

ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ В КВАДРУПОЛЬНОМ ВЧ-ПОЛЕ

Дается обзор работ по исследованию ионно-оптических свойств движения ионов в квадрупольном электрическом ВЧ-поле. Представлена в деталях рабочая область стабильности и уравнения движения ионов. Рассматривается аксептанс квадрупольного фильтра масс, определяющий область допустимых начальных положений и скоростей ионов. Приводится частотный спектр колебаний ионов. Отмечаются частоты периодических колебаний вблизи верхней рабочей вершины. Даны результаты последних исследований параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов и обсуждаются условия формирования островов стабильности различными способами: использование добавочного ВЧ-напряжения, амплитудная модуляция питающих напряжений и фазовая или амплитудная модуляция ВЧ-напряжения. Работа в островах стабильности иллюстрируется экспериментальными данными.

квадрупольный фильтр масс, уравнение Матъё, зоны стабильности, область стабильности, параметр стабильности, аксептанс, контуры пропускания, входные краевые поля, параметрический резонанс, полосы нестабильности, острова стабильности, форма массового пика, спектр масс.

Уравнения движения. Первая область стабильности

Структура электродов квадрупольного фильтра масс показана на рисунке 1. Фильтр масс состоит из четырех электродов с гиперболическим сечением. Конструктивным параметром является радиус вписанной окружности r_0 между вершинами электродов. Длина электродов составляет 8–30 см и радиус $r_0 = 3–8$ мм. Часто вследствие простоты и стоимости электроды изготавливают в виде идентичных цилиндров с прецизионной точностью $\pm(1–5)$ мкм. Идеальное электрическое поле создается электродами с гиперболическим профилем

$$x^2 - y^2 = r_0^2, \quad (1)$$

где x и y – поперечные координаты. Такая конфигурация электродов позволяет создать электрическое поле с распределением потенциала [3; 26]

$$\varphi(x, y) = \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} u + u_0, \quad (2)$$

где $u = \pm(U + V \cos \Omega t)$ – разность потенциалов, прикладываемых к противоположным парам электродов, U – постоянное напряжение, $V \cos \Omega t$ – переменное напряжение, u_0 – потенциал всего квадрупольного конденсатора).

Компоненты напряженности электрического поля имеют вид:

$$E_x = -\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{2ux}{r_0^2}, \quad (3)$$

$$E_y = -\frac{\partial\varphi}{\partial y} = +\frac{2uy}{r_0^2}, \quad (4)$$

$$E_z = 0. \quad (5)$$

Ионы движутся вдоль оси z и подвержены только радиальным силам. Используя второй закон Ньютона, находим:

$$m_i \frac{d^2x}{dt^2} = zeE_x = -\frac{2ue}{r_0^2}x, \quad (6)$$

$$m_i \frac{d^2y}{dt^2} = zeE_y = \frac{2ue}{r_0^2}y, \quad (7)$$

$$m_i \frac{d^2z}{dt^2} = 0, \quad (8)$$

где m_i – масса, ze – заряд иона (z – кратность ионизации молекулы). Если $u = U$ есть постоянное напряжение, то уравнения движения имеют аналитическое решение:

$$x(t) = C_1 \cos wt + C_2 \cos wt, \quad (9)$$

$$y(t) = C_3 \cos wt + C_4 \cos wt, \quad (10)$$

$$z(t) = C_5 t + C_6; \quad (11)$$

где C_1 – C_6 – константы, определяемые из начальных условий:

$$w = \sqrt{2zeU / r_0^2 m_i}. \quad (12)$$

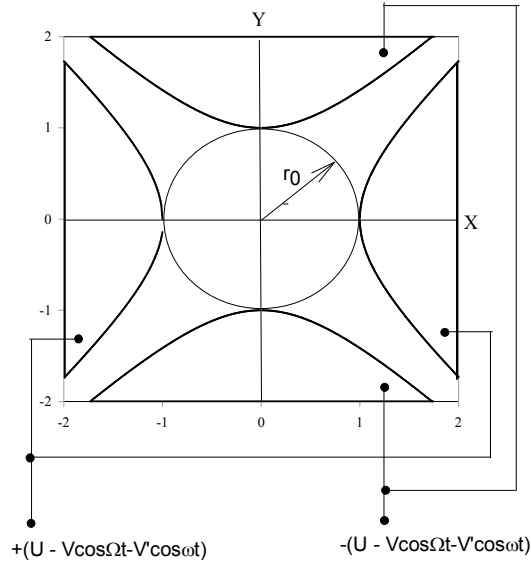


Рис. 1. Структура электродов квадрупольного фильтра масс и схема питания электродов. $V' \cos \omega t$ – добавочное ВЧ-напряжение

Ось y проходит через вершины пары электродов, на которые подают отрицательный потенциал $-U$. Вдоль оси z ионы движутся с постоянной скоростью, величина которой определяет время сортировки и соответственно разрешающую способность.

Для удержания ионов в поперечном направлении используют комбинацию постоянного и переменного напряжений

$$u = \pm(U - V \cos(\Omega t)) . \quad (13)$$

В этом случае уравнения движения по координатам x и y независимы и имеют вид:

$$m_i \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2ze(U - V \cos \Omega t)}{r_0^2} x = 0 , \quad (14)$$

$$m_i \frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{2ze(U - V \cos \Omega t)}{r_0^2} y = 0 . \quad (15)$$

Введем безразмерные величины координат и времени $x_1 = x/r_0$, $y_1 = y/r_0$, $\xi = \Omega t/2$ и установим между ними связь:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{x_1}{r_0} \right) = \frac{1}{r_0} \left(\frac{dx_1 d\xi}{d\xi dt} \right) = \frac{\Omega}{2r_0} \frac{dx_1}{d\xi} , \quad (16)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{\Omega}{2r_0} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_1}{d\xi} \right) = \frac{\Omega^2}{4r_0} \frac{d^2x_1}{d\xi^2};$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\Omega}{2r_0} \frac{dy_1}{d\xi}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\Omega^2}{4r_0} \frac{d^2y_1}{d\xi^2}. \quad (17)$$

Подстановка (16) и (17) в уравнения (14) и (15) дает:

$$\frac{m_i \Omega^2}{4r_0} \frac{d^2x_1}{d\xi^2} + \frac{2ze(U - V \cos 2\xi)}{r_0^2} \frac{x_1}{r_0} = 0, \quad (18)$$

$$\frac{m_i \Omega^2}{4r_0} \frac{d^2y_1}{d\xi^2} - \frac{2ze(U - V \cos 2\xi)}{r_0^2} \frac{y_1}{r_0} = 0. \quad (19)$$

Возвращаясь к старым обозначениям x и y и введя безразмерные параметры a и q ,

$$a = \frac{8zeU}{m_i r_0^2 \Omega^2}, \quad q = \frac{4zeV}{m_i r_0^2 \Omega^2}, \quad (20)$$

получим уравнения движения ионов в квадрупольном поле в форме канонического уравнения Матьё [24]:

$$\ddot{x} + (a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0))x = 0, \quad (21)$$

$$\ddot{y} - (a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0))y = 0, \quad (22)$$

где ξ_0 – начальная фаза влета иона в ВЧ-поле. Начальная фаза изменяется на интервале $0 - \pi$, что соответствует одному периоду $T_\Omega = 2\pi/\Omega$. Таким образом, для описания движения ионов в ВЧ-поле необходимо задать 5 начальных условий: начальные положения x_0, y_0 ; начальные поперечные скорости $dx/d\xi(0), dy/d\xi(0)$ и начальную фазу влета ξ_0 . Теория уравнения Матьё представлена в работах [4; 25].

В общем случае решение уравнение Матьё (21) можно представить в виде [4; 25; 26]:

$$x(\xi) = A \exp(\mu\xi) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n} \exp(2in\xi) + B \exp(-\mu\xi) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n} \exp(-2in\xi), \quad (23)$$

где A и B – константы, зависящие от начальных условий, μ – характеристический показатель, C_{2n} – весовые факторы, зависящие только от параметров a и q , $i = \sqrt{-1}$. Решение (23) имеет следующие важные свойства:

1) μ – действительное число. Амплитуда колебаний ионов неограниченно возрастает во времени ξ вследствие наличия множителей $e^{\mu\xi}$ и $e^{-\mu\xi}$ (траектория ионов нестабильна [26]).

2) $\mu = i\beta$ – мнимое и нецелое число ($0 < \beta < 1$, $1 < \beta < 2 \dots$). Движение иона ограничено при $\xi \rightarrow \infty$ (траектория стабильна). Величину β называют *параметром стабильности* [26] или *характеристическим показателем* [4].

3) $\mu = \alpha + i\beta$ – комплексное число. Решение нестабильно: $x(\xi) \rightarrow \infty$, когда $\xi \rightarrow \infty$, за исключением, когда $x(0) = \dot{x}(0) = 0$.

4) $\mu = im$ – мнимое число, m – целое. Решение (23) периодически. Для четных $m = 2k$ период равен π , для нечетных $m = 2k + 1$ период равен 2π , $k = 0, 1, 2 \dots$

5) Если $\beta = Q/P$ – простая дробь, Q и P – целые числа и $Q < P$, то решение (23) периодически с периодом $2\pi P$.

Свойство (2) соответствует движению ионов в областях стабильности на плоскости параметров a, q , которые разделены областями нестабильности (свойство (3)). Границы $a(q)$ между стабильными и нестабильными областями соответствуют свойству (4).

Первая область стабильности показана на рисунке 2. Эта область симметрична относительно линии $a = 0$. Сплошными линиями отмечены границы стабильности. Пунктирными линиями – изолинии параметров β_x и β_y , которые следуют границам стабильности и изменяются с 0,1 до 0,9. В области нестабильности показаны изолинии характеристического показателя $0 < \mu < 0,5$, $0,5 < \mu < 1,4$ и $\mu > 1,4$.

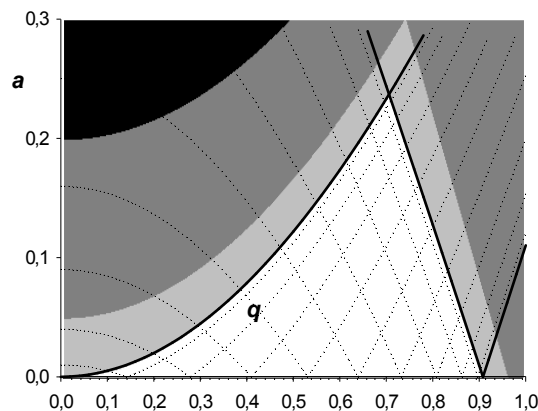


Рис. 2. Первая область стабильности квадрупольного фильтра масс [28]

Обычно используется первая область стабильности для разделения ионов по удельным зарядам. Для пропускания ионов заданной массы рабочая точка a, q располагается вблизи вершины криволинейного треугольника стабильности. При фиксированных параметрах КФМ r_0, Ω, V и U все ионы той же массы соответствуют одной точке a, q . Из определения параметров a, q (21) следует, что $a/2q = U/V = \lambda$. Зависимость $a = 2 \lambda q$ называют рабочей линией, или линией ска-

нирования. Увеличивая наклон прямой посредством изменения отношения U/V , линия сканирования перемещается к вершине, что обеспечивает настройку на узкую полосу пропускания, тем самым осуществляется электронная регулировка разрешающей способности квадрупольного фильтра масс. Положительные ионы с малыми массами нестабильны в плоскости x, z ; с большими массами нестабильны в плоскости y, z .

Частотный спектр колебаний ионов

Решения уравнений (21) и (22) в области стабильности имеют вид [4; 26]:

$$u(\xi) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta)\xi + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta)\xi, \quad (24)$$

где u равно x или y . Из (24) следует, что спектр колебаний ионов представлен частотами $\omega_{u,n}$:

$$\omega_{u,n} = |2n + \beta_u|, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (25)$$

Принимая во внимание, что $\xi = \Omega t/2$, находим спектр временных гармоник в виде

$$\Omega_{u,n} = |n + \beta_u / 2| \Omega, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (26)$$

Фундаментальные частоты колебаний ионов определяются выражениями:

$$\Omega_x = (1 - \beta_x) \Omega / 2 \text{ для } 0,5 \leq \beta_x < 1, \quad (28)$$

$$\Omega_y = \beta_y \Omega / 2 \text{ для } 0 < \beta_y \leq 0,5. \quad (29)$$

Отметим, что на этих частотах ионы совершают периодические колебания при $\beta = k/P$ (свойство решения (5) уравнения Матъё) [4].

Эллипсы захвата и аксептанс квадрупольного фильтра масс

В динамике аксептанс КФМ характеризуется эллипсами захвата [3; 23; 26; 30] на фазовой плоскости начальных координат и скоростей u и $du/d\xi$ (u – координата x или y):

$$\Gamma u^2 + 2Au \frac{du}{d\xi} + B \left(\frac{du}{d\xi} \right)^2 = \varepsilon, \quad (29)$$

где A , B и Γ – параметры эллипса захвата, которые зависят от a , q и начальной фазы ξ_0 и выражаются через элементы матрицы преобразования $M(a, q)$ [26; 27]. Величину ε называют аксептансом, которая равна площади эллипса, деленного на π . Физический смысл эллипсов захвата (или фазовых эллипсов) состоит

в том, что если начальные координаты и скорости попадают внутрь эллипса, то ионы имеют амплитуды колебаний менее r_0 и проходят квадрупольный анализатор. В качестве примера на рисунке 3 приведены эллипсы захвата в точке $a = 0,233982$, $q = 0,704396$ на плоскости поперечных координат и скоростей (фазовой плоскости) для указанных значений начальных фаз ξ_0 . Площадь каждого фазового эллипса сохраняется, что является следствием теоремы Лиувилля [26], причем эллипс вращается на фазовой плоскости с угловой частотой Ω . В силу этого для параметров фазового эллипса справедливо соотношение:

$$B\Gamma - A^2 = 1. \quad (30)$$

Максимальное смещение иона u_{max} при заданных начальных условиях u_0 , u'_0 и ξ_0 [26] имеет вид

$$u_{max} = (\varepsilon B_{max})^{1/2}, \quad (31)$$

так что

$$u_{max} = [B_{max} (\Gamma u_0^2 + 2A u_0 u'_0 + B u_0'^2)]^{1/2}. \quad (32)$$

Параметр A определяет допустимые начальные смещения, B – допустимые поперечные начальные скорости, и параметр Γ – комбинацию начальных поперечных положений и скоростей иона. Область перекрытия всех эллипсов определяет начальные условия для 100 процентов пропускания фильтра масс. Эта область называется *аксептансом* КФМ, определенного по 100-процентному уровню пропускания.

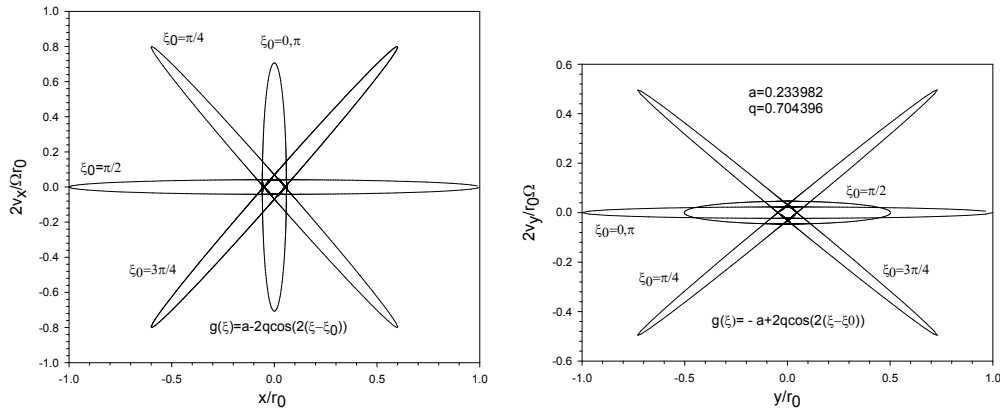


Рис. 3. Фазовые эллипсы для координат x и y в точке $a = 0,233982$, $q = 0,704396$

Для случая работы в первой области стабильности аксептанс КФМ детально изложен в книгах [23; 26], а также оригинальных статьях [8; 9,30]. Применительно к высоким областям стабильности аксептанс КФМ исследовался Д. Дугласом и Н.В. Конёнковым [12; 16].

Акцептанс КФМ сильно модифицируется входными краевыми полями [26]. Р. Доусон предложил линейную модель нарастания поля на входе анализатора и развил теорию акцептанса фильтра масс на основе фазово-пространственной динамики, ранее применяемой в физике заряженных пучков ионов [31]. К. Хантер и Б. Макинтош представили модель входного краевого поля с экспоненциально нарастающим потенциалом [14; 24] в виде

$$F(x, y, z, t) = f(z)\varphi(x, y, t), \quad (33)$$

$$f(z) = 1 - \exp\{-az - bz^2\}, \quad \varphi(x, y, t) = \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} (U - V \cos \Omega t) \quad (34)$$

Постоянные a и b определялись путем численного решения уравнения Лапласа для краевой области при различных значениях расстояния d между входной заземленной диафрагмой и торцами цилиндрических электродов. Отметим, что расчеты были выполнены для фильтра масс круглых электродов при соотношении $r/r_0 = 1,148$, где r – радиус электродов и r_0 – радиус поля. Для типового расстояния $d = 0,25 r_0$ постоянные a и b имеют следующие значения: $a = 2,13$, $b = 1,55$. Координата z в (34) выражается в единицах r_0 . При использовании данной модели краевого поля исследовалось влияние «реального» краевого поля на акцептанс КФМ [24]. Было обнаружено существенное отличие акцептанса по сравнению с моделью линейного поля. Применение уточненной модели краевого поля для расчета акцептанса КФМ обнаруживает лучшее согласие с экспериментом. Измерение акцептанса КФМ представляет сложную задачу, поскольку используется сложная дорогостоящая вакуумная установка, включающая ионную пушку с устройством измерения угла ввода пучка ионов на входную диафрагму специально сконструированного КФМ.

На рисунке 4 приведены 25-, 50- и 100-процентные акцептансы для координат x и y , рассчитанные авторами для сравнения с результатом [24], в рабочей точке $a = 0,233982$, $q = 0,704396$ и времени пролета $n_f = 3$ периода ВЧ-поля краевого поля с линейным размером $z_f = 1,5 r_0$.

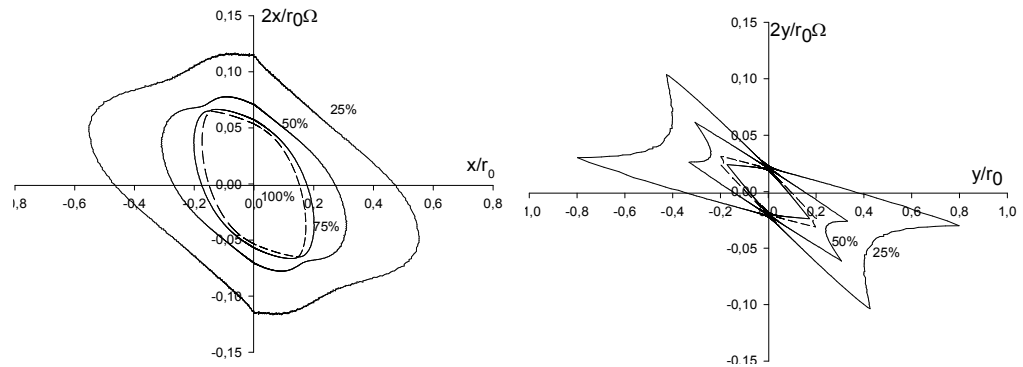


Рис. 4. Акцептанс КФМ в рабочей точке $a = 0,233982$, $q = 0,704396$ при параметрах:
 $d = 0,25 r_0$, $z_f = 1,5 r_0$ и $n_f = 3$, определенных
 по 25-, 50-, 75- и 100-процентному уровням пропускания [24]

Из рисунка 4 можно видеть существенное различие акцептанса по координатам x и y , при этом акцептанс (площадь, ограничиваемая контуром) по координате x значительно больше, чем по координате y .

Параметрическое резонансное возбуждение колебаний ионов

Параметрический резонанс – это явление, заключающееся в увеличении амплитуды колебаний при периодическом изменении параметров осциллирующей системы [5]. Если один из параметров a , q уравнения движения ионов изменять по гармоническому закону, то это приводит к параметрическому резонансу [10; 15; 21; 27–29].

Впервые экспериментально влияние дополнительного ВЧ-напряжения на форму массового пика наблюдалось Дж. Девантом в 1989 году [10], но природа этого явления не была раскрыта. Позже М. Козо [20; 21] описал воздействие дополнительного квадрупольного ВЧ-поля малой амплитуды в терминах «of unstable band generation inside a stable band», что соответствует параметрическому резонансу первого порядка [15; 27–29]. Теория квадрупольного параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов первого порядка представлена Р. Альфредом и др. [29]. Далее М.Ю. Судаковым и другими учеными [27; 28] теоретически было показано, что полосы нестабильности создаются параметрическим резонансом высокого порядка, в результате чего рабочая область расщепляется на острова стабильности. Экспериментальное определение положения островов стабильности при использовании добавочного ВЧ-напряжения впервые осуществлено в работах [15; 33].

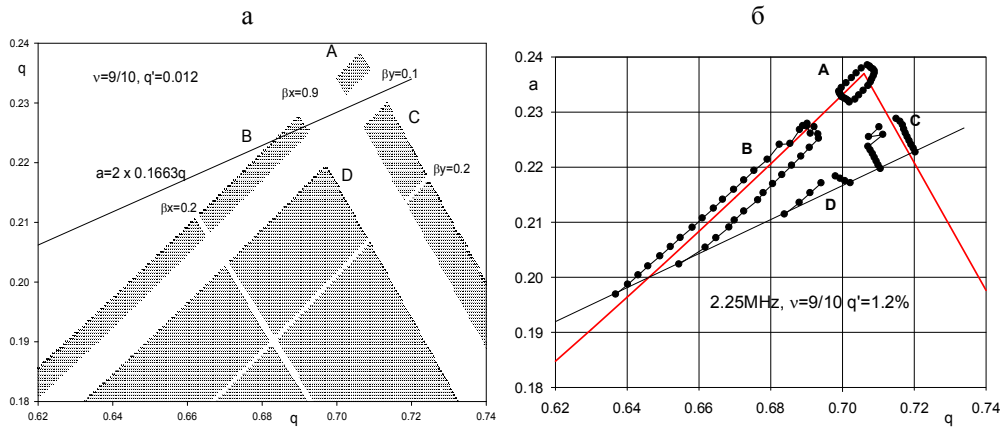


Рис. 5. Теоретически рассчитанные (а) и экспериментально определенные (б) положения островов стабильности: $\omega = (9/10)\Omega = 2,25 \text{ MHz}$; $q' = 1,2 \%$ [15]

На рисунке 5а показаны острова стабильности, формируемые полосами нестабильности, которые следуют вдоль изолиний $\beta_x = 9/10, 8/10, 7/10 \dots 1/10$ и $\beta_y = 1/10, 2/10, 3/10 \dots 9/10$ невозмущенной зоны стабильности. Наиболее интенсивные полосы нестабильности следуют вдоль изолиний $\beta_x = 9/10$ и $\beta_y = 1/10$, которые отсекают верхний рабочий остров стабильности. Работа фильтра масс возможна в верхней и нижней вершинах острова стабильности, когда возможна настройка разрешающей способности путем изменения наклона линии сканирования $a = 2 \lambda q$. На рисунке 5б представлены острова A, B, C, D , положения которых на плоскости a, q определены экспериментально. Можно видеть превосходное согласие теории (а) и эксперимента (б). В принципе возможна работа КФМ в других островах, например, острове B , однако в этом случае необходимо использование дополнительного фильтра для удаления ионов, попадающих через остров C , когда линия сканирования пересекает два острова. Указанная ситуация иллюстрируется на рисунке 5б, где показан масс-спектр, получаемый в островах стабильности B и A .

Квадрупольный параметрический резонанс согласно работе [5] достигается при условии:

$$T = 0,5 K T_0, K = 1, 2, 3 \dots \quad (35)$$

где $T = 2 \pi / \omega$ – период дополнительного ВЧ-напряжения $\pm V' \cos \omega t$, подаваемого на противоположные пары электродов КФМ (рис. 1), T_0 – период свободных колебаний ионов. Резонанс проявляется наиболее сильно на наинизших частотах (27; 28) секулярных колебаний, когда движение иона *периодично*. Тогда условия для резонанса примут вид

$$K \frac{2\pi}{\omega} = 0,5 \frac{2\pi}{\Omega_x}, K \frac{2\pi}{\omega} = 0,5 \frac{2\pi}{\Omega_y}. \quad (36)$$

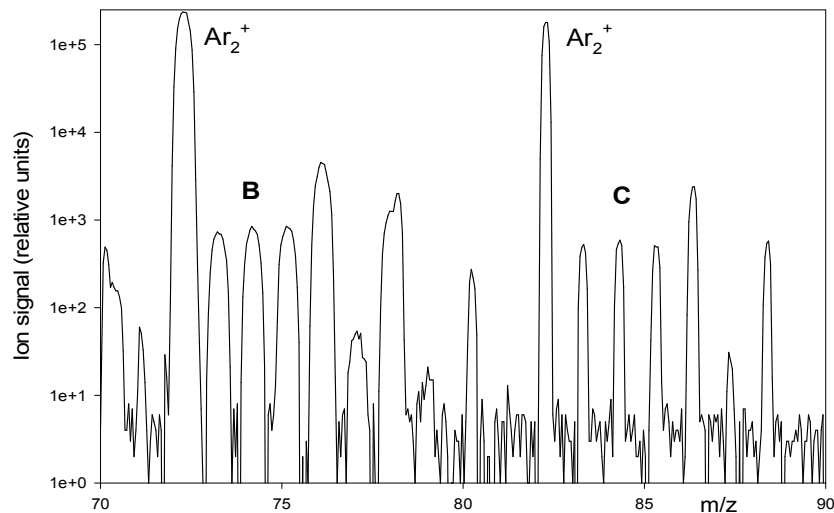


Рис. 6. Масс-спектр ионов аргона ($^{80}\text{Ar}_2^+$) и его изотопов, полученный при сканировании через два острова *B* и *C* при $q' = 3,6\%$. Энергия ионов равна 5 eV. $\omega = 9/10 \Omega = 2,25$ MHz, $V' = 64$ V, и $V = 1254$ V(p-p) [15]

В результате получаем, что при кратном отношении частот $\omega/\Omega = M/P$, где P и M – целые числа, полосы нестабильности следуют вдоль изолиний:

$$\beta_x = 1 - K \frac{\omega}{\Omega} \text{ и } \beta_y = K \frac{\omega}{\Omega}. \quad (37)$$

Таким образом, уравнения (37) подтверждаются как теоретически (рис. 5а), так и экспериментально (рис. 5б).

Методы параметрического возбуждения колебаний ионов

В уравнения движения ионов (14) и (15) входят следующие параметры: постоянное напряжение U , амплитуда переменного напряжения V и частота Ω . Следовательно, изменения указанных параметров по закону синуса или косинуса на указанных ранее частотах должны привести к параметрическому резонансному возбуждению колебаний ионов. Технически этого можно достичь: 1) путем амплитудной модуляции [2; 17]: а) постоянного напряжения $\pm(mU \cos(\omega t + \alpha) - V \cos \Omega t)$; б) переменного напряжения $\pm[U - mV \cos \Omega t \cos(\omega t + \alpha)]$; в) полного питающего напряжения $\pm(U - V \cos \Omega t) m \cos(\omega t + \alpha)$; 2) частотной или фазовой модуляции: $\pm(U - V \cos[m \cos(\omega t + \alpha) + \Omega t])$ [1], а также 3) использованием дополнительного ВЧ-напряжения [1]: $\pm[U - V \cos \Omega t - V' \cos(\omega t + \alpha)]$, где ω – угловая частота модулирующего сигнала, m – параметр модуляции, α – сдвиг фаз между ВЧ-напряжением и модулирующим сигналом, V' – амплитуда добавочного ВЧ-напряжения.

Ионно-оптические свойства фильтра масс с добавочным ВЧ-напряжением, работающим в верхнем острове стабильности, исследовались экспериментально и теоретически в работах [6; 7; 10; 13; 15; 18; 21; 22; 27–29]. Полезным свойством режима сепарации в острове стабильности является более качественная форма контура пропускания КФМ с цилиндрическими электродами, заключающаяся в подавлении низкомассового «хвоста» пика, что приводит к повышению изотопической чувствительности с 10^{-6} до 10^{-10} [6]. Эффект подавления «хвоста» пика иллюстрируется на рисунке 7, где приведена форма массового пика $^{103}\text{Rh}^+$ и более детально рассчитанная граничная часть контура пропускания. Другим важным и полезным свойством режима сепарации в верхнем острове стабильности является возможность эффективной работы КФМ при наличии пространственных гармоник поля – гексапольной и октапольной компонент поля [11; 18; 19]. Добавка 2-процентной гексапольной компоненты к квадрупольному полю приводит к повышению коэффициента пропускания КФМ даже по сравнению со случаем идеального поля.

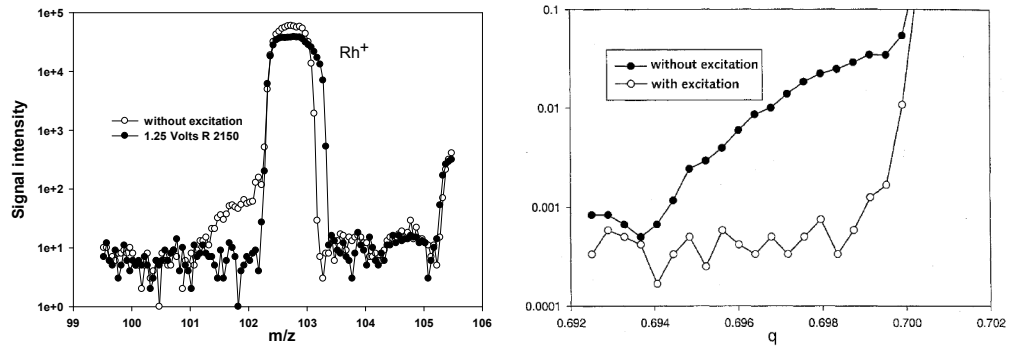


Рис. 7. (а) – устранение «хвоста» массового пика ионов $^{103}\text{Rh}^+$ с параметрическим возбуждением ($\nu = 9/10$ и $q' = 0,012$) и без возбуждения [9]; (б) – расчет низкокассового хвоста пика в обычном режиме ($\lambda = 0,166576$) и острове стабильности ($\lambda = 0,166666$, $q' = 0,012$) [13]

На рисунке 8 дана фотография торца фильтра масс с сильно смещенными и неодинаковыми круглыми электродами, генерирующими гексапольную пространственную гармонику электрического поля с амплитудой $A_3 = 0,012$ (12-процентной от основной квадрупольной компоненты). Наличие пространственных гармоник такой величины в обычном режиме работы КФМ приводит к потере разрешающей способности и резкому снижению пропускания ионов. Однако работа в верхнем острове стабильности позволяет резко увеличить разрешающую способность и пропускание, что иллюстрируется на рисунке 9 участком спектра с разрешающей способностью $R_{0,5} = 2500\text{--}2900$ порядка при $A_3 = 4$ процента.



Рис. 8. Фотография электродов КФМ, формирующих 12-процентную гексапольную компоненту ($A_3 = 0,12$); $r_0 = 4,5$ мм, $\theta = 7,69^\circ$, $r_x = 5,9378$ мм, $r_y = 5,1692$ мм [32]

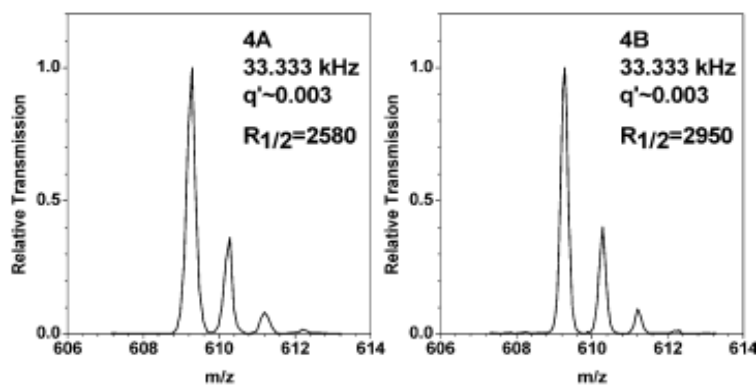


Рис. 9. Разрешающая способность $R_{0,5} = 2580$ ($A_3 = 0,03871$) и $R_{0,5} = 2950$ ($A_3 = 0,03973$), полученная на электродных «косых» структурах, указанных на рисунке 8 [32], в режиме работы верхнего острова стабильности [32].

Исследование ионно-оптических свойств режима сепарации ионов в верхнем острове стабильности при амплитудной модуляции питающих напряжений [17] показало, что возможно уменьшение требуемой длины круглых электродов в два раза по сравнению с обычным режимом. Это достигается за счет сокращения требуемого времени сортировки ионов при обеспечении одной и той же разрешающей способности.

Характеристики КФМ, такие, как коэффициент пропускания, разрешающая способность, требуемое время сортировки (разделения), влияние пространственных гармоник электрического поля, исследовались численными методами (моделированием траекторий ионов) в работе при частотной или фазовой модуляции ВЧ-напряжения [1].

Заключение

Работа в островах стабильности обнаруживает следующие полезные свойства: изотопическая чувствительность возрастает с 10^6 до 10^{10} и дает возможность получить качественный спектр на «плохих» электродных структурах. Последнее обстоятельство позволяет резко снизить затраты и стоимость на изготовление квадрупольного анализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов, А. Частотная и фазовая модуляция гармонического питания квадрупольного фильтра масс [Текст] / А. Баранов [и др.] // Масс-спектрометрия. – 2007. – № 4 (1). – С. 31–36.
2. Конёнков, Н.В. Квадрупольный фильтр масс с импульсным питанием [Текст] / Н.В. Конёнков [и др.] // Масс-спектрометрия. – 2005. – 2(3). – С. 99–208.
3. Слободенюк, Г.М. Квадрупольные масс-спектрометры [Текст]. – М. : Атомиздат, 1974.

4. Справочник по специальным функциям [Текст] / под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. – М. : Наука, 1979.
5. Физический энциклопедический словарь [Текст] / под ред. А.М. Прохорова. – М. : Советская энциклопедия, 1983.
6. Baranov, V.I. QMF Operation with Quadrupole Excitation [Text] / V.I. Baranov, N.V. Konenkov, S.D. Tanner // Plasma Source Mass Spectrometry, The New Millenium / G. Holland, S.D. Tanner. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2001. – P. 63–72.
7. Collings, B.A. Observation of Higher Order Quadrupole Excitation Frequencies in Linear Ion Trap [Text] / B.A. Collings, D.J. Douglas // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2000. – Vol. 11. – P. 1016–1022.
8. Dawson, P.H. Ion optical properties of quadrupole Mass Filters [Text] // Advances in Electronics and Electron Physics. – 1980. – Vol. 53. – P. 153–208.
9. Dawson, P.H. Source-analyzer Coupling in the Qudrupole Mass Filter [Text] // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. – 1990. – Vol. 100. – P. 41–45.
10. Devant, G. Patent FR [Text] 2,620, 568. – 1989.
11. Ding, C. Quadrupole mass filters with octopole fields [Text] / C. Ding, N.V. Konenkov, D.J. Douglas // Rapid. Commun. Mass Spectrom. – 2003. – Vol. 17. – P. 2495–2502.
12. Du Z. Elemental analysis with quadrupole mass filters operated in higher stability regions [Text] / Z. Du, D.J. Douglas, N.V. Konenkov // J. Analyt. Atomic Spectrom. – 1999. – Vol. 14(8). – P. 1111–1119.
13. Glebova, T. Quadrupole mass filter transmission in island A of the first stability region [Text] / T. Glebova, N.V. Konenkov // Europ. J. Mass Spectrom. – 2002. – Vol. 8. – P. 201–205.
14. Hunter, K.L. An Improved Model of the Fringing Fields of a Quad-rupole Mass Filter [Text] / K.L. Hunter, B.J. McIntosh // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. – 1989. – Vol. 87. – P. 157–164.
15. Konenkov, N.V. Quadrupole Mass Filter Operation with Auxiliary Quadrupole Excitation: Theory and Experiment [Text] / N.V. Konenkov [et al.] // Int. J. Mass Spectrom. – 2001. – Vol. 208. – P. 17–27.
16. Konenkov, N.V. QMF acceptance in mode separation of the second (intermediate) stability zone [Text] / N.V. Konenkov, G.A. Mogilchenko, S.S. Silakov // J. Tech. Phys. – 1992. – Vol. 62. – Is. 9. – P. 165–169.
17. Konenkov, N. Upper Stability Island of the Quadrupole Mass Filter with Amplitude Modulation of the Applied Voltages [Text] / N. Konenkov, A. Korolkov, M. Machmudov // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2005. – Vol. 16. – P. 379–387.
18. Konenkov, N.V. Mass analysis in islands of stability with linear quadrupoles with added octopole fields [Text] / N.V. Konenkov [et al.] // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2007. – Vol. 18. – P. 826–834.
19. Konenkov, N. Method of operating quadrupoles with added multipole fields to provide mass analysis in islands of stability [Text] : US Patent 7709786 / Konenkov N. [et al.]. – 2010.
20. Kozo, M.J. Development of Quadrupole Mass Spectrometers and Ion Optical Devices [Text] // Mass Spectrom. Soc. Jpn. – 2009. – Vol. 57, N 1. – P. 23–29.
21. Kozo, M. US Patent 5,227,629 [Text]. – 1993.
22. Luo, C. Mass Peak Shape Improvement of a Quadrupole Mass Filter when Operating with a Rectangular Wave Power Supply [Text] / C. Luo [et al.] // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2009. – Vol. 23/17. – P. 2793–2801.

23. March, R.E. *Quadrupole Storage Mass Spectrometry* [Text] / R.E. March, R.S. Hughes, S.F. Todd. – N.Y. : Wiley, 1989. – P. 31–110.
 24. McIntosh, B.J. Influence of Realistic Fringing Fields on the Acceptance of a Quadrupole Mass Filter [Text] / B.J. McIntosh, K.L. Hunter // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* – 1989. – Vol. 87. – P. 165–179.
 25. McLachlan, N.W. *Theory and Application of Mathieu Functions* [Text]. – N.Y. : Oxford University Press, 1947.
 26. *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications* [Text] / Ed. P.H. Dawson ; American Institute of Physics. – N.Y., 1995. (Originally published by Elsevier, Amsterdam, 1976).
 27. Sudakov, M.Yu. Matrix Methods for the Calculation of Stability Diagrams in Quadrupole Mass Spectrometry [Text] / M.Yu. Sudakov, D.J. Douglas, N.V. Kononov // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 2002. – Vol. 13, N 6. – P. 597–613.
 28. Sudakov, M. Excitation Frequencies of Ions Confined in a Quadrupole Field with Quadrupolar Excitation [Text] / M. Sudakov [et al.] // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 2001. – Vol. 11. – P. 11–18.
 29. *Theory of Quadrupolar Excitation. Part IV* [Text] / R.L. Alfred [et al.] // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1993. – Vol. 124. – P. 171–185.
 30. Todd, J.F.F. The Quadrupole Ion Store (QUISTOR). PART X. Space Charge and Ion Stability. B. On the Theoretical Distribution and Density of Stored Charge in RF quadrupole Fields [Text] / J.F.F. Todd [et al.] // *Int. J. Mass spectrum. Ion Phys.* – 1980. – Vol. 35. – P. 107–150.
 31. Wiedemann, H. *Particle accelerator. Physics I* [Text]. – Second Edition. – Springer, 2003. – P. 152–157.
 32. Zhao, X.Z. Overcoming Field Imperfections of Quadrupole Mass Filters with Mass Analysis in Islands of Stability [Text] / X.Z. Zhao [et al.] // *Anal. Chem.* – 2009. – Vol. 81, N 14. – P. 5806–5811.
 33. Zhao, X. Parametric excitations of trapped ions in a linear rf ion trap [Text] / X. Zhao, V.L. Ryjkov, H.A. Schuessler // *Phys. Rev.* – 2002. – N 66. – P. 063414.
- N.V. Kononov, Yu.V. Strashnov, M.N. Mahmudov**

PARAMETRIC RESONANCE EXCITATION OF ION OSCILLATIONS IN QUADRUPOLE RF FIELD

The paper presents a review of researches dealing with ion-optical properties of ion motion in quadrupole electrical RF fields. It provides a detailed analysis of working stability region and ion motion equations. It dwells on the acceptance of the QMF, which predetermines admissible initial ion positions and velocities. It also provides a frequency spectrum of ion oscillations. The paper treats the role of periodic ion oscillations frequencies near the tip and provides the results of recent studies of parametric resonance excitation of ion oscillations. The article also deals with methods for the formation of islands of stability: (i) the use of additional RF voltage, (ii) an amplitude voltage modulation and (iii) the phase or frequency RF voltage modulation. The paper provides experimental data illustrating the operation in the islands of stability.

quadrupole mass-filter (QMF), Mathieu equation, stability zones, stability region, stability parameter, acceptance, transmission curves, entrance fringing fields, parametric resonance, instability bands, stability islands, peak shape, mass spectrum, resolution power.