

УДК 621.384.82

© Е. В. Мамонтов, Д. В. Кирюшин, В. В. Журавлев, Е. Ю. Грачев

ИОННАЯ ЛОВУШКА С СУПЕРПОЗИЦИЕЙ ЛИНЕЙНЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ И ОДНОРОДНЫХ СТАТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

На основе ионно-оптических систем с плоскими дискретными электродами разработана ионная ловушка *monotrap* с суперпозицией линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей с монополярным пространством удержания ионов. С использованием концепции псевдопотенциала исследованы траектории движения во время ввода и удержания ионов. Показано, что свойства *monotrap* позволяют использовать ее в качестве измерительной ячейки масс-спектрометров с преобразованием Фурье.

Кл. сл.: ионно-оптическая система, дискретные электроды, суперпозиция электрических полей, монополярная ионная ловушка

ВВЕДЕНИЕ

Ионные ловушки, в которых реализуется механизм удержания заряженных частиц в статических или динамических электрических и магнитных полях, являются эффективным инструментом масс-сепарации и транспортировки заряженных частиц [1–3]. Ионные ловушки со статическими электрическими полями (ловушка Кингдона) [4–7] и скрещенными статическими электрическими и магнитными полями (ловушка Пеннинга) [8–9] используются в качестве измерительных ячеек в масс-спектрометрах (МС) высокого разрешения с преобразованием Фурье. В [10] разработан общий подход к синтезу электростатических ионных ловушек для пространственной фокусировки и времяпролетного масс-разделения заряженных частиц. Радиочастотные ионные ловушки в МС с разрешением до нескольких тысяч выполняют функции масс-анализаторов, ячеек фрагментации и транспортировки заряженных частиц [1, 2]. Использование радиочастотных ионных ловушек в качестве измерительных ячеек МС с преобразованием Фурье ограничено сложностями выделения наведенных токов малого уровня на фоне интенсивных наводок от ВЧ-полей анализаторов [11]. Ослабление уровня ВЧ-наводок на детектирующих электродах на 3–4 порядка при сохранении высокой линейности квадрупольных полей позволит рассматривать радиочастотные ионные ловушки как альтернативу статическим ловушкам для их использования в качестве измерительных ячеек в МС с преобразованием Фурье. Такая задача может быть решена с помощью ионно-оптических систем (ИОС) с плоскими дискретными

электродами, позволяющими образовывать суперпозиции электрических полей с различными пространственно-временными распределениями потенциала [12–16].

ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ В СУПЕРПОЗИЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ВЧ И ОДНОРОДНЫХ СТАТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Рассмотрим ИОС с двумя плоскими дискретными электродами (рис. 1). К i -м элементам дискретных электродов 1 и 2, где $i = \pm(0, 1, 2, \dots, n)$, приложены комбинации постоянных и переменных напряжений

$$U_{1i}(t) = U_0 - u_i(t), \quad U_{2i}(t) = -U_0 + u_i(t), \quad (1)$$

где $u_i(t) = \Delta V \cdot i \cdot \cos(\omega t + \varphi)$, $\Delta V = V/n$, V , ω , φ — амплитуда, частота и фаза ВЧ-напряжений. При этом в рабочей области ИОС $|x| < x_a$, $|y| < y_a$, где x_a и y_a — параметры ИОС, образуется суперпозиция двумерного линейного ВЧ и однородного статического полей с распределением потенциала

$$\varphi(x, y, t) = \frac{2V \cdot \cos(\omega t + \varphi)}{r_0^2} xy + U_0 \frac{x}{x_a}, \quad (2)$$

где $r_0 = \sqrt{2x_a y_a}$ — геометрический параметр ИОС. Движение ионов в плоскости XOY в этом случае описывается системой уравнений

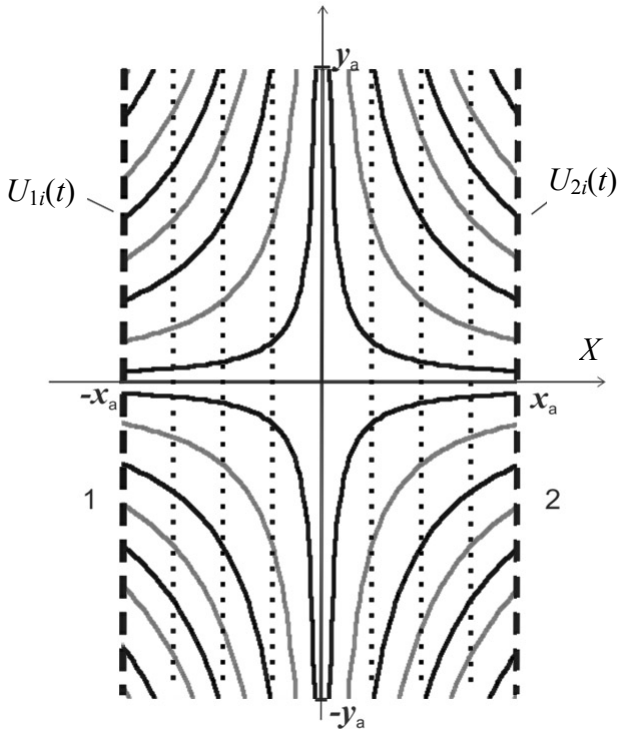


Рис. 1. Ионно-оптическая система с плоскими дискретными электродами 1 и 2 (пунктирные линии) для образования суперпозиции линейного ВЧ (сплошные линии) и однородного статического (точечные линии) электрических полей

$$\begin{cases} \frac{d^2 x}{dt^2} - 2q [\cos(\omega t + \varphi)] y + p_x = 0, \\ \frac{d^2 y}{dt^2} - 2q [\cos(\omega t + \varphi)] x = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где $q = 4eV / r_0^2 \omega^2 m$, $p_x = eU_0 / mx_a$, m и e — масса и заряд ионов. При $p_x = 0$ и $q \ll 1$ решения системы уравнений (3) с некоторыми приближениями можно представить в виде гармонических функций [14]:

$$\begin{aligned} x(t) &\cong x_0 \cos(\Omega t) + \frac{v_{0x}}{\Omega} \sin(\Omega t), \\ y(t) &\cong y_0 \cos(\Omega t) + \frac{v_{0y}}{\Omega} \sin(\Omega t), \end{aligned} \quad (4)$$

где x_0, y_0, v_{0x}, v_{0y} — начальные координаты и скорости ионов, $\Omega = \sqrt{2eV} / r_0^2 \omega m$ — секулярная частота. В этом случае траектории движения ионов в плоскости XOY будут близки к эллипсам с центрами в начале координат.

Для нахождения приближенных решений уравнений (3) при $p_x = 0$, учитывающих только секу-

лярные составляющие колебаний ионов, линейное ВЧ электрическое поле заменим эквивалентным статическим полем с распределением псевдопотенциала

$$\varphi_n(x, y) = \frac{U_n}{r_0^2} (x^2 + y^2), \quad (5)$$

где псевдопотенциал линейного ВЧ электрического поля рассчитывается по формуле [1, 2]

$$U_n = \frac{eV_m^2}{r_0^2 \omega^2 m} = \frac{qV_m}{4}. \quad (6)$$

В этом случае суперпозицию двумерного линейного ВЧ и однородного статического электрических полей можно рассматривать как статическое поле с распределением потенциала

$$\varphi_c(x, y) = \frac{U_n}{r_0^2} (x^2 + y^2) + U_0 \frac{x}{x_a}. \quad (7)$$

Движение ионов по осям X и Y в статическом поле с распределением потенциала (7) описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} - \frac{2eU_n}{r_0^2 m} x + \frac{e}{m} \frac{U_0}{x_a} &= 0, \\ \frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{2eU_n}{r_0^2 m} y &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Решения уравнений (8) имеют вид

$$\begin{aligned} x(t) &\cong (x_0 - x_c) \cos(\Omega t) + \frac{v_{0x}}{\Omega} \sin(\Omega t) + x_c, \\ y(t) &\cong y_0 \cos(\Omega t) + \frac{v_{0y}}{\Omega} \sin(\Omega t), \end{aligned} \quad (9)$$

где $x_c = r_0^2 U_0 / x_a U_n$. Выражения (9) являются уравнениями эллипсов в параметрическом виде с координатами центров $(x_c, 0)$. Из сравнения (9) и (4) следует, что действие однородного статического поля на движение ионов в суперпозиции с линейным ВЧ-полем состоит в смещении центров эллиптических траекторий в направлении действия статического поля. Величина сдвига x_c зависит от параметров статического и ВЧ полей и массы ионов

$$x_c = \frac{r_0^4 \omega^2 U_0}{2ex_a V_m^2} m. \quad (10)$$

Точные решения уравнений (3), кроме составляющих с секулярной частотой Ω , содержат ВЧ-гармоники с частотами $\omega = k\Omega$, где $k = 1, 2, 3, \dots$ [14].

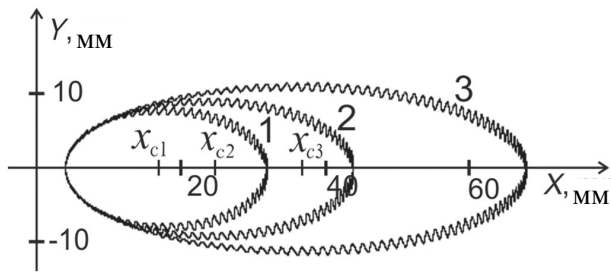


Рис. 2. Траектории движения ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического электрических полей с параметрами $r_0 = 60$ мм, $V = 1$ кВ, $f = 1$ МГц, $U_0 = 6$ В.
1, 2, 3 — $m = 60, 91, 136$ а.е.м.

Так как амплитуды ВЧ-гармоник пропорциональны $q^k / 4^{(2k-1)}$, точность выражений (9) возрастает с уменьшением параметра q . При $q < 0.1$ амплитуды высших гармоник не превышают уровня 0.025 амплитуды секулярной гармоники. Результаты компьютерного моделирования траекторий движения ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического электрических полей приведены на рис. 2.

Выражения (9) можно представить в виде

$$\begin{aligned} x(t) &= X_m \cos(\Omega t + \varphi_x) + x_c, \\ y(t) &= Y_m \cos(\Omega t + \varphi_y), \end{aligned} \quad (11)$$

где

$X_m = \sqrt{(x_0 - x_c)^2 + (v_{0x} / \Omega)^2}$, $Y_m = \sqrt{y_0^2 + (v_{0y} / \Omega)^2}$, $\varphi_x = \arctg[(x_0 - x_c)\Omega / v_{0x}]$, $\varphi_y = \arctg[y_0\Omega / v_{0y}]$ — амплитуды и фазы секулярных колебаний ионов по осям X и Y . Из (11) следует, что изменением параметра U_0 / x_a статического поля можно изменять положение x_c и амплитуду X_m периодических колебаний ионов на плоскости XOY при неизменной их частоте Ω . Это свойство колебаний ионов в суперпозиции линейных ВЧ и однородных электрических полей можно использовать для разработки новых методов энерго- и масс-сепарации, транспортировки и фокусировки заряженных частиц.

Для практического использования представляют интерес ионные ловушки с близкими к гармоническим колебаниями ионов в полупространстве $x > 0$. Из (11) следует, что режим монополярных по оси X колебаний ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического электрических полей реализуется в случае

$$x_c > \frac{x_0}{2} + \frac{V_{0x}^2}{2x_0\Omega^2}. \quad (12)$$

После подстановки в (12) выражений для x_c и Ω получаем условие монополярности колебаний

$$U_0 > \frac{qV}{8} \frac{x_0^2}{r_0^2} + \frac{2W_{0x}}{e}, \quad (13)$$

где W_{0x} — начальная энергия ионов в направлении оси X .

МОНОПОЛЯРНАЯ ИОННАЯ ЛОВУШКА-MONOTRAP С СУПЕРПОЗИЦИЕЙ ЛИНЕЙНОГО ВЧ И ОДНОРОДНОГО СТАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Режим монополярных по оси X колебаний реализуется в ИОС, изображенной на рис. 3.

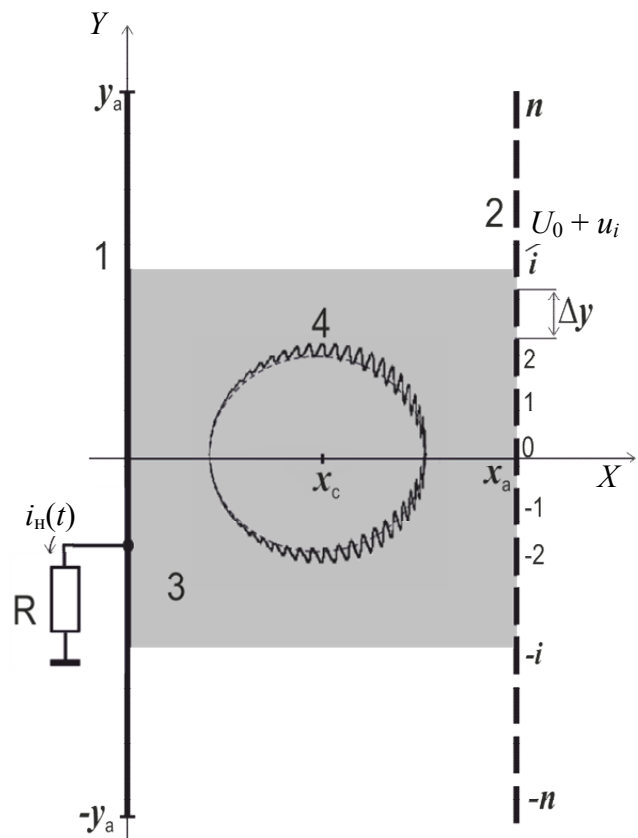


Рис. 3. Ионно – оптическая система с суперпозицией линейного ВЧ и однородного по оси X статического электрических полей с периодическими в полупространстве $x > 0$ колебаниями ионов.

1 — сплошной заземленный по ВЧ электрод; 2 — дискретный электрод; 3 — рабочая область анализатора

Система состоит из двух в плоскостях $x=0$ и $x=x_a$ электродов: 1 — сплошного и 2 — дискретного с размерами по осям Y и Z $2y_a$, $2z_a \gg x_a$. Электрод 1 заземлен, а к дискретным элементам электрода 2 приложены постоянное U_0 и переменные $u_i = \Delta V \cdot i \cdot \cos(\omega t)$ напряжения. При шаге дискретизации $\Delta y < 0.1y_a$ относительные отклонения распределений ВЧ и статического потенциалов от идеального (2) в рабочей области $0 \leq x \leq x_a - \Delta y$, $|y| \leq y_a - x_a$ не превышают уровня 10^{-4} .

Используя условие монополярности колебаний (13) для границ диапазона масс ионов, удерживаемых по осям X и Y в ИОС на рис. 3, получаем

$$m_{\max} = \frac{x_a^2 e V^2}{r_0^4 \omega^2 U_0}, \quad m_{\min} = \frac{W_{0x}}{e U_0} m_{\max}. \quad (14)$$

Выбором геометрических и электрических параметров ИОС диапазон удерживаемых масс может устанавливаться в пределах $m_{\max} / m_{\min} = 2 \div 10$ и изменением параметров V и ω ВЧ-напряжения перестраиваться в широких пределах.

В ИОС на рис. 3 поле вдоль оси Z отсутствует, и движение ионов в этом направлении определяется их начальными энергиями W_{0z} . Если ИОС дополнить двумя электродами в плоскости $z=0$ и $z=z_a$ с задерживающим потенциалом $U_z > W_{0z} [\text{eV}]$, колебания ионов с массами $m_{\max} > m > m_{\min}$ будут ограниченными по всем координатам: $0 \leq x \leq x_a$, $|y| < y_a$, $0 < z < z_a$. По оси X координаты ионов всегда положительные, поэтому ИОС с комбинацией линейного ВЧ и однородного статического электрических полей в полупространстве $x > 0$ можно рассматривать как монополярную ионную ловушку — *monotrap*. Комбинирование ВЧ и статических электрических полей в *monotrap* может быть использовано как для усовершенствования аналитических и коммерческих характеристик, так и разработки новых, более эффективных систем масс-разделения, удержания и транспортировки ионов.

Рассмотрим возможность использования *monotrap* в качестве измерительной ячейки МС с преобразованием Фурье. Конструкция ИОС *monotrap* позволяет оптимальным образом совместить процессы детектирования наведенных токов и подавления наводок от ВЧ-полей анализатора. Так как колебания ионов по оси X с секулярными частотами Ω происходят между параллельными электродами ИОС *monotrap*, наведенные на них токи будут изменяться по гармоническому закону

$$i_n(t) = I_m \cdot \sin(\Omega t), \quad (15)$$

где $I_m = Ne\Omega X_m / x_a$, N — число ионов. Гармонический характер изменения во времени наведенных токов на электродах *monotrap* является условием отсутствия комбинационных составляющих в получаемых с помощью преобразования Фурье масс-спектрах. Высшие гармоники колебаний ионов с частотами $\left(k \pm \frac{\beta}{2}\right)\omega \gg \Omega$ и малыми при $\beta \ll 1$ амплитудами $X_{mk} \ll X_m$ практически не ограничивают диапазон масс измеряемых спектров.

Другое полезное свойство *monotrap* состоит в возможности подавления при детектировании наведенных токов фона от ВЧ-поля, т. к. две симметричные половины дискретного электрода 2 с противофазными ВЧ-потенциалами $u_i = -u_{-i}$ создают на детектирующем электроде 1 две одинаковые по величине, но противоположные по знаку ВЧ-наводки. Симметрированием электродной системы *monotrap* и ее ВЧ-питания, а также использованием режекторных фильтров можно добиться высокой степени подавления фоновых ВЧ-сигнала.

Monotrap также позволяет эффективно организовать процессы ввода и захвата анализируемых ионов. ИОС и временные диаграммы на электродах *monotrap* во время ввода и захвата ионов показаны на рис. 4. Ввод ионов осуществляется через щель 4 в детектирующем электроде 2. Анализируемые ионы могут быть образованы между детектирующими 2 и ускоряющим 3 электродами или введены в пространство между ними с помощью системы транспортировки от внешнего источника. Под действием импульсного напряжения u_3 ионы ускоряются в направлении оси X и через щель 4 в электроде 2 поступают в рабочую область *monotrap*. Для перевода ионов с начальными параметрами $x_0 = 0$, $v_{0x} > 0$ в режим периодических по осям X и Y колебаний напряжение на электроде во время ввода изменяется по экспоненциальному закону

$$u_2 = U_0 \left[1 - e^{-(t-t_0)/\tau} \right]. \quad (16)$$

При использовании псевдопотенциальной модели ВЧ квадрупольного поля движение ионов с момента ввода t_0 описывается уравнением

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{-e}{m} \left[\frac{2U_n}{r_0^2} x + \frac{U_0}{x_a} \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \right) \right], \quad (17)$$

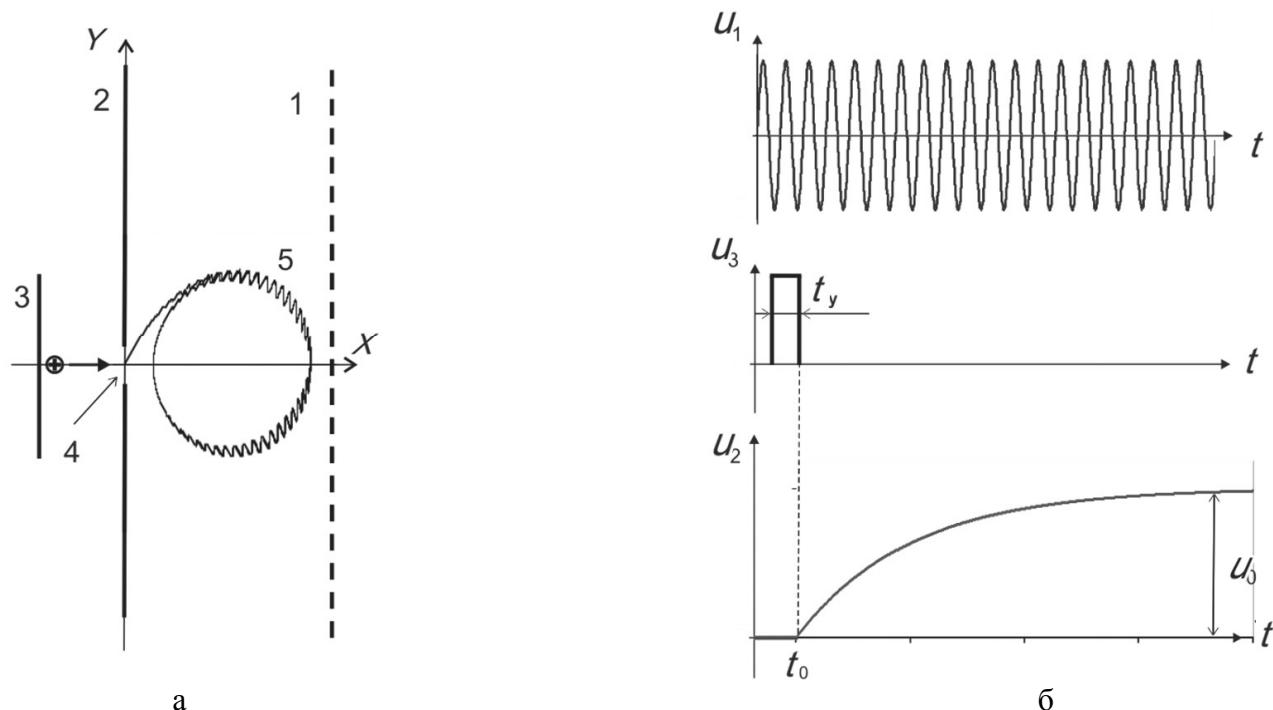


Рис. 4. Схема ИОС (а) и временные диаграммы во время ввода и захвата ионов (б) в *monotrap*.

1, 2, 3 — дискретный, сплошной и ускоряющий электроды с напряжениями u_1 , u_2 , u_3 ; 4 — щель для ввода ионов; 5 — траектория ионов

решение которого имеет вид

$$x(t) = \frac{x_c}{1 + \Omega^2 \tau^2} \cos(\Omega t) + \left(\frac{v_{0x}}{\Omega} - \frac{x_c \Omega \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \right) \sin(\Omega t) + x_c \left(1 - \frac{\Omega^2 \tau^2}{1 + \Omega^2 \tau^2} e^{-\frac{t}{\tau}} \right). \quad (18)$$

Параметры τ и U_0 экспоненциального напряжения определяют граничные значения параметра Матье $q_{\max}$, $q_{\min}$ и соответственно границы массового диапазона $m_{\min}$, $m_{\max}$ анализатора. По результатам численного моделирования для практически реализуемых параметров *monotrap* установлено, что минимальная граница параметра Матье определяется соотношением $q_{\min} = 10 / \tau \omega$, а диапазон его изменения составляет $q_{\max} / q_{\min} = 5 \div 6$. Таким образом, изменением параметров τ , U_0 однородного поля и V , ω квадрупольного поля диапазон масс *monotrap* может изменяться в широких пределах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные свойства ионной ловушки с суперпозицией линейных радиочастотных и однородных статических электрических полей в сочетании с новой технологией образования таких полей системами плоских дискретных электродов позволяют использовать *monotrap* в качестве анализатора в масс-спектрометрах с преобразованием Фурье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dawson P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*. Amsterdam: Elsevier. 1976. 349 p.
2. Yavor M. *Advances in Imaging and Electron Physics*. Amsterdam: Elsevier. 2010. 381 p.
3. Cooks R.G., Mueller Th. // *Mass Spectrometry*. 2013. V. 2. P. 1–10.
4. Kingdon K.H. // *Phys. Rev.* 1923. V. 21. P. 408–418.
5. Галь Л.Н., Голиков Ю.К., Александров М.Л., Печалина Е.Э., Холин Н.А. *Времяпролетный масс-спектрометр*. Патент SU 1247973. 1986.
6. Knight R.D. // *Applied Physic Letter*. 1981. V. 38. P. 221–222.
7. Makarov A. // *Analytical Chemistry*. 2000. V. 72.

- P. 1156–1162.
8. Marshall A.G., Guan S. // *Rapid Communications Mass Spectrometry*. 1996. V. 10. P. 1819–1823.
 9. Bogdanov B., Smith R.D. // *Mass Spectrometry Rev.* 2005. V. 24, N 2. P. 168–200.
 10. Голиков Ю.К., Краснова Н.К., Соловьев К.В., Никитина Д.В. // *Прикладная физика*. 2006. № 5. С. 50–56.
 11. Aliman M., Glasmachers A. // *Journal of American Society for Mass Spectrometry*. 1999. V. 24, N 2. P. 1000–1007.
 12. Гуров В.С., Мамонтов Е.В., Дягилев А.А. // *Масс-спектрометрия*. 2007. Т. 4, № 2. С. 139–142.
 13. Мамонтов Е.В., Дягилев А.А., Грачев Е.Ю. // *Вестник РГРТУ*. 2010. Вып. 32, № 2. С. 84–88.
 14. Гуров В.С., Мамонтов Е.В., Дубков М.В., Дягилев А.А. // *Радиотехника*. 2012. № 3. С. 75–80.
 15. Мамонтов Е.В., Грачев Е.Ю., Дягилев А.А., Журавлев В.В. // *Вестник РГРТУ*. 2013. Вып. 44, № 2. С. 96–101.
 16. Мамонтов Е.В. Патент РФ № 2497226. 2013.

Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань.

Контакты: Журавлев Владимир Владимирович,
vladimir.rgrtu@mail.ru

Материал поступил в редакцию 14.01.2014

ION TRAP WITH A SUPERPOSITION OF LINEAR HIGH FREQUENCY AND HOMOGENEOUS STATIC ELECTRIC FIELDS

E. V. Mamontov, D. V. Kiriushin, V. V. Zhuravlev, E. Yu. Grachev

Ryazan State Radio Engineering University, RF

Ion monotrapp with superposition linear high frequency and static homogeneous electric fields have been designed. The ion optical system includes planar discrete electrodes. For study ion optical properties of the monotrapp the concept of pseudo potential and ion trajectory simulation have been applied. The several properties of ion motion allow use monotrapp as a measuring cell of the Fourier transform mass spectrometer.

Keywords: ion optics system, discrete electrodes, superposition of electric fields, monopolar ion trap

REFERENCES

1. Dawson P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*. Amsterdam: Elsevier. 1976. 349 p.
2. Yavor M. *Advances in Imaging and Electron Physics*. Amsterdam: Elsevier. 2010. 381 p.
3. Cooks R.G., Mueller Th. // *Mass Spectrometry*. 2013. V. 2. P. 1–10.
4. Kingdon K.H. // *Phys. Rev.* 1923. V. 21. P. 408–418.
5. Gal L.N., Golikov Yu.K., Aleksandrov M.L., Pechalina Ye.E., Kholin N.A. *Vremyaproletnyy mass-spektrometr*. Patent SU 1247973. 1986. (in Russian).
6. Knight R.D. // *Applied Physic Letter*. 1981. V. 38. P. 221–222.
7. Makarov A. // *Analytical Chemistry*. 2000. V. 72. P. 1156–1162.
8. Marshall A.G., Guan S. // *Rapid Communications Mass Spectrometry*. 1996. V. 10. P. 1819–1823.
9. Bogdanov B., Smith R.D. // *Mass Spectrometry Rev.* 2005. V. 24, N 2. P. 168–200.
10. Golikov Yu.K., Krasnova N.K., Solovyev K.V., Nikitina D.V. // *Prikladnaya fizika*. 2006. № 5. S. 50–56. (in Russian).
11. Aliman M., Glasmachers A. // *Journal of American Society for Mass Spectrometry*. 1999. V. 24, N 2. P. 1000–1007.
12. Gurov V.S., Mamontov Ye.V., Dyagilev A.A. // *Mass-spektrometriya*. 2007. T. 4, № 2. S. 139–142. (in Russian).
13. Mamontov Ye.V., Dyagilev A.A., Grachev Ye.Yu. // *Vestnik RGRTU*. 2010. Vyp. 32, № 2. S. 84–88. (in Russian).
14. Gurov V.S., Mamontov Ye.V., Dubkov M.V., Dyagilev A.A. // *Radiotekhnika*. 2012. № 3. S. 75–80. (in Russian).
15. Mamontov Ye.V., Grachev Ye.Yu., Dyagilev A.A., Zhuravlev V.V. // *Vestnik RGRTU*. 2013. Vyp. 44, № 2. S. 96–101. (in Russian).
16. Mamontov Ye.V. Patent RF № 2497226. 2013.