
РАБОТЫ ШКОЛЫ ПРОФ. Ю.К. ГОЛИКОВА:
РАБОТЫ С НЕПОСРЕДСТВЕННЫМ УЧАСТИЕМ Ю.К. ГОЛИКОВА

УДК 537.63:537.29

© Ю. К. Голиков, Н. К. Краснова, К. В. Соловьёв, В. А. Елохин, В. И. Николаев

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ЛИНЗ НА РАБОТУ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

В статье исследуется вопрос о влиянии однородного магнитного поля на разрешающую способность квадрупольного масс-спектрометра. Фрагмент магнитного поля в виде короткой магнитной линзы размещается в разных точках канала масс-фильтра. Анализируются ситуации продольного и поперечного магнитного поля.

Кл. сл.: квадрупольный масс-спектрометр, магнитная линза, поперечное магнитное поле, продольное магнитное поле, масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

Первое упоминание о квадрупольном масс-спектрометре появилось в далеком 1953 г. [1]. Теория квадруполя, разработанная В. Паулем, вошла в классические учебники по масс-спектрометрии [2]. Но, несмотря на столь долгий срок, до сих пор квадрупольный масс-спектрометр используется в современных лабораториях и в различных технологических процессах. Компактность, простота совместимости, широкое производство, строгая разработанная теория — все это выгодно отличает квадрупольный масс-фильтр от других масс-анализаторов. Однако невысокие разрешающая способность и чувствительность позволяют использовать его только на предварительной стадии анализа. В связи с этим понятны попытки экспериментаторов улучшить разрешение и чувствительность прибора различными средствами, например выбором новых рабочих режимов в зонах стабильности, отличной от первой [3, 4], варьированием высокочастотных и статических мод [5], воздействием магнитного поля [6–8].

Наша работа является частью большого исследования о влиянии магнитного поля на работу квадрупольного масс-спектрометра. История вопроса такова. Один из авторов статьи, В.И. Николаев, экспериментально "нащупал" эффект улучшения работы классического квадрупольного масс-фильтра, прикладывая магниты различной геометрии. Ему удалось увеличить разрешающую способность и приборную чувствительность в несколько раз.

В нашем исследовании мы рассмотрим воздействие небольшого фрагмента однородного магнитного поля, фактически короткой магнитной линзы, установленной в различных точках канала масс-фильтра, на работу прибора.

БЕЗРАЗМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ

Для анализа динамики частиц введем безразмерную модель движения. Положим

$$\mathbf{R} = \ell \cdot \mathbf{r} = \ell (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}), \quad t = T \cdot \tau, \quad (1)$$

где x, y, z, τ — безразмерные координаты и время, а ℓ, T — выбранные линейный и временной масштабы. В качестве T выгодно принять период колебаний ВЧ-поля независимо от того, синусоидальное или иной формы. Квазистатический потенциал квадрупольной системы можно записать тогда в виде

$$\Phi = \left[\Phi_0 + \Phi_1 \cdot f\left(\frac{t}{T}\right) \right] \cdot \frac{X^2 - Y^2}{\ell^2}, \quad (2)$$

где Φ_0 и Φ_1 — размерные значения потенциала. В безразмерных параметрах (1) потенциал можно записать как

$$\begin{aligned} \Phi &= [\Phi_0 + \Phi_1 \cdot f(\tau)] \cdot (x^2 - y^2), \\ f(\tau + 1) &= f(\tau). \end{aligned} \quad (3)$$

Вектор магнитной индукции запишем в виде

$$\mathbf{B} = B_0 \cdot \mathbf{b} = B_0 (b_1\mathbf{i} + b_2\mathbf{j} + b_3\mathbf{k}), \quad (4)$$

где B_0 — характерное значение индукции внутри прибора (например, максимальное), $\mathbf{b}$ — безразмерный параметр. Основное уравнение, описывающее поведение частицы в совмещенных магнитном и электрическом полях, запишется так

$$\frac{m\ell}{T^2} \cdot \ddot{\mathbf{r}} = -\frac{2q}{\ell} [\Phi_0 + \Phi_1 \cdot f(\tau)] \times$$

$$\times(\mathbf{x}\mathbf{i} - y\mathbf{j}) + \frac{q\ell B_0}{T}[\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{b}], \quad (5)$$

где точками обозначены производные по τ . Приводя коэффициенты к безразмерной форме, получим уравнение вида

$$\ddot{\mathbf{r}} = -[\mu + \nu \cdot f(\tau)](\mathbf{x}\mathbf{i} - y\mathbf{j}) + \lambda \cdot [\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{b}], \quad (6)$$

где введены следующие обозначения

$$\mu = \frac{2q\Phi_0 T^2}{m \cdot \ell^2}, \quad \nu = \frac{2q\Phi_1 T^2}{m \cdot \ell^2}, \quad \lambda = \frac{qB_0 T}{m}. \quad (7)$$

Этих соотношений нам достаточно, чтобы провести полный анализ динамики частиц.

КОРОТКИЕ ОДНОРОДНЫЕ ПРОДОЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЛИНЗЫ

Обрезанный фрагмент однородного магнитного поля, вытянутый вдоль оси z , можно рассматривать как некий вариант классической магнитной линзы. В действительности такая линза создается короткой катушкой с током, и распределение на оси z носит не прямоугольный, а колоколообразный характер. Это обстоятельство играет очень важную роль в классической электронной микроскопии, где эти линзы должны строить правильные оптические изображения с низким уровнем аберраций. Если мы накладываем такую линзу на квадрупольный оптический тракт, то ее действие приобретает совсем иной физический характер хотя бы уже из-за присутствия высокочастотного электрического поля. Поэтому нет смысла настаивать на колоколообразном распределении магнитного поля, и вполне можно удовлетвориться разрывной прямоугольной моделью. Вектор безразмерной индукции $\mathbf{b}$ однородного магнитного поля, ориентированного вдоль канала, представится в виде

$$\begin{aligned} b_1 = b_2 &= 0, \\ b_3 &= \begin{cases} 0, & 0 < z < z_1; \\ 1, & z_1 < z < z_2; \\ 0, & z > z_2, \end{cases} \quad (8) \\ z_2 - z_1 &= d. \end{aligned}$$

Роль магнитного поля, когда оно заполняет весь квадруполь, столь же определяющая, как и электрического, поскольку оно участвует в процессе формирования геометрии зон устойчивости и дает вклад в реальную часть характеристических показателей, ответственных за скорость ухода неустойчивых ионов из канала квадруполя. Когда фрагмент магнитного поля короткий и занимает

несколько периодов ВЧ-поля, то происходит некоторая трансформация фазового объема, может быть даже и значительная, если индукция B_0 велика, так что даже на короткой длине d успевают произойти большие вариации параметров движения, включающие и дисперсионные эффекты относительно массы m . Здесь можно предположить, что способ влияния на работу квадруполя существенно зависит от положения линзы, т. е. от параметра z , длины $d = z_1 - z_2$ и величины безразмерного параметра магнитного поля λ . И здесь сценарий трансформации фазового объема может быть условно разбит на три типа.

I тип. Магнитная линза расположена в самом начале канала ($z_1 = 0$) и преобразует фазовый объем ионного источника в некоторый новый, с которым и предстоит работать длинной части безмагнитного квадруполя. Магнитная линза производит своеобразную предварительную селекцию ионов по массам, которая заключается не обязательно в непосредственном выкидывании ионов еще в пределах линзы на стенки канала, а в подготовке благоприятной ситуации, каковая приведет к быстрому уходу нестабильных ионов в области квадруполя, свободной от магнитного поля.

II тип. Магнитная линза помещена в средней части канала. Фрагмент безмагнитного квадруполя уже успел деформировать начальный стартовый фазовый объем до некоторого состояния, и уже с этим объемом начинает работать магнитная линза. Она доводит его до нового состояния, и результат будет существенно иным, чем для сценария типа I. Далее с полученным фазовым объемом предстоит разбираться оставшейся части безмагнитного квадруполя. Приведет ли это к улучшению пропускания и разрешения, заранее сказать невозможно, ибо слишком сложна механика всего этого дела.

III тип. Магнитная линза расположена в конце канала у детектора. Разделение по массам уже произошло по классическому сюжету квадрупольного безмагнитного масс-анализа. При подходящих параметрах концевая линза может несколько увеличить разрешение, но еще вероятней, что она может выбросить полезные, уже отселектированные ионы на стенки канала.

Теперь займемся аналитической стороной дела в некоторых предельных случаях, которые представляют собой своеобразную аналогию с электронной оптикой тонких линз, но совершенно с другим подходом. Мы рассмотрим очень узкие фрагменты d магнитного поля, в пределах которых вдоль z ионы летят малую долю периода ВЧ-поля, так что основным действующим фактором является закручивание ионов в поперечной плоскости xy . Эффект от этого закручивания нам заранее неиз-

вестен. Чтобы рассмотреть такое локальное закручивание аналитическим образом, мы должны ввести своеобразную идеальную конструкцию в виде бесконечно узкого слоя d однородного магнитного поля с бесконечно нарастающей индукцией $B_0 \rightarrow \infty$, так что растет и λ , но таким образом, что произведение оставалось постоянной величиной

$$\lambda d = Q = \text{const}. \quad (9)$$

Прохождение через такой слой мы назовем магнитным ударом.

МАГНИТНЫЙ УДАР

Выпишем сначала уравнения движения иона в продольном магнитном поле в безразмерной форме

$$\begin{cases} \ddot{x} = -[\mu + \nu f(\tau)]x + \lambda \dot{y}, \\ \ddot{y} = [\mu + \nu f(\tau)]y - \lambda \dot{x}, \\ \dot{z} = \dot{z}_0(\tau - \tau_0) + z_0, \\ f(\tau + 1) = f(\tau). \end{cases} \quad (10)$$

Начальные данные в поперечной плоскости запишутся в виде

$$\begin{aligned} x|_{\tau=\tau_0} &= x_0, & y|_{\tau=\tau_0} &= y_0, \\ \dot{x}|_{\tau=\tau_0} &= \dot{x}_0, & \dot{y}|_{\tau=\tau_0} &= \dot{y}_0. \end{aligned} \quad (11)$$

Нам надо проинтегрировать уравнения (10) на очень малом интервале времени Δ , пока частица не проткнет слой магнитного поля толщины d . Это время, очевидно, исчисляется величиной

$$\Delta = \frac{d}{\dot{z}_0}. \quad (12)$$

Самое разумное здесь в условиях малости величины Δ разложить искомые решения $x(\tau)$, $y(\tau)$ в ряды Тейлора по степеням Δ . Для определенности положим

$$f = \cos 2\pi\tau. \quad (13)$$

Тогда имеем из (10):

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= -[\mu + \nu \cos 2\pi\tau]x + \lambda \dot{y}, \\ \ddot{y} &= [\mu + \nu \cos 2\pi\tau]y - \lambda \dot{x}. \end{aligned} \quad (14)$$

Дифференцируя (14) по τ , запишем

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= 2\pi\nu \sin 2\pi\tau \cdot x - [\mu + \nu \cos 2\pi\tau]\dot{x} + \lambda \ddot{y}, \\ \ddot{y} &= -2\pi\nu \sin 2\pi\tau \cdot y + [\mu + \nu \cos 2\pi\tau]\dot{y} - \lambda \ddot{x}. \end{aligned} \quad (15)$$

Этих данных вкупе с (11) вполне достаточно, чтобы рассчитать коэффициенты Тейлора и построить кубические отрезки рядов для решений по

степеням Δ , и их нам более чем достаточно для оценки реальной ситуации с очень короткими линзами. Подстановка данных (11) в (14) и (15) дает для $x(\tau)$, $y(\tau)$ следующие выражения

$$\begin{cases} x = x_0 + \dot{x}_0 \cdot \Delta + \\ + \frac{1}{2} \{ -(\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)x_0 + \lambda \cdot \dot{y}_0 \} \cdot \Delta^2 + \\ + \frac{1}{6} \{ 2\pi\nu \sin 2\pi\tau_0 \cdot x_0 - (\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)\dot{x}_0 + \\ + \lambda [(\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)y_0 - \lambda \dot{x}_0] \} \cdot \Delta^3 + \dots \\ y = y_0 + \dot{y}_0 \cdot \Delta + \\ + \frac{1}{2} \{ (\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)y_0 - \lambda \cdot \dot{x}_0 \} \cdot \Delta^2 + \\ + \frac{1}{6} \{ -2\pi\nu \sin 2\pi\tau_0 \cdot y_0 + (\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)\dot{y}_0 - \\ - \lambda [-(\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)x_0 - \lambda \dot{y}_0] \} \cdot \Delta^3 + \dots \end{cases} \quad (16)$$

Дифференцируя эти выражения по Δ , получим скорости

$$\begin{cases} \dot{x} = \dot{x}_0 + \{ -(\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)x_0 + \lambda \cdot \dot{y}_0 \} \cdot \Delta + \\ + \frac{1}{2} \{ 2\pi\nu \sin 2\pi\tau_0 \cdot x_0 - (\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)\dot{x}_0 + \\ + \lambda [(\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)y_0 - \lambda \dot{x}_0] \} \cdot \Delta^2 + \dots \\ \dot{y} = \dot{y}_0 + \{ (\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)y_0 - \lambda \cdot \dot{x}_0 \} \cdot \Delta + \\ + \frac{1}{2} \{ -2\pi\nu \sin 2\pi\tau_0 \cdot y_0 + (\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)\dot{y}_0 - \\ - \lambda [-(\mu + \nu \cos 2\pi\tau_0)x_0 - \lambda \dot{y}_0] \} \cdot \Delta^2 + \dots \end{cases} \quad (17)$$

По этим выражения можно сосчитать все необходимое при вполне конкретных Δ , например при $\Delta \cong 0.01$ и любых λ разумных величин. Но нас будут интересовать очень большие λ (за счет больших B_0) и очень малые d .

Имеем

$$\lambda \cdot d = Q = \lambda \dot{z}_0 \cdot \Delta. \quad (18)$$

Отсюда

$$\lambda \cdot \Delta = \frac{Q}{\dot{z}_0}. \quad (19)$$

При $d \rightarrow 0$, $\Delta \rightarrow 0$, но с темпом, зависящим от $\dot{z}_0$. Если воспользуемся (19), подставим в (16) и (17) и далее устремим $d \rightarrow 0$, $\Delta \rightarrow 0$, одновременно увеличивая λ , то в пределе для бесконечно узкого,

но очень интенсивного магнитного поля получим следующие предельные формулы:

$$x \rightarrow x_0, \quad y \rightarrow y_0, \quad (20)$$

$$\begin{cases} \dot{x} \rightarrow \dot{x}_0 + \dot{y}_0 \cdot \frac{Q}{\dot{z}_0} - \frac{1}{2} \dot{x}_0 \left(\frac{Q}{\dot{z}_0} \right)^2 = \dot{x}_k, \\ \dot{y} \rightarrow \dot{y}_0 + \dot{x}_0 \cdot \frac{Q}{\dot{z}_0} - \frac{1}{2} \dot{y}_0 \left(\frac{Q}{\dot{z}_0} \right)^2 = \dot{y}_k. \end{cases} \quad (21)$$

Этот результат можно сформулировать в виде леммы.

Лемма

"За время прохождения через очень тонкий слой интенсивного продольного магнитного поля ион не успевает сместиться в поперечной плоскости, но вектор скорости $(\dot{x}, \dot{y})$ испытывает значительный поворот, не меняясь по величине. Этот поворот зависит от параметра Q и начальной скорости $(\dot{x}_0, \dot{y}_0, \dot{z}_0)$ ".

Заметим, что электрическая сила при конечных μ и ν никак не отразилась на параметрах поворота при $d \rightarrow 0$. Можно ли считать наши построения безупречными с математической и физической точек зрения? Сосчитаем величину $(\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2)$. Из (21) легко найти

$$\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 = \dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{Q}{\dot{z}_0} \right)^4 (\dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2) + \dots \quad (22)$$

Появился дополнительный член $\sim Q^4$. Вывод можно сделать такой: последовательное многократное дифференцирование системы (14) нельзя ограничить конечным числом шагов, поскольку постепенно нарастают члены вида $(\lambda \cdot \Delta)^n$, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, которые дают добавки в предельные формулы (21). Следовательно, эти формулы справедливы только в условиях достаточно малых величин $Q/\dot{z}_0$, так что можно пренебречь старшими степенями. Здесь можно рассуждать следующим образом.

Коль скоро электрическое поле при конечных μ , ν не проявляется в предельных формулах, то имеет смысл сразу же его отбросить и оставить только магнитное поле. Система (10) при этом вырождается

$$\begin{cases} \ddot{x} = \lambda \cdot \dot{y}, \\ \ddot{y} = -\lambda \cdot \dot{x}. \end{cases} \quad (23)$$

Положим $\omega = x + i y$ и объединим (23) в комплексную форму

$$\ddot{\omega} = -i \lambda \dot{\omega}. \quad (24)$$

Начальные данные тоже приведем к комплексной форме

$$\begin{aligned} \omega|_{\tau=\tau_0} &= x_0 + i y_0 = \omega_0, \\ \dot{\omega}|_{\tau=\tau_0} &= \dot{x}_0 + i \dot{y}_0 = \dot{\omega}_0. \end{aligned} \quad (25)$$

Интегрируем (24) с учетом данных (25), получим уравнение вида

$$\dot{\omega} = -i \lambda \omega + \dot{\omega}_0 + i \lambda \omega_0. \quad (26)$$

Теперь напомним очевидное общее решение

$$\omega = C e^{-i \lambda \tau} + \omega_0 + \frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda}. \quad (27)$$

Начальные условия дают уравнение для C :

$$\omega_0 = C e^{-i \lambda \tau_0} + \omega_0 + \frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda} \quad (28)$$

и

$$C = -\frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda} e^{i \lambda \tau_0}. \quad (29)$$

Окончательно:

$$\omega = -\frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda} e^{-i \lambda (\tau - \tau_0)} + \omega_0 + \frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda}. \quad (30)$$

Для комплексной скорости дифференцированием получим выражение

$$\dot{\omega} = \dot{\omega}_0 e^{-i \lambda (\tau - \tau_0)}. \quad (31)$$

Если теперь положить $\tau - \tau_0 = \Delta$, то из (30) и (31) имеем

$$\begin{aligned} \omega_k &= -\frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda} e^{-i \lambda \Delta} + \omega_0 + \frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda}, \\ \dot{\omega}_k &= \dot{\omega}_0 e^{-i \lambda \Delta}. \end{aligned} \quad (32)$$

Если взять $\lambda \cdot \Delta$ из (19) и устремить $\lambda \rightarrow \infty$, а $d \rightarrow 0$, то при заданной величине Q имеем

$$\begin{aligned} \omega_k &= -\frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda} e^{-i \frac{Q}{\dot{z}_0}} + \omega_0 + \frac{\dot{\omega}_0}{i \lambda}, \\ \dot{\omega}_k &= \dot{\omega}_0 e^{-i \frac{Q}{\dot{z}_0}}. \end{aligned} \quad (33)$$

Теперь получим точные формулы для тонкого слоя интенсивного магнитного поля. С ростом λ

$\omega_k \rightarrow \omega_0$, т. е. частица не успевает сместиться $|\dot{\omega}_k| = |\dot{\omega}_0|$. Модуль скорости сохраняется, но сама она испытывает поворот. Приведем второе уравнение (33) к вещественной форме:

$$\dot{\omega}_k = \dot{x}_k + i \dot{y}_k = (\dot{x}_0 + i \dot{y}_0) \cdot \left(\cos \frac{Q}{\dot{z}_0} - i \sin \frac{Q}{\dot{z}_0} \right) \quad (34)$$

или

$$\begin{cases} \dot{x}_k = \dot{x}_0 \cos \frac{Q}{\dot{z}_0} + \dot{y}_0 \sin \frac{Q}{\dot{z}_0}, \\ \dot{y}_k = \dot{y}_0 \cos \frac{Q}{\dot{z}_0} - \dot{x}_0 \sin \frac{Q}{\dot{z}_0}. \end{cases} \quad (35)$$

Рассчитанная своеобразная Δ -трансформация направления вектора скорости по существу дает обмен энергий между плоскостями xu и yz , а это может привести к самым неожиданным последствиям. Величина Q в действительности зависит от массы иона, если вспомнить, что λ пропорционально B_0 и обратно пропорционально массе m

$$\lambda = qT \frac{B_0}{m}. \quad (36)$$

Если положить

$$B_0 \cdot d = P, \quad (37)$$

то с помощью (18), (36) и (37) получим связь

$$Q = \frac{qT}{m} B_0 d = \frac{qT}{m} P. \quad (38)$$

P назовем эффективностью магнитного слоя. Увеличивая B_0 и уменьшая d так, чтобы P сохранялось, мы теперь из (35) в пределе можем написать те же формулы (35), которые на самом деле годятся для любого слоя d . Если нет электрических полей, при наличии ВЧ-поля лучше их рассматривать как предельные для очень тонкого магнитного слоя. Подставим (38) в (35) и запишем

$$\begin{cases} \dot{x}_k = \dot{x}_0 \cos \frac{qT}{m \dot{z}_0} P + \dot{y}_0 \sin \frac{qT}{m \dot{z}_0} P, \\ \dot{y}_k = \dot{y}_0 \cos \frac{qT}{m \dot{z}_0} P - \dot{x}_0 \sin \frac{qT}{m \dot{z}_0} P. \end{cases} \quad (39)$$

При заданной эффективности P очень короткой магнитной линзы мы видим, что более легкие ионы испытывают больший поворот и имеет место своеобразная угловая дисперсия по массам, которая потом может реализоваться в безмагнитной части квадрупольного канала некой дополнительной линейной дисперсией по массам.

Если такая линза расположена в начале канала, то за счет дополнительного поворота ионов может оказаться, что именно та часть, которую мы в данный момент проводим к детектору, оказывается в оптимальном овале, а прочие массы в него не попадают и хотя бы частично отсекаются.

Когда линза такова, что Δ содержит 1, 2, 3 или более периодов ВЧ-поля, то механизм поворота существенно искажается электрическим взаимодействием, при котором меняется модуль скорости $|\dot{\omega}|$, а это в свою очередь приводит к дополнительным поворотам за счет магнитного поля, если $|\dot{\omega}|$ растет, и, наоборот, ионы не докручиваются, если скорость $|\dot{\omega}|$ падает. Все это приводит к интереснейшей игре факторов, которые отличают эту ситуацию от той, что реализуется при приложении продольных магнитных полей вдоль всего канала.

В случае реальной магнитной линзы с колоколообразным ходом напряженности вдоль оси z движение ионов, безусловно, осложняется, но мы вправе предполагать, что главные черты явлений сохраняются, как это имеет место и в статической "магнитной" электронной оптике при переходе от идеальных моделей линз к реальным. В заключение отметим, что разрывные модели магнитного поля следует рассматривать как вариант сильно неоднородных полей, что может быть полезным в дальнейших исследованиях.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для подкрепления проведенных аналитических оценок было проведено масштабное моделирование физического эксперимента: совмещался классический квадруполь и короткая магнитная линза как небольшой сегмент продольного однородного магнитного поля, последняя размещалась в разных точках канала. Вычислялась функция пропускания масс-фильтра как количество прошедших ионов в некотором диапазоне масс к общему числу частиц, влетающих в канал квадруполя, при этом условия ввода ионов в масс-фильтр задавались в некоторых пределах, диктуемых размером канала. Для удобства протяженность сегмента магнитного поля определялась целым числом периодов колебания ВЧ-составляющей электрического питания. Магнитное поле начинает воздействовать на частицы в один и тот же момент времени, но ионы, попадающие в канал с разными начальными условиями — углами влета, — будут находиться в разных поперечных плоскостях канала, т. е. граница магнитного поля будет не плоской, а искривленной (за исключением крайних положений сегмента магнитного поля — в начале канала и в конце).

Такой подход отражает реальные условия, поскольку даже при использовании постоянных магнитов определенной длины границы магнитного поля, проникающего в канал, размыты.

Частицы влетают в область поля в разные фазы колебаний электрической составляющей, однако для проведения оценки воздействия магнитного поля мы ограничились условием, что ионы попадают в канал в нулевую фазу.

Было рассмотрено три режима, когда площадь магнитного удара сохраняется, т. е. действует условие (9). В терминах величин индукции магнитного поля b_3 и длительности по времени Δ :

$$\begin{aligned} 1) & b_3 = 0.4, T = 4 \cdot 2\pi, \\ 2) & b_3 = 0.8, T = 2 \cdot 2\pi, \\ 3) & b_3 = 0.2, T = 8 \cdot 2\pi. \end{aligned} \quad (40)$$

На рис. 1 представлены кривые пропускания этих режимов, когда магнитная линза устанавливается в начале канала.

Наиболее оптимальным оказывается режим первый. При малой величине магнитного поля (вариант 3) воздействие слабое, т. к. мало отличается от функции пропускания классического квадруполь. Для классического квадруполь характерная функция пропускания представляет собой широкую полосу с почти вертикальными фронтами, с одной стороны — соответствующий точке $\lambda = 0.64$, а с другой — точке $\lambda = 0.72$. Высота функции составляла максимальную величину, равную 1. Вариант 2 — магнитное поле подавляет в целом возможность какой-либо селекции в канале. Режим 1 был взят за основу в дальнейших численных экспериментах.

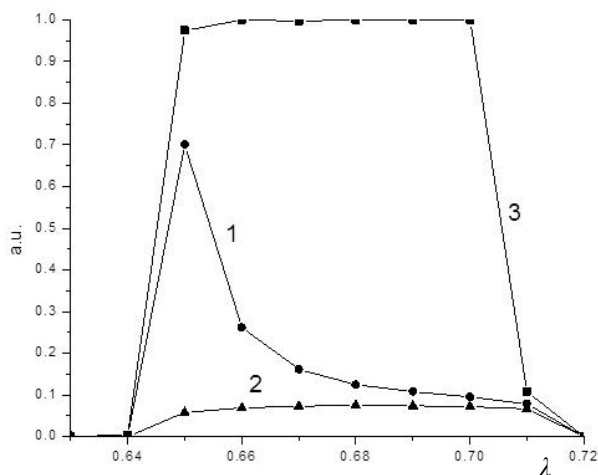


Рис. 1. Функция пропускания для квадруполь с продольным магнитным полем в виде небольшого сегмента, установленного в начале канала, для трех режимов работы (40)

Результаты моделирования при смене положения магнитной линзы вдоль канала представлены на рис. 2. Для удобства проведения численного эксперимента точка установки линзы определялась кратно длине самого сегмента, т. е. 8π (в единицах периода колебаний ВЧ-составляющей питания). Таким образом, возможных положений сегмента составляет 12. Цифра, указывающая номер графика (1–11), также отражает протяженность безмагнитной части канала квадруполь, предшествующей магнитному сегменту. Последний вариант 12 иллюстрирует ситуацию, когда магнитное поле включается в последние периоды ВЧ-колебаний.

Как видно, нельзя отдать преимущество какому-либо варианту: все имеют значительный всплеск в начале массового диапазона, т. е. преимущественно отбираются легкие ионы. Интенсивность сигнала выше в случае, когда сегмент располагается в первой половине канала. Шлейф представляет собой частоток, форма которого меняется от точки расположения сегмента магнитного поля. Лишь последний вариант, когда сегмент магнитного поля установлен в конце канала, выбивается из этой плеяды: происходит подавление сигнала в целом, интенсивность сильно падает.

О ФРАГМЕНТАХ ПОПЕРЕЧНОГО К ОСИ КВАДРУПОЛЯ ОДНОРОДНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Теперь мы должны разобраться с действием однородного магнитного поля, поперечного к оси z и действующего, например, в направлении оси x . Если вырезать фрагмент такого магнитного поля и двигать его по оси z , то обнаружатся новые явления здесь, как и в случае с однородным магнитным полем вдоль оси z . Как и в том случае, тоже можно рассмотреть предельно узкий фрагмент высокой интенсивности, с тем чтобы "распутаться" с влиянием электрического поля.

Положим

$$b_1 = 1, b_2 = b_3 = 0 \quad (41)$$

и запишем уравнения движения в отсутствие электрического поля $\mu = \nu = 0$:

$$\begin{cases} \ddot{x} = 0, \\ \ddot{y} = \lambda \dot{z}, \\ \ddot{z} = -\lambda \dot{y}. \end{cases} \quad (42)$$

Эта система отличается от (23) только циклической заменой букв: $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$. Формулы поворота вектора скорости будут точно такими же, как и (39), только с переменной символов. Физически поворот происходит в плоскости yz , и это,

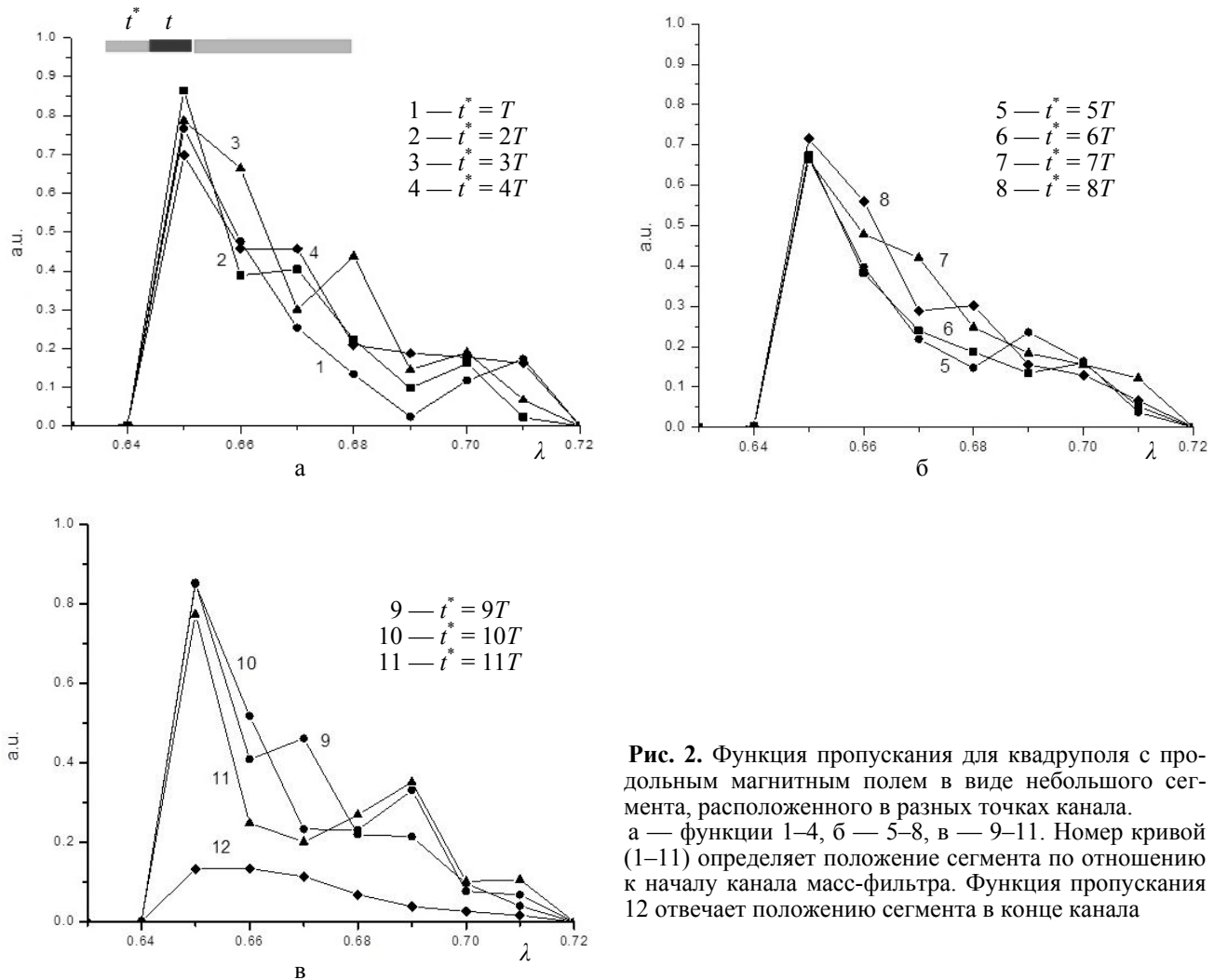


Рис. 2. Функция пропускания для квадрупольа с продольным магнитным полем в виде небольшого сегмента, расположенного в разных точках канала. а — функции 1–4, б — 5–8, в — 9–11. Номер кривой (1–11) определяет положение сегмента по отношению к началу канала масс-фильтра. Функция пропускания 12 отвечает положению сегмента в конце канала

конечно, фатально отличает ситуацию от продольного поля. Действительно, вдоль оси x без электрического поля ион дрейфует, а в плоскости yz резко вращается. Если первоначальный импульс иона был вдоль оси z , то после воздействия магнитного слоя он будет направлен вдоль оси y , и частицу может выкинуть на границу. Когда $\mu \neq 0$, $\nu \neq 0$, уравнения движения будут

$$\begin{cases} \ddot{x} = -[\mu + \nu f(\tau)]x, \\ \ddot{y} = [\mu + \nu f(\tau)]y + \lambda \dot{z}, \\ \ddot{z} = -\lambda \dot{y}. \end{cases} \quad (43)$$

Интегрируя третье уравнение из (43), получим

$$\dot{z} = c - \lambda y. \quad (44)$$

Вставляя (44) в (43), получим

$$\ddot{y} = [\mu - \lambda^2 + \nu f(\tau)]y + \lambda c. \quad (45)$$

Получилась ситуация со сдвигом границы зоны по μ по сравнению с классическим безмагнитным квадруполем. Поэтому толстый слой поперечного магнитного поля в присутствии ВЧ-поля может вести себя весьма прихотливо в зависимости от его параметров и еще от $\dot{z}_0$, поскольку C зависит от $\dot{z}_0$. Если менять направление поля на противоположное, т. е. менять знак λ , то сдвиг зон будет таким же, т. к. λ в (45) при y входит как λ^2 , но постоянная сила λc меняет знак.

Это наблюдение приводит нас к интересной мысли. Если вдоль z выстроить ряд параллельных одинаковых фрагментов магнитного поля, но с переменной знака B_0 при переходе от одного к другому, то получится весьма новая физическая обстановка для ионов, в которой могут наблюдаться

некие резонансные явления, порожденные пространственной периодичностью магнитного поля и временной периодичностью электрического поля. Один фрагмент может оказаться губительным для пропускания, но множество их может в корне поменять сценарий фильтрации по оси z . В заключение еще подчеркнем, что такой вариант магнитных полей совершенно не затрагивает проекцию траекторий на ось x . Там действует прежняя классика, но в плоскости yz могут проявиться необыкновенные эффекты.

Таким образом, проведенный анализ и моделирование показали, что даже небольшой фрагмент магнитного поля вносит дополнительную селективность в ионных потоках, пропускаемых через классический квадрупольный масс-спектрометр. В некоторых экспериментальных условиях такая ситуация оказывается более выгодной по сравнению с вариантом однородного магнитного поля, протяженного вдоль всего канала масс-фильтра. При приложении короткой магнитной линзы удастся повысить разрешающую способность на порядок и более, а также увеличить и чувствительность прибора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul W., Steinwedl H. Quadrupole mass filter // Z. Naturforsch. V. A8. 1953. P. 448–450.
2. Dawson P.H. Quadrupole mass spectrometry and its applications. Amsterdam: Elsevier, 1976.
3. Douglas D.J., Konenkov N.V. Ion source emittance influence on the transmission of a quadrupole operated in the second stability region // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1998. V. 9, N 10. P. 1074–1080.

4. Du Z., Douglas D.J., Glebova N., Konenkov N.V. Peak structure with a quadrupole mass filter operated in the third stability region // Int. J. Of Mass Spectrom. 2000. V. 197, N 1-3. P. 113–121.
5. Коненков Н.В., Корольков А.Н., Черняк Е.Я., Страинов Ю.В. Квадрупольный фильтр масс с малой низкочастотной гармоникой электрического поля // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6, № 1. С. 53–60.
6. Павленко Ю.Г., Торопова А.И. Новый масс спектрометр-квадруполь в магнитном поле // Радиотехника и электроника. 1996. Т. 41, № 4. С. 508–512.
7. Syed S.U., Sreekumar J., Brkic B., Gibson J.R., Taylor S. Effect of an axial magnetic field on the performance of a quadrupole mass spectrometer // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2010. V. 21. P. 2070–2076.
8. Syed S.U., Sreekumar J., Gibson J.R., Taylor S. QMS in the third zone with a transverse magnetic field applied // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2010. V. 22. P. 1381–1387.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (Голиков Ю.К., Краснова Н.К., Соловьёв К.В.)

ЗАО "Научные приборы", Санкт-Петербург (Елохин В.А., Николаев В.И.)

Контакты: Краснова Надежда Константиновна, n.k.krasnova@mail.ru

Материал поступил в редакцию 10.01.2014

INFLUENCE OF MAGNETIC LENSES ON THE WORKING PARAMETERS OF ELECTRIC QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER

Yu. K. Golikov¹, N. K. Krasnova¹, K. V. Solovyov¹, V. A. Elohin², V. I. Nikolaev²

¹*Saint-Petersburg State Polytechnic University, RF*

²*"Scientific instruments", Saint-Petersburg, RF*

Effect of the uniform magnetic field on the resolution power of a quadrupole mass analyzer are discussed in the article. A fragment of the magnetic field as a magnetic lens is located at the different points of the channel of the quadrupole mass analyzer. The cases of axial and transverse fields are considered.

Keywords: quadrupole mass analyzer, magnetic lens, axial magnetic field, transverse magnetic field, mass spectrometry

REFERENCES

1. *Paul W., Steinwedl H.* Quadrupole mass filter // *Z. Naturforsch.* V. A8. 1953. P. 448–450.
2. *Dawson P.H.* Quadrupole mass spectrometry and its applications. Amsterdam: Elsevier, 1976.
3. *Douglas D.J., Konenkov N.V.* Ion source emittance influence on the transmission of a quadrupole operated in the second stability region // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1998. V. 9, N 10. P. 1074–1080.
4. *Du Z., Douglas D.J., Glebova N., Konenkov N.V.* Peak-structure with a quadrupole mass filter operated in the third stability region // *Int. J. Of Mass Spectrom.* 2000. V. 197, N 1-3. P. 113–121.
5. *Konenkov N.V., Korolkov A.N., Chernyak Ye.Ya., Strashnov Yu.V.* Kvadropolnyy filtr mass c maloy nizkoy chastotnoy garmonikoy elektricheskogo polya // *Mass-spektrometriya*. 2009. T. 6, № 1. S. 53–60. (in Russian).
6. *Pavlenko Yu.G., Toropova A.I.* Novyy mass spektrometr-kvadropol v magnitnom pole // *Radiotekhnika i elektronika*. 1996. T. 41, № 4. С. 508–512. (in Russian).
7. *Syed S.U., Sreekumar J., Brkic B., Gibson J.R., Taylor S.* Effect of an axial magnetic field on the performance of a quadrupole mass spectrometer // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2010. V. 21. P. 2070–2076.
8. *Syed S.U., Sreekumar J., Gibson J.R., Taylor S.* QMS in the third zone with a transverse magnetic field applied // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2010. V. 22. P. 1381–1387.