определяется массовой зависимостью эффективного потенциала, а в области низких масс — отсечкой по условию стабильности движения; соответственно увеличение частоты поля ведет к расширению массового диапазона удерживаемых ионов.

Несмотря на отсутствие аксиальной симметрии системы электродов, охлажденный пучок остается практически изотропным по радиальному направлению как внутри квадруполя, так и после вытягивания из него. При вытягивании наблюдается существенное увеличение фазового объема пучка ионов в основном за счет рассеяния ускоренных ионов на молекулах газа в краевом поле квадруполя, и в меньшей степени из-за размывания пучка в краевом радиочастотном поле. Эффект рассеяния растет с увеличением давления газа и величины ускоряющего потенциала. Поэтому предпочтительно вытягивать ионы из квадруполя при низких давлениях слабым ускоряющим полем с доускорением при необходимости в вакуумной области. Разумный компромисс по давлению достигим при создании повышенного газового давления на входе квадруполя и поддержании остаточного давления около 4 мТорр. В пределе малых давлений и низких вытягивающих напряжений радиальная энергия экстрагированного пучка приближается к энергии поперечного движения ионов внутри квадруполя.

Уменьшение фазового объема пучка экстрагированных из квадруполя ионов, необходимое для увеличения разрешения и чувствительности ортогональных времяпролетных масс-спектрометров, помимо вышеуказанных мер может достигаться подбором оптимальной для данного диапазона масс ионов амплитуды RF-поля или оптимального соотношения этой амплитуды и частоты поля (т. е. оптимального значения параметра q). Значение q , соответствующее минимальному размеру кроссовера вытянутого из квадруполя пучка, меньше, чем значение, соответствующее минимальному радиусу пучка охлажденных ионов данной массы внутри квадруполя.

Приложение. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В работе принята комбинированная модель ион-молекулярного взаимодействия. В модели учитывается, что при больших энергиях столкновение определяется отталкивательной ветвью по-

тенциала взаимодействия, а при малых энергиях — поляризационным притяжением, описываемым потенциалом $V(r) = -\alpha e^2 / 2r^4$, где α — поляризуемость нейтрального атома или молекулы, e — заряд иона. Для отталкивательной ветви удовлетворительным приближением является модель "жесткой сферы", в которой сечение столкновения равно постоянной величине σ_s . В этом случае характеристикой процесса, не зависящей от относительной скорости сталкивающихся частиц, является средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda} = 1/(n\sigma_s)$ (n — концентрация молекул газа). Для поляризационного взаимодействия в качестве выражения для сечения столкновения берется формула Ланжевена для поляризационного захвата [13]

$$\sigma_p = \frac{2\pi e}{v} \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}, \quad (\text{П1})$$

где $\mu = mM/(m+M)$ — приведенная масса сталкивающихся частиц, v — скорость относительно движения. В этом случае определенной характеристикой процесса, не зависящей от относительной скорости сталкивающихся частиц, является средняя частота столкновений $\bar{v} = n\sigma_p v$. Выбор одного из двух сценариев при розыгрыше столкновения производится в зависимости от того, какое из двух значений сечения столкновения, σ_s или σ_p , больше.

Если для оценки сечения столкновения при поляризационном захвате достаточно знать массы иона и молекулы газа, а также поляризуемость этой молекулы (например, для молекулы N_2 поляризуемость равна $\alpha = 1.76 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$), то систематические сводки данных по сечениям столкновений больших молекул в литературе отсутствуют. Для оценки σ_s молекулу можно представить в виде сферической капли с плотностью соответствующего вещества. Например, для протонированных кластеров воды $H^+(H_2O)_K$, состоящих из K молекул воды, радиус такой капли $R = 1.9 \cdot 10^{-8} K^{1/3} \text{ см}$, а соответствующее сечение $\sigma_s = 11 \cdot 10^{-16} K^{2/3} \text{ см}^2$. Кластер, содержащий 55 молекул воды ($m = 991 \text{ а.е.м.}$), имеет сечение $\sigma_s = 160 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. При его столкновении с молекулой N_2 сечение поляризационного захвата $\sigma_p = 0.585 \cdot 10^{-9} / v \text{ см}^2$, рассчитанное по формуле (П1), будет меньше сечения σ_s при кинетической энергии иона, превышающей 0.69 эВ.

В нашей модели мы приняли следующую зави-

симость сечения столкновения "твердых сфер" от массы:

$$\sigma_s = \sigma_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{2/3}, \quad (\text{П2})$$

где $\sigma_0 = 200 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ — сечение столкновения при $m = m_0 = 1000 \text{ а.е.м.}$ Значения сечений, получаемые по формуле (П2) для различных больших масс ионов, примерно соответствуют приведенным в работе [14].

Практическая реализация модели заключается в том, что на каждом малом отрезке траектории длины ΔS , соответствующей временному шагу Δt интегрирования уравнений движения, разыгрывается столкновение с вероятностью, равной максимуму из двух величин: $\Delta S / \bar{\lambda} = \Delta S n \sigma_s$ (модель "твердых сфер", доминирует при больших скоростях ионов) и $\Delta t \bar{v} = \Delta t n \sigma_p v$ (модель поляризационного рассеяния, справедлива при малых энергиях ионов). Для сглаживания перехода между указанными двумя предельными случаями при вычислениях рассчитывалась величина "минимальной эффективной скорости" $\tilde{v} = \bar{\lambda} / \bar{\tau}$, и вероятность столкновения определялась как отношение $\Delta t / \tilde{\tau}$, где $\tilde{\tau} = \bar{\lambda} / (v_i + \tilde{v})$. Очевидно, что указанные выше два предельных случая выполняются при $v_i \gg \tilde{v}$ и $v_i \ll \tilde{v}$ соответственно.

При положительном исходе скорость v_i' иона массы m после упругого столкновения с молекулой массы M определяется из соотношения

$$v_i' = \frac{M}{m+M} v k + \frac{m}{m+M} v_i + \frac{M}{m+M} v_M. \quad (\text{П3})$$

Здесь $v = v_i - v_M$ — скорость относительного движения, $v_{i,M}$ — скорости до столкновения соответственно иона и молекулы, k — единичный вектор рассеяния. Его компоненты

$$k_{x'} = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad k_{y'} = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad k_{z'} = \cos \vartheta$$

определяются полярным ϑ и азимутальным φ углами. Для изотропного рассеяния эти углы моделируются в любой удобной системе координат: угол рассеяния φ распределен равномерно на промежутке $[0, 2\pi)$, угол ϑ распределен на промежутке $[0, \pi]$ с плотностью вероятности $p(\vartheta) = (1/2) \sin \vartheta$.

Компоненты скорости, вычисленные по формуле (П3), принимаются в качестве начальных данных для интегрирования уравнений движения на следующем временном шаге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dehmelt H.G.* // *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* 1967. N 3. P. 53–78.
2. *Douglas D.J., French J.B.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992. N 3. P. 398–410.
3. *Xu H.J., Wada M., Tanaka J., Kawakami H., Katayama I.* // *Nucl. Instrum. Meth.* 1993. V. A333. P. 274–294.
4. *Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G.* // *Nucl. Instrum. Meth.* 1997. V. B124. P. 112–119.
5. *Tolmachev A.V., Udseth H.R., Smith R.D.* // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. V. 222. P. 155–174.
6. *Lock C.M., Dyer E.W.* // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 1999. V. 13. P. 422–428.
7. *Nappi M., Weil C., Cleven C.D., Horn L.A., Wollnik H., Cooks R.G.* // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1997. V. 161. P. 77–85.
8. *Kellerbauer A., Kim T., Moore R.B., Varfalvy P.* // *Nucl. Instrum. Meth.* 2001. V. A469. P. 276–285.
9. *Gronert S.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1998. N 9. P. 845–888.
10. *Muradymov M.Z., Hasin Y.I., Krasnov N.V., Yavor M.I., Verentchikov A.N.* // *Adv. Mass Spectrom.* 2004. V. 16. CD-ROM Supplement, P. 677.
11. *Dahl D.A.* SIMION 3D, v. 7.0, User's Manual. Idaho Nat. Eng. Envir. Lab., Idaho Falls, 2000.
12. *Миллер М.А.* // *Изв. ВУЗов, Радиофизика.* 1958. № 1. С. 111–119.
13. *Мак-Даниель И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
14. *Covey T., Douglas D.J.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1993. N 4. P. 616–625.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 21.03.2005.

PARAMETER CALCULATIONS FOR THE ION BEAM EMITTED FROM A GAS-FILLED RADIO-FREQUENCY QUADRUPOLE

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

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper presents a theoretical study of ion transport in a gas-filled RF quadrupole. The equilibrium energy and space distributions of ions cooled in the transport quadrupole are calculated using the program taking into account effects of elastic ion-molecular collisions. The dependence of these distributions on ion mass and quadrupole parameters is investigated both inside the quadrupole and after ion extraction into vacuum. It is shown that the RF field leads to ion cooling, and the phase volume of the ion beam after extraction exceeds the value predicted from equilibrium ion distribution parameters inside the quadrupole. The approaches to optimization of ion transport from the source to the accelerator of the orthogonal time-of-flight mass analyzer are considered.