

УДК 53.082.74

© А. А. Макаров, Д. Е. Гринфельд, М. А. Монастырский

РАСЧЕТ СТАТИЧЕСКИХ ВОЗМУЩЕНИЙ МАСС-АНАЛИЗАТОРА ORBITRAP НА ОСНОВЕ КВАДРО-ЛОГАРИФМИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ИДЕАЛЬНОЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ ФОКУСИРОВКОЙ

Использование метода осреднения для расчета статических возмущений анализатора Orbitrap позволяет детально изучить влияние различных неточностей изготовления и задания напряжений на частоту осевых колебаний ионов и на разрешение по массам. Показано, что сдвиг электродов относительно друг друга приводит лишь к возмущениям более высокого порядка малости, в то время как неточность изготовления самих электродов и наличие щели для ввода ионов являются ключевыми факторами, определяющими разрешающую способность анализатора. Приведены примеры взаимной компенсации влияния различных отклонений от идеальности поля.

Кл. сл.: масс-спектрометрия, ионная оптика, времяпролетная фокусировка, компенсация аберраций

ПРИНЦИП РАБОТЫ МАСС-АНАЛИЗАТОРА

В этом номере журнала, посвященном памяти Юрия Константиновича, нам показалось уместным представить первую опору моста от созданной им и его группой теории движения ионов в идеальном квадро-логарифмическом потенциале до современного понимания анализатора Orbitrap как динамической системы с самосогласованным движением ионных пакетов в поле со сверхточно контролируемой неидеальностью.

Идея орбитального удерживания ионов восходит к 1923 г., когда орбитальная ловушка была предложена и реализована Кингдоном [1]. В течение последующего полувека этот принцип часто использовался в спектроскопии ионов, однако не применялся для масс-анализа. Опубликованная в 1981 г. работа Найта [2] явилась первой, в которой для орбитального удерживания ионов был применен квадро-логарифмический потенциал. Ионы создавались лазерной ионизацией на внешней мишени, захватывались в ловушку путем импульсного включения потенциала, после чего рудиментарный масс-анализ осуществлялся путем резонансного возбуждения колебаний ионов вдоль оси ловушки и их детектирования вторично-электронным умножителем на ее торце. Эта первая попытка показала, что создание нового масс-анализатора на основе квадро-логарифмического потенциала потребует качественных улучшений во всех аспектах эксперимента, в первую очередь более точного задания квадро-логарифмического потенциала, а также ввода ионов из внешнего источника и кардинального пересмотра методов детектирования.

Подробное описание временной фокусировки в квадро-логарифмическом потенциале приведено в работе [3]. Из всех гармонических по оси z потенциалов только этот потенциал является осесимметричным и обеспечивает стабильность во всех трех измерениях, по крайней мере, в некоторой части фазового пространства. Квадро-логарифмический потенциал определяется формулой

$$\varphi_0(z, r) = V_c \frac{k_0}{2} \left(z^2 - \frac{r^2}{2} + r_m^2 \ln \frac{r}{r_m} \right) + \text{const}, \quad (1)$$

где r_m и k_0 являются геометрическими параметрами, а V_c — напряжение между квазиконическими электродами, показанными на рис. 1. Наиболее важными свойствами потенциала (1) являются независимость осевого движения от движения по радиусу и углу, а также гармоничность колебаний по осевой координате z . Частота осевых колебаний

$$\omega = \sqrt{\frac{q}{m} k_0 V_c}, \quad (2)$$

не зависит от их амплитуды z и движения в других направлениях. Таким образом, пакет из одинаковых ионов с отношением массы к заряду m/q движется в поле (1), сохраняя свой первоначальный разброс по фазам z -колебаний, определяемый инжекцией ионов в анализатор.

Удержание ионов в радиальном направлении определяется наличием локального минимума эффективного потенциала

$$U(r) = \frac{\omega^2}{2} \left\{ r_m^2 \ln \frac{r}{r_m} - \frac{r^2}{2} \right\} + \frac{K^2}{2m^2 r^2}, \quad (3)$$

где K — сохраняющийся угловой момент. Орбиты ионов заключены между радиусами $r^{\min}$ и $r^{\max}$, определяемыми радиальной составляющей кинетической энергии U_0 , также сохраняющейся в процессе движения.

Для ввода ионов в анализатор импульсный ионный источник генерирует пучок ионов, движущийся по касательной к внешнему электроду, как показано на рис. 2. Ионы вводятся в поле анализатора через узкую щель во внешнем электроде и захватываются на орбиту притягивающим потенциалом центрального электрода. Для повышения эффективности захвата предусмотрен специальный расположенный над щелью электрод (поз. 4 на рис. 1), который отклоняет ионы внутрь анализатора во время инжекции. Щель для инжекции ионов сдвинута относительно центра анализатора на расстояние Δz , задающее первоначальную амплитуду колебаний захваченных ионов.

После захвата ионов в ловушку анализатора их угловой момент K относительно оси z перестает изменяться во времени. При этом максимальный радиус захвата ионов $r^{\max}$ равен или даже несколько превышает радиус инжекции. Это означает, что захваченные таким образом ионы не могут находиться в ловушке долго — уже через несколько десятков оборотов их траектории снова достигнут точки максимального удаления от оси по координатам z и r и пересекутся с внешним электродом.

Чтобы избежать потери ионов при столкновении с поверхностью электрода, их орбиты должны быть скорректированы в течение нескольких микросекунд после инжекции. Это достигается методом "электродинамического сжатия" [4]. Когда ионы входят в поле и на протяжении 30–50 мкс после этого, потенциал центрального электрода V_c плавно возрастает (по абсолютной величине) на 20–30 %. Частота z -колебаний увеличивается, согласно формуле (2), как $V_c^{1/2}$, а амплитуда адиабатически уменьшается в соотношении $z \propto V_c^{-1/4}$. Эффективный радиальный потенциал (3) также изменяется в процессе электродинамического сжатия, уменьшая пределы радиальных колебаний $r^{\min}$ и $r^{\max}$. Таким образом, ионы уже не могут вернуться в начальный пункт.

Сжатие прекращается, когда минимальный и максимальный радиусы орбит оказываются достаточно удалены как от внешнего, так и от центрального электрода, исключая потери ионов и минимизируя влияние возмущений поля из-за неидеальности полегающих поверхностей. Потенциал центрального электрода затем стабилизируется с точностью до 10^{-6} с целью предотвращения дрейфа частоты во время детектирования. В отличие от частоты z -колебаний частоты вращения ионов вокруг оси значительно зависят от энергии ионов и их начальных координат. Поэтому ионные пакеты быстро распределяются по углу и радиусу, образуя тонкие вращающиеся кольца, радиальные распределения плотности которых определяется весовой функцией

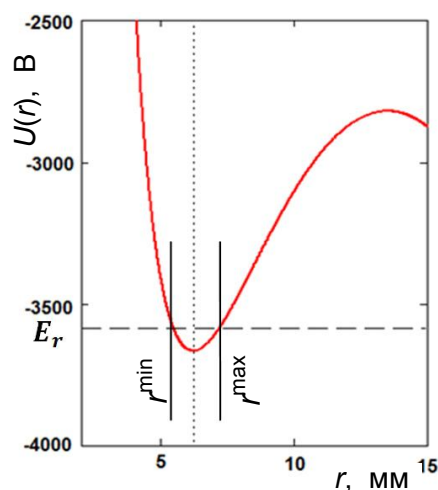
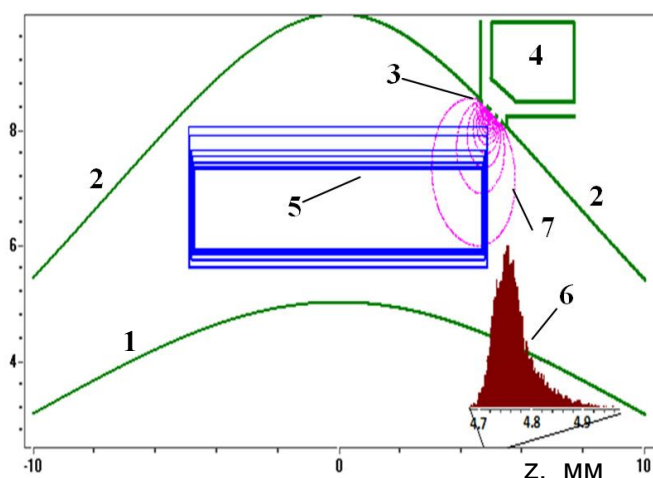


Рис. 1. Геометрия моделируемой ловушки, распределение инжектированных ионов внутри нее (а) и радиальное распределение эффективного потенциала (б).

1 — центральный электрод; 2 — детектирующие электроды; 3 — щель для ввода ионов; 4 — компенсирующий электрод; 5 — объем, занятый орбитами ионов с различными начальными параметрами; 6 — распределение осевых амплитуд; 7 — эквипотенциалы возмущения поля от щели для ввода ионов 3

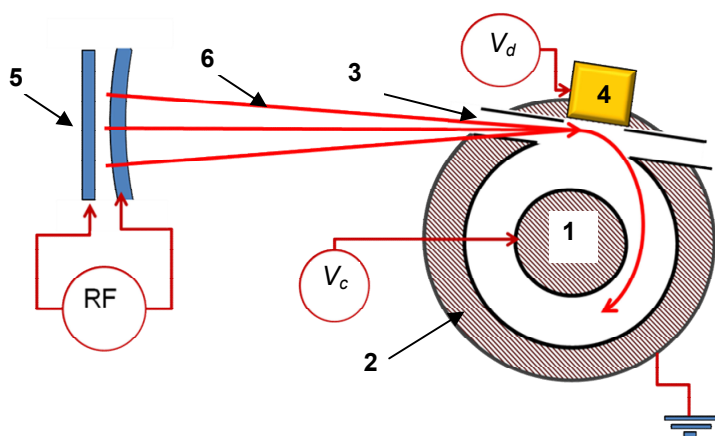


Рис. 2. Схема ввода ионов в ионную ловушку Orbitrap.

1 — центральный электрод, 2 — детектирующие электроды, 3 — щель для ввода ионов, 4 — компенсирующий электрод, 5 — RF-ионная ловушка, 6 — траектории инжектируемых ионов

$$\rho(r) = \frac{\rho_0}{\sqrt{U_0 - U(r)}}, \quad \frac{1}{\rho_0} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} (U_0 - U(r))^{-\frac{1}{2}} dr. \quad (4)$$

Значение этой функции пропорционально времени $\Delta t = \Delta r / \dot{r}$, проводимому ионом в кольце $[r, r + \Delta r]$ при его движении в потенциале (3), а ρ_0 является нормализующим множителем. Важным следствием образования колец является уменьшение влияния пространственного заряда на разрешение по массе и точность измерения масс.

В осевом направлении пакет совершает гармонические колебания с амплитудой, близкой к z -координате щели узла ввода. Такой способ инжекции обеспечивает возбуждение осевых колебаний без каких-либо дополнительных возбуждающих напряжений. Ширина пакета остается практически постоянной в осевом направлении и определяется его начальным разбросом по z и длительностью пакета на входе в поле.

Для детектирования сигнала наведенного тока в системе на рис. 1 внешний электрод разделен по экватору на две симметричные изолированные друг от друга части, соединенные с дифференциальным усилителем и поддерживаемые при практически нулевом потенциале. Движущиеся ионные пакеты индуцируют ток на этих электродах, который затем усиливается дифференциальным усилителем. Преобразование Фурье полученного сигнала дает спектр частот ω и тем самым спектр m/q . Таким образом, анализатор Orbitrap расширяет семейство масс-анализаторов с преобразованием Фурье, которое до недавнего времени содержало только один широко используемый тип приборов, основанных на ионно-циклотронном резонансе (FT-ICR). Детальный анализ движения ионов в анализаторе Orbitrap можно найти в [4].

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ИДЕАЛЬНОГО ПОЛЯ

При условии, что время детектирования сигнала неограничено, разрешение по массам определяется возмущениями движения ионов в силу следующих причин:

- 1) неидеальность электродов и их ограниченный размер;
- 2) кулоновское взаимодействие между ионами;
- 3) столкновения ионов с остаточным газом.

Первые два фактора могут быть описаны возмущением потенциала $\varphi = \varphi_s(z, r, \psi) + \varphi_c(z, r, t)$, который включает в себя статический потенциал φ_s , вызванный неидеальностью электродов, и зависящий от времени потенциал φ_c , вызванный кулоновским полем ионного ансамбля и усредненный по углу вращения в силу образования колец. Данная работа посвящена анализу первого фактора, в то время как второй фактор из-за своей сложности выходит за ее рамки (некоторые детали читатель может найти в [5]), а третий фактор исследовался экспериментально в [6]. Для обеспечения адекватной точности потенциального распределения (1) точность изготовления электродов, задающих эквипотенциальные поверхности, должна достигать диапазона нанометров. Благодаря такой точности изготовления статическая составляющая возмущения поля составляет $\varphi_s \lesssim 10^{-4} V_c$ (кулоновская составляющая φ_c вносит аналогичный вклад, если количество частиц внутри анализатора приближается к 10^7). В этой ситуации правильная оценка сдвига частоты ионов может быть сделана в рамках первого порядка теории возмущений, в то время как эффекты возмущения второго порядка оказываются далеко за пределами точности измерений.

Рассмотрим уравнение движения иона в возмущенном потенциале $\varphi_0 + \varphi_s$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \omega^2 z = \frac{-q}{m} \frac{\partial \varphi_s(z, r, \psi)}{\partial z}. \quad (5)$$

Поскольку $\varphi \ll V_c$, ион должен проделать большое количество оборотов вокруг оси, прежде чем эффект возмущения станет заметным. В рамках этой статьи мы не рассматриваем резонансный случай, когда частота z -колебаний ω относится к хотя бы одной другой частоте — вращения или радиальных колебаний, — как два небольших натуральных числа. Геометрия ловушки специально подобрана так, чтобы частоты колебаний ионов находились вдали от таких резонансов. Этот факт позволяет усреднить правую часть (5) по ψ и r , используя оператор

$$\Phi_s(z) = \langle \varphi_s \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \rho(r) dr \int_0^{2\pi} \varphi_s(z, r, \psi) d\psi, \quad (6)$$

где весовая функция $\rho(r)$ дается формулой (4).

Усреднение правой части и замена переменных

$$\begin{cases} z = Z(t) \cos(\omega t + \zeta(t)), \\ \frac{dz}{dt} = -\omega Z(t) \sin(\omega t + \zeta(t)) \end{cases} \quad (7)$$

приводит (5) к системе дифференциальных уравнений первого порядка

$$\begin{cases} \frac{dZ}{dt} = \frac{q}{\omega m} \frac{\partial \Phi_s}{\partial z} \sin(\omega t + \zeta), \\ \frac{d\zeta}{dt} = \frac{q}{\omega m Z} \frac{\partial \Phi_s}{\partial z} \cos(\omega t + \zeta) \end{cases} \quad (8)$$

для амплитуды колебаний Z и дополнительной фазы колебаний ζ , чья эволюция во времени полностью определяется лишь относительно небольшим возмущением поля. Это означает, что новые переменные Z и ζ представляют собой медленные функции времени, несмотря на то, что правые части уравнений (8) являются быстроосциллирующими. Поэтому, следуя методу Крылова—Боголюбова—Митропольского [7], можно перейти к рассмотрению изменения этих функций за целый период колебаний $\tau = 2\pi / \omega$ и ввести усредненные производные:

$$\dot{Z}(t) = \frac{Z(t+\tau) - Z(t)}{\tau} =$$

$$= \frac{q}{m} \frac{1}{2\pi\omega} \int_0^{2\pi} \frac{\partial \Phi_s(Z \cos \chi)}{\partial z} \sin \chi d\chi, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \dot{\zeta}(t) &= \frac{\zeta(t+\tau) - \zeta(t)}{\tau} = \\ &= \frac{q}{mZ} \frac{1}{2\pi\omega} \int_0^{2\pi} \frac{\partial \Phi_s(Z \cos \chi)}{\partial z} \cos \chi d\chi. \end{aligned} \quad (10)$$

Правая часть уравнения (9) содержит нечетную функцию под знаком интеграла, вследствие чего она обращается в нуль. Независимость амплитуды колебаний от времени в присутствии только статических возмущений поля является лишь прямым проявлением закона сохранения энергии. Уравнение (10) более содержательно и описывает дрейф фазы z -колебания иона, или возмущение частоты колебания:

$$\frac{\delta\omega(Z, r^{\min}, r^{\max})}{\omega} = \frac{\dot{\zeta}}{\omega} = \int_{r^{\min}}^{r^{\max}} \alpha(Z, r) \rho(r) dr, \quad (11)$$

где

$$\alpha(Z, r) = \frac{1}{4\pi^2 k_0 V_c Z} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\partial \varphi_s(Z \cos \chi, r, \psi)}{\partial z} \cos \chi d\chi d\psi. \quad (12)$$

Необходимо отметить, что ненулевые угловые гармоники и антисимметричная (относительно отражения $z \rightarrow -z$) часть возмущения потенциала φ_s не приводят в первом приближении к сдвигу частоты (11). Это означает, что неточности сборки конструкции, а именно малые смещения и наклон центрального электрода по отношению к внешним электродам, влияют на частоты z -колебаний ионов только во втором и последующих порядках теории возмущений, что и позволяет практическую реализацию ионной ловушки Orbitrap как масс-анализатора высокого разрешения. Вместе с тем, неточность изготовления самих электродов и наличие щели для ввода ионов являются ключевыми факторами, определяющими разрешающую способность анализатора.

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ КОМПЕНСАЦИИ

Несмотря на то, что возмущения поля не могут быть устранены, задача компенсации возмущений частоты до приемлемого уровня все же может быть решена. Существенным обстоятельством здесь является то, что инжектированные ионы занимают относительно небольшой диапазон орбитальных параметров. Так, в частном случае анали-

затора, представленного на рис. 1, "заселенные" орбиты лежат в диапазонах параметров $4.7 < Z < 4.9$ мм и $5.7 < r^{\min} < r^{\max} < 7.7$ мм.

Основной проблемой практической реализации масс-анализатора является то, что неидеальность геометрии обычно приводит к разным сдвигам частоты для ионов с различными значениями орбитальных параметров Z , $r^{\min}$ и $r^{\max}$. Общий же сдвиг частот колебаний ионов приводит лишь к систематической ошибке измерения массы, которую можно легко устранить калибровкой прибора. Таким образом, ключевым параметром, определяющим неустранимую ошибку измерения частоты колебаний, является дисперсия $(\delta\alpha)^2 = \langle \alpha(Z, r)^2 \rangle - \langle \alpha(Z, r) \rangle^2$ в "заселенном" диапазоне орбитальных параметров. Очевидно, задача минимизации $\delta\alpha$ является менее сложной, чем задача компенсации возмущений поля во всем объеме ионной ловушки.

Возмущение частот, вызванное наличием щели ввода, может быть в существенной мере уменьшено подбором потенциала расположенного над щелью компенсирующего электрода (поз. 4 на рис. 1), который после инжекции ионов может быть выбран по нашему усмотрению. Вместе с тем, поддержание отклонения поверхности электродов от эквипотенциалей идеального поля (1) на субмикронном уровне является трудно контролируемым в технологическом процессе. Как правило, возможно лишь относительно точное измерение профиля

поверхности изготовленных электродов. После этого необходим подбор компенсирующих параметров, индивидуальных для каждого изготовленного прибора. Такими параметрами служат 1) потенциал компенсирующего электрода в режиме детектирования, поле которого проникает в объем ловушки через щель для ввода ионов; 2) точное значение расстояния между двумя частями внешнего электрода. Оба параметра могут быть подобраны с достаточно высокой точностью.

Пример компенсации возмущений приведен на рис. 3. Рис. 3, а, показывает линии уровня возмущения, вызванного неточностью профиля центрального электрода, который имеет "ступеньку" высотой 1 мкм и длиной 1 мм. Кривые 1 на рис. 3, в, показывают результат расчета величины α в "заселенной" области орбитальных параметров. Среднеквадратичное отклонение частоты для 1000 случайно выбранных траекторий ионов составляет $\sim 1.2 \times 10^{-6}$ при среднем сдвиге частот $\sim 1 \times 10^{-4}$. На рис. 3, б, представлены изолинии другого, компенсирующего, возмущения, вызванного сближением частей внешнего электрода на 0.55 мкм. Соответствующие частотные сдвиги показаны кривыми 2 на рис. 3, в. Если же оба возмущения присутствуют одновременно, то среднеквадратичное отклонение частоты уменьшается до 0.5×10^{-6} (кривые 3 на рис. 3, в). Таким образом, намеренное изменение расстояния между детектирующими электродами может использоваться для компенсации влияния неточностей изготовления.

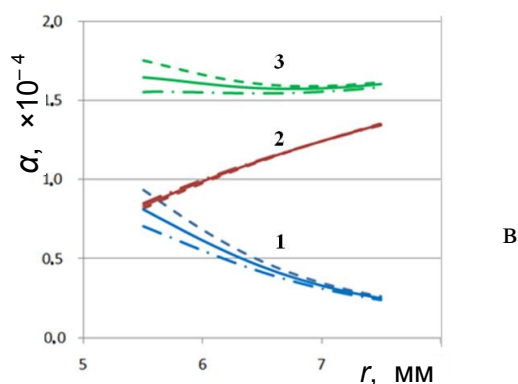
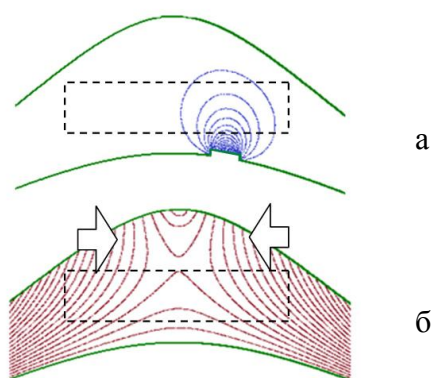


Рис. 3. Компенсация возмущения границы.

а — возмущение электрического потенциала, вызванное ступенькой высотой в 1 мкм на центральном электроде; б — возмущение электрического потенциала, вызванное сдвигом детектирующих электродов на 0.55 мкм, пунктирный прямоугольник показывает область, занятую траекториями ионов.

в — возмущение частоты колебаний вызванное: 1 — ступенькой на центральном электроде, 2 — сдвигом детектирующих электродов, 3 — суммой обоих возмущений. Частота возмущений строится как функция радиуса колебаний для различных амплитуд Z : пунктирная линия — $Z = 4.6$ мм, сплошная линия — $Z = 4.8$ мм, штрих-пунктирная линия — $Z = 5.0$ мм

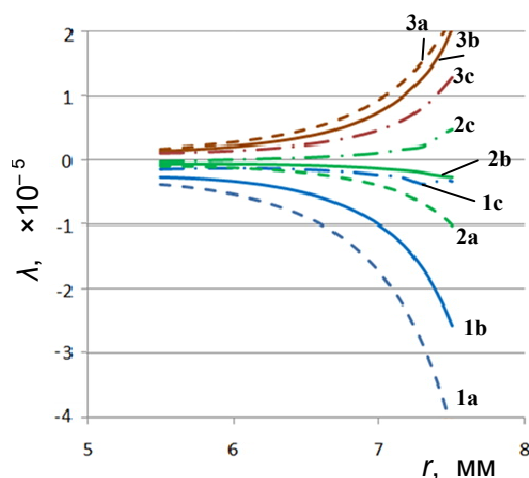


Рис. 4. Возмущения частоты осевых колебаний под влиянием узла ввода для трех значений напряжения на компенсирующем электроде.

Зависимости 1a, 1b, 1c — при $V = 373$ В ;

зависимости 2a, 2b, 2c — при $V = 423$ В ;

зависимости 3a, 3b, 3c — при $V = 473$ В .

Частота возмущений строится как функция радиуса колебаний для различных амплитуд Z : пунктирная линия (1a, 2a, 3a) — $Z = 4.6$ мм, сплошная линия (1b, 2b, 3b) — $Z = 4.8$ мм, штрих-пунктирная линия (1c, 2c, 3c) — $Z = 5.0$ мм.

Рис. 4 иллюстрирует моделирование влияния узла ввода на возмущения частоты. Возмущение электрического поля было рассчитано для трехмерной модели с использованием пакета программного обеспечения MASIM 3D, основы которого описаны в [8]. После этого распределение потенциала было проинтегрировано по ψ и усреднено по фазе осевых колебаний χ . Можно показать, что, прикладывая определенное напряжение (в нашем случае $V = +423$ В при $V_c = -3500$ В) к компенсирующему электроду узла ввода, удастся существенно уменьшить радиальную зависимость частоты и таким образом оптимизировать разрешение по массе. Поскольку подлежащая "сглаживанию" функция $\alpha(Z, r)$ зависит от двух переменных, то эффективная компенсация возмущений возможна только при одновременном приращении обоих компенсирующих возмущений.

Аналогичный подход применим для компенсации и других отклонений от идеальности: конечной длины электродов, неровности поверхности электродов, зазора между детектирующими электродами и т. д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построение теории допусков является критическим и необходимым шагом на пути к практическому применению полей с идеальной фокусировкой для масс-анализа высокого разрешения. По причине большого числа колебаний в ионной ловушке метод усреднения позволяет обеспечить гораздо более быстрый и точный расчет возмущений движения по сравнению с прямым траекторным методом. В свою очередь, понимание влияния допусков на частоту колебаний ионов позволяет

разработать эффективные методы компенсации наиболее критичных аберраций.

Приложение

ПОСЛЕСЛОВИЕ ПРОФ., К.Ф.-М.Н. А.А. МАКАРОВА

В суете повседневной жизни легко забывается, как быстро летит время. Кажется, лишь вчера я, студент 5-го курса МИФИ, с робостью вошел в одну из бесчисленных комнат Политехнического института, где мне навстречу выбежал невысокий и уже седоватый Юрий Константинович Голиков и энергично-возвышенно пригласил меня присесть. В руке я держал выписки (ксерокопии еще не были столь доступными) из того авторского свидетельства СССР № 1247973 [3], на которое с тех пор я ссылаюсь во всех работах по анализатору Orbitrap™. Среди общих формул там было приведено и уравнение для квадро-логарифмического поля, исторически известного под названием "разностное" [9].

Поскольку квадро-логарифмический потенциал выглядел наиболее прямым путем к заветной идеальной фокусировке по времени пролета, мне хотелось познать, как можно было бы его использовать для создания практического прибора. Поэтому по своей собственной инициативе я отправился из Москвы в Ленинград. В тот день, более 26 лет назад, я узнал много нового об электронной оптике и о полях с идеальной фокусировкой по энергии, углу и времени пролета. Но также и то, что их практическая реализация еще только в самом начале пути и многие вопросы еще даже не заданы. Перефразируя известное высказывание Паули [10] — "бог создал поля с идеальной фокусировкой, а дьявол придумал необходимость ввода и вывода частиц из них".

Юрий Константинович вдохновил меня на изучение идеальных полей, что отразилось в моей первой (и последней чисто теоретической) статье, посвященной идеальной фокусировке [11], хотя уже и там невольно пришлось признать грядущие компромиссы и ввести понятие "не полностью идеальной", так называемой

"квазиидеальной" фокусировки. Но, работая в МИФИ в окружении экспериментаторов в лаборатории проф. Сисоева, я не мог не чувствовать необходимости "платить по вексям" во всех смыслах этого слова (тем более, что уже подступали "лихие 90-е"), что и заставило озаботиться практической реализацией. Поэтому я сосредоточился в своей дипломной работе на решении проблем ввода/вывода как интегральной части рефлектрона с квадро-логарифмическим потенциалом. Ради облегчения технических решений пришлось пожертвовать красотой квазиконических поверхностей, заменив их кольцевыми электродами с резистивными делителями напряжений [12]. Юрий Константинович вполне заслуженно назвал это решение "мелкотравчатым" по своей новизне, что преподавало мне поучительный урок в одном из принципов любой инновационной деятельности: если хочешь быть впереди, избегай подражания. И действительно, его теоретические разработки всегда отличались оригинальностью и стройностью, которые так гармонизировали с часто используемой им идеальностью фокусировки.

В дальнейшем мы встречались лишь пару раз. К сожалению, мне не удалось получить разрешение на то, чтобы Юрий Константинович стал вторым научным руководителем моей диссертационной работы, да и моя активность сместилась в сторону расчета многоэлектродных систем и экспериментальных установок, где многое зависело от мелких технических деталей и для предсказания свойств прибора зачастую хватало простых теоретических выкладок, сопровождаемых численным расчетом. Тем не менее, наши немногочисленные встречи преподавали мне немало уроков того, как подобает вести себя настоящему ученому и насколько важно играть в открытую, не пытаясь дозировать информацию. В связи с этим я не могу не упомянуть также всех тех выдающихся ученых, с которыми мне посчастливилось встретиться в ту пору: Стеллу Яковлевну Явор, Лидию Николаевну Галль, Михаила Анатольевича Монастырского, Александра Алексеевича Сисоева и других. Их бескорыстная и постоянная поддержка дала мне заряд энергии на всю жизнь и позволила преодолевать все трудности как внутри страны, так и за рубежом.

Я вспомнил о квадро-логарифмическом потенциале лишь через несколько лет в связи с моим переходом из университета Ворвик в малую (скорее, ультрамалую) фирму HD Technologies в Манчестере, Великобритания. Я подружился с основателями фирмы, Стивом Дэвисом и Энди Хофманом, еще в то время, когда в пик кризиса начала 90-х я приехал в Великобританию искать партнеров для совместных грантов, а нашел позицию консультанта по ионной оптике для Kratos Analytical (часть японской Shimadzu). Уволившись из Shimadzu в знак протеста против сворачивания исследовательских программ, Стив и Энди основали свою фирму с твердым намерением сделать из нее второй Apple. Стив Дэвис поставил мне задачу: "Чтобы добиться успеха, мы должны создать в гараже (в нашем случае, в подвале) масс-спектрометр, который сочетал бы в себе высокое разрешение спектрометра ионно-циклотронного резонанса с чувствительностью линейного времяпролетника и малыми размерами ионной ловушки". Требование малых размеров исключало применение больших маг-

нитов (которые я, в любом случае, не любил), длинных пролетных труб и т. д. Следуя этим рассуждениям, я понял, что наилучшие аналитические параметры при минимальных размерах даст именно ловушка, использующая квадро-логарифмический потенциал и детектирование методом наведенного заряда. Когда я показал этот принцип моим коллегам, они были весьма скептически и сразу же указали на то, что любая система ввода ионов в эту ловушку наряду с другими неизбежными техническими компромиссами дизайна сразу же понизит разрешающую способность до не представляющего практический интерес уровня. Поэтому первым шагом от теории к практике явился именно исследование влияния погрешностей задания полей на частоту движения ионов, а последующая история уже известна [13]. На смену самым ранним чисто аналитическим выкладкам со временем пришло трехмерное численное моделирование движения ионов. Моделирование в содружестве с группой М.А. Монастырского в конце концов и позволило разработать практическую конструкцию анализатора Orbitrap.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kingdon K.H.* A method for the neutralization of electron space charge by positive ionization at very low gas pressures // *Phys. Rev.* 1923. V. 21. P. 408–418.
2. *Knight R.D.* Storage of ions from laser-produced plasmas // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 38. P. 221–222.
3. *Gall L.N., Golikov Y.K., Aleksandrov M.L. et al.* USSR Inventor's Certificate 1247973, 1986.
4. *Makarov A.A.* Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 1156–1162.
5. *Bolotskikh P.A., Grinfeld D.E., Makarov A.A., Monastyrskiy M.A.* Coulomb dynamics of ion bunches in multi-reflection electrostatic traps // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2011. V. 645. P. 146–152.
6. *Makarov A.A., Denisov E.* Dynamics of ions of intact proteins in the Orbitrap mass analyzer // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2009. V. 20. P. 1486–1495.
7. *Mitropol'skii Y.A.* Problems of the asymptotic theory of nonstationary vibrations. N.Y.: Daniel Davey, 1965.
8. *Greenfield D.E., Monastyrskii M.A.* // *Advances in imaging and electron physics*. 2009. V. 155: Selected problems of computational charged particle optics. P. 305–332.
9. *Korsunskii M.I., Basakutsa V.A.* A study of the ion-optical properties of a sector-shaped electrostatic field of the difference type // *Soviet Phys.-Tech. Phys.* 1958. V. 3. P. 1396–1409.
10. URL: (http://en.wikiquote.org/wiki/Wolfgang_Pauli).
11. *Makarov A.A.* Ideal and quasi-ideal time-focusing of charged particles // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1991. V. 24. P. 533–540.
12. Масс-спектрометрические методы и устройства для анализа твердых тел. Сб. науч. тр. Моск. инж.-физ. ин-та / Под ред. А.А. Сисоева. М.: Энергоатомиздат, 1989.
13. *Makarov A.A.* Orbitrap against all odds // *The Analytical Scientist*. V. 1, is. 10. P. 24–30. URL: (<https://theanalyticalscientist.com/issues/1013/>).

ThermoFisher Scientific, Бремен, Германия
(Макаров А.А., Гринфельд Д.Е.)

Контакты: Макаров Александр Алексеевич,
alexander.makarov@thermofisher.com

ИОФРАН, Москва, Россия (Макаров А.А., Монастырский М.А.)

Материал поступил в редакцию 3.02.2014

CALCULATION OF STATIC PERTURBATIONS IN THE ORBITRAP MASS ANALYZER EMPLOYING QUADRO-LOGARITHMIC POTENTIAL WITH PERFECT TIME-OF-FLIGHT FOCUSING

A. A. Makarov^{1,2}, D. E. Grinfeld¹, M. A. Monastyrskii²

¹ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany

²Institute of General Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, , RF

Application of the averaging method to modeling of static perturbations of the Orbitrap mass analyzer allows to explore influence of inaccuracies of manufacturing and voltages on the frequency of axial oscillations of ions and mass resolution. It is shown that shift of the electrodes relative to each other leads only to perturbations of higher order of smallness, while the inaccuracy of electrode shape and presence of the slot for ion injection are the key factors determining the resolution of the analyzer. Examples of mutual compensation are presented for various deviations from the ideal field.

Keywords: mass spectrometry, ion optics, time-of-flight focusing, aberrations, Orbitrap

REFERENCES

1. Kingdon K.H. A method for the neutralization of electron space charge by positive ionization at very low gas pressures // Phys. Rev. 1923. V. 21. P. 408–418.
2. Knight R.D. Storage of ions from laser-produced plasmas // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. P. 221–222.
3. Gall L.N., Golikov Y.K., Aleksandrov M.L. et al. USSR Inventor's Certificate 1247973, 1986.
4. Makarov A.A. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 1156–1162.
5. Bolotskikh P.A., Grinfeld D.E., Makarov A.A., Monastyrskii M.A. Coulomb dynamics of ion bunches in multi-reflection electrostatic traps // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2011. V. 645. P. 146–152.
6. Makarov A.A., Denisov E. Dynamics of ions of intact proteins in the Orbitrap mass analyzer // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2009. V. 20. P. 1486–1495.
7. Mitropol'skii Y.A. Problems of the asymptotic theory of nonstationary vibrations. N.Y.: Daniel Davey, 1965.
8. Greenfield D.E., Monastyrskii M.A. // Advances in imaging and electron physics. 2009. V. 155: Selected problems of computational charged particle optics. P. 305–332.
9. Korsunskii M.I., Basakutsa V.A. A study of the ion-optical properties of a sector-shaped electrostatic field of the difference type // Soviet Phys.-Tech. Phys. 1958. V. 3. P. 1396–1409.
10. URL: (http://en.wikiquote.org/wiki/Wolfgang_Pauli).
11. Makarov A.A. Ideal and quasi-ideal time-focusing of charged particles // J. Phys. D: Appl. Phys., 1991. V. 24. P. 533–540.
12. Mass-spektrometricheskie metody i ustroystva dlya analiza tverdykh tel. Sb. nauch. tr. Mosk. inzh.-fiz. in-ta / Pod red. A.A. Sysoeva. M.: Energoatomizdat, 1989. (in Russian).
13. Makarov A.A. Orbitrap against all odds // The Analytical Scientist. V. 1, is. 10. P. 24–30. URL: (<https://theanalyticalscientist.com/issues/1013/>).