

Н.В. Коненков, М.Н. Махмудов, Ю.В. Страшнов

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КВАДРУПОЛЬНОГО ФИЛЬТРА МАСС
ПРИ ФАЗОВОЙ И ЧАСТОТНОЙ МОДУЛЯЦИИ**

Представлены результаты исследования ионно-оптических свойств острова стабильности на основе описания движения ионов в фазовом пространстве, создаваемого частотной или фазовой модуляциями высокочастотного напряжения. Из широкого спектра условий частотной модуляции выделяются случаи низкочастотной ($\nu = 1/10$) и высокочастотной модуляции ($\nu = 9/10$).

фазовая модуляция, частотная модуляция, аксептанс, траектории ионов, спектр колебаний ионов, остров стабильности.

Временная функция, описывающая форму питающего напряжения, имеет вид [1; 4]

$$g(\xi) = a + 2q \cos[2(\xi - \xi_0) + m \cos(2\nu(\xi - \xi_0) - 2\alpha)] \quad (1)$$

и не зависит от типа модуляции. Тип определяется технической реализацией – фазовой или частотной модуляцией [2].

**Рабочие острова стабильности
и частотный спектр колебаний ионов**

На рисунке 1 приведены острова стабильности, создаваемые низкочастотной и высокочастотной модуляцией с параметром модуляции $m = 0,03$. Можно заметить, что низкочастотная модуляция с $\nu = 1/10$ не «отрывает» существенно остров от исходной области устойчивости, так как координаты верхней вершины незначительно отличаются от координаты первой области стабильности. Сильные полосы неустойчивости формируются вдоль изолиний $\beta x = P(P-1) = 9/10$ и $\beta y = 1/P = 1/10$ невозмущенной зоны стабильности при высокочастотной модуляции с $\nu = 9/10$. В результате остров стабильности существенно смещается на плоскости параметров a, q .

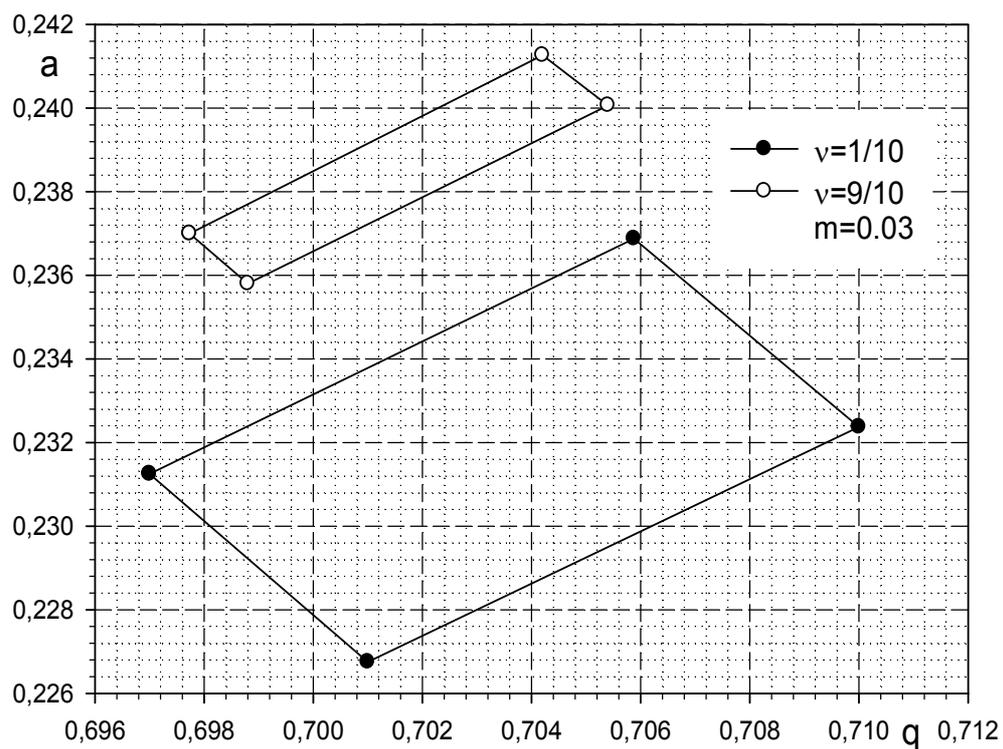


Рис. 1. Острова стабильности с низкочастотной ($\nu = 1/10$) и высокочастотной модуляцией ($\nu = 9/10$) и индексом (параметром) $m = 0,03$

Траектории ионов по координатам x и y в четырехугольнике стабильности с параметрами $\nu = 1/10$, $m = 0,03$ в рабочей точке $a = 0,236$, $q = 0,5058$ и указанными начальными условиями показаны на рисунке 2.

Колебания по координате x имеют ярко выраженный характер биений, по координате y колебания низкочастотные со слабой амплитудной модуляцией. Можно видеть, что колебания по координате x – квазипериодические, так как картина в узлах траектории изменяется.

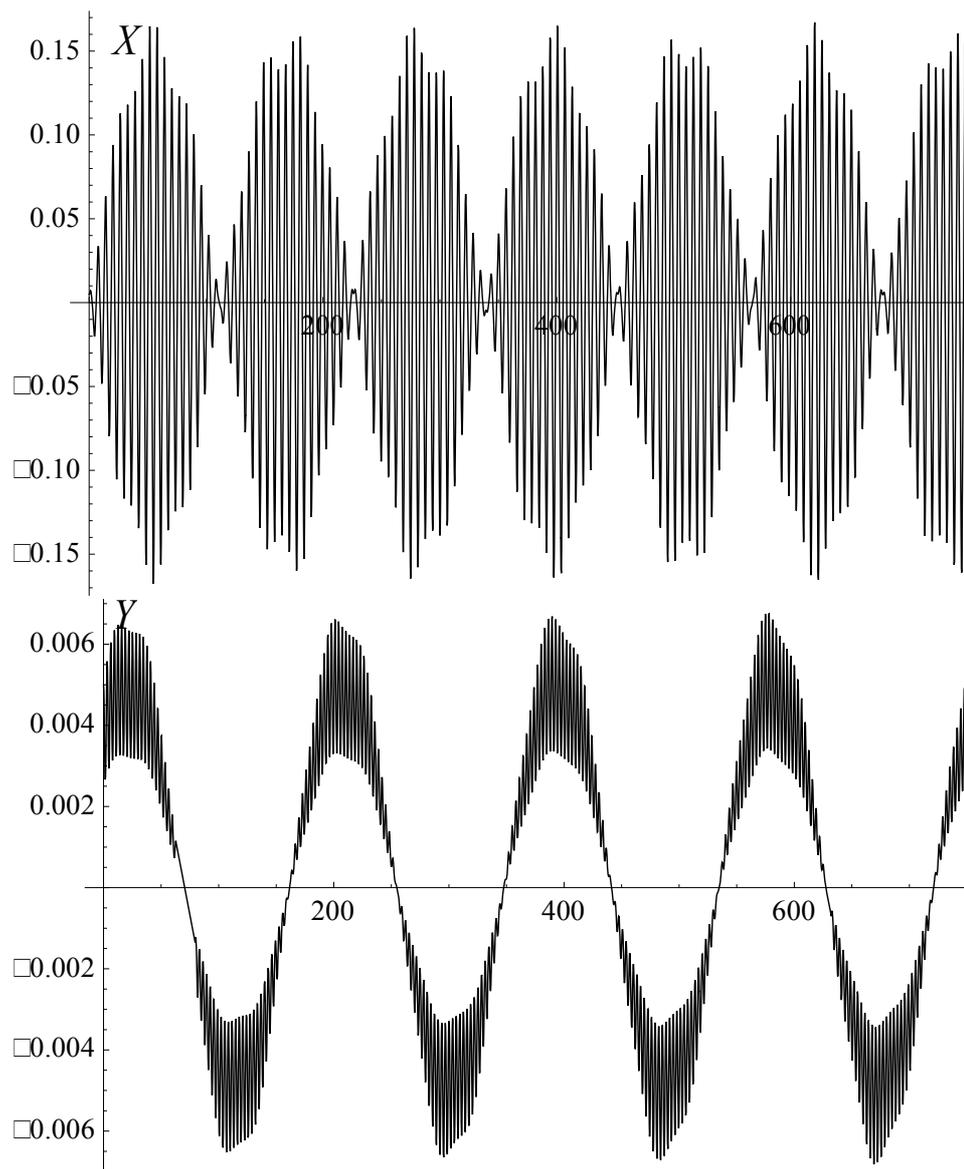


Рис. 2. Траектории ионов в острове стабильности ($\nu = 1/10$, $m = 0,03$)

в точке $a = 0,236$, $q = 0,5058$ с начальными условиями:

$$x(0) = y(0) = 0,005r_0, v_x(0) = v_y(0) = 0, \zeta_0 = 0, \alpha = 0$$

Спектры быстрого Фурье преобразования (БПФ) [3], для траекторий ионов, изображенных на рисунке 2, приведены нами на рисунке 3. По координа-

те x имеется мощный дублет гармоник с близкими частотами $0,488 \Omega$ и $1,512 \Omega$. Этот дублет повторяется вблизи частоты Ω . По координате y основная гармоника колебаний ионов имеет частоту $0,016 \Omega$.

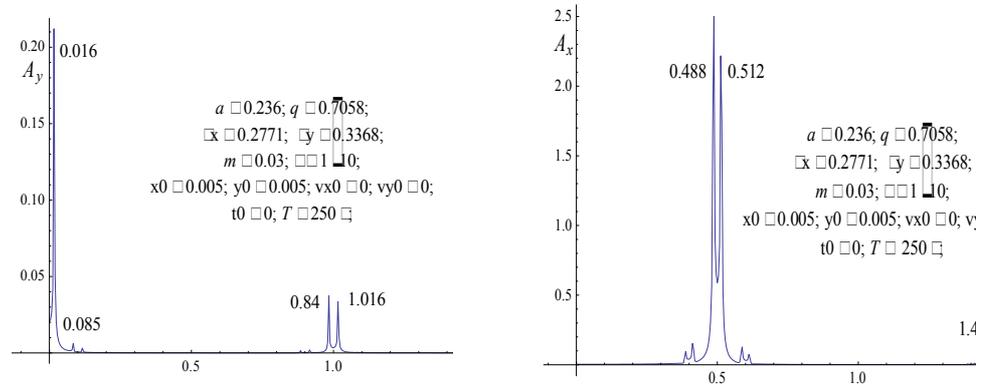


Рис. 3. БПФ-спектры колебаний по координатам x и y для траекторий ионов, показанных на рисунке 2

Структура частотного спектра колебаний ионов при низкочастотной фазовой модуляции высокочастотного (ВЧ) напряжения имеет вид

$$\omega_n / \Omega = \left| \pm n + \beta / 2 \pm k\delta(a, q) / 2P \right|, \quad n, k = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Вычислим величину δ по данным рисунка 3 и затем сравним ее с величиной параметра стабильности β' , определенного за период πP . Для колебаний по координате x имеем $\beta_x = (P-1)/P = 9/10$ и $\beta_y = 1/P = 1/10$. Величина δ в соответствии с уравнением (2) должна удовлетворять условиям:

$$\begin{aligned} n = 0: & 0,45 - k\delta/20 = 0,512, \quad k\delta = 1,24; \\ n = -1: & 0,55 - k\delta/20 = 0,488, \quad k\delta = 1,24; \\ n = 1: & 1,45 - k\delta/20 = 1,512, \quad k\delta = 1,24; \\ n = 2: & 1,55 - k\delta/20 = 1,488, \quad k\delta = 1,24. \end{aligned}$$

При $k = 4$ величина $\delta = 0,31$ наиболее близка к параметру стабильности $\beta'_x = 0,277$.

Аналогично для y -колебаний получаем ($\beta_y = 1/P = 1/10$):

$$\begin{aligned} n = 0: & 0,05 + k\delta/20 = 0,016, \quad k\delta = 0,66; \\ n = -1: & 0,95 - k\delta/20 = 1,016, \quad k\delta = 0,66; \\ n = 1: & 1,05 - k\delta/20 = 0,984, \quad k\delta = 0,66. \end{aligned}$$

При $k = 2$ величина $\delta = 0,33$ наиболее близка к параметру стабильности $\beta'_y = 0,337$. Таким образом, использование величины β' вместо подгоночного параметра δ позволяет лишь приближенно определить только для рассматриваемого случая спектр частот колебаний ионов в верхнем острове стабильности с погрешностями:

$$\varepsilon_x = \frac{|\beta_x - \delta_x|}{\beta_x} * 100\% = \frac{|0.277 - 0.31|}{0.277} * 100\% = 12\%;$$

$$\varepsilon_y = \frac{|\beta_y - \delta_y|}{\beta_y} * 100\% = \frac{|0.337 - 0.33|}{0.337} * 100\% = 2.1\%;$$

Рассмотрим спектр колебаний ионов в верхнем острове (рис. 1) при высокочастотной фазовой модуляции при соотношении частот $\nu = 9/10$. Спектры колебаний ионов по координатам x и y в рабочей точке $a = 0,2408$, $q = 0,7042$ представлены на рисунке 4.

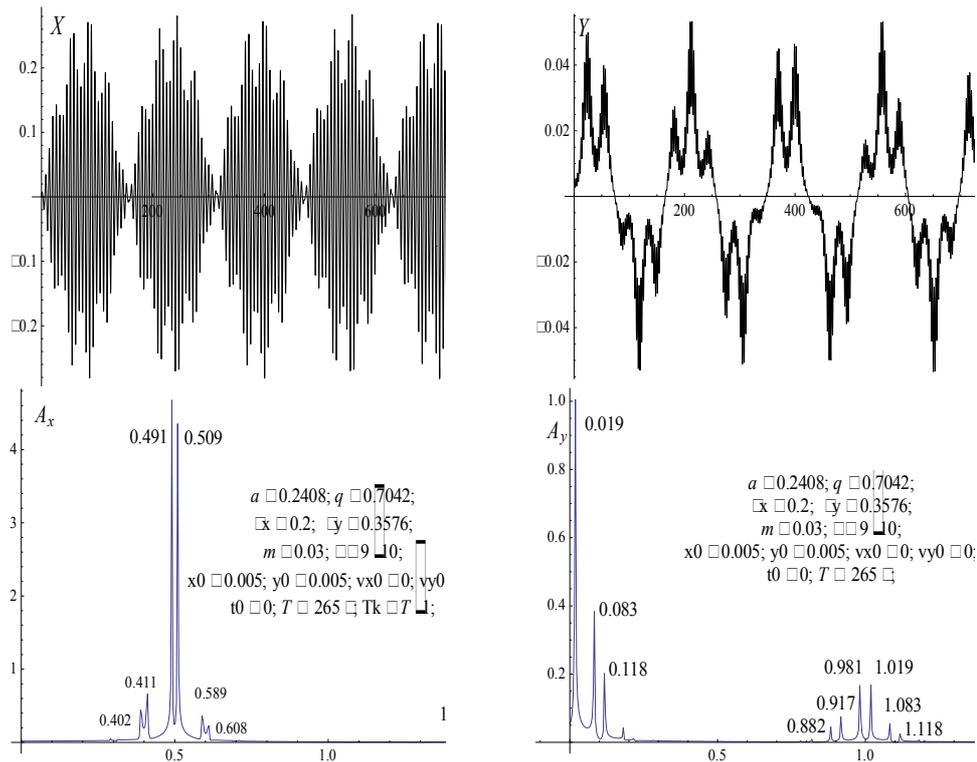


Рис. 4. Траектории ионов в точке острова стабильности $a = 0,2408$, $q = 0,7042$ с параметрами $m = 0,03$, $\nu = 9/10$ при указанных начальных условиях и соответствующие им БПФ-спектры колебаний

Дублет гармоник с частотами $0,509 \Omega$ и $0,491 \Omega$ представлен с хорошей разрешающей способностью, $R = 0.5 / \Delta\omega_n = \frac{0.5}{0.509 - 0.491} \cong 28$, что соответствует абсолютной разрешающей способности по частоте $\Delta\omega_n = 0,018 \Omega$.

Фазовые эллипсы и аксептанс квадрупольного фильтра масс при частотной модуляции

На рисунке 5 представлены фазовые эллипсы при частотной модуляции ВЧ-напряжения при соотношении частот $\nu = 1/10$, $\nu = 9/10$ и параметре модуляции $m = 0,03$ в точках $a = 0,2362$, $q = 0,7059$ и $a = 0,2406$, $q = 0,7042$ соответственно вблизи рабочей вершины четырехугольников стабильности, показанных на рисунке 1. Из представленных данных следует, что имеются несущественные различия случаев низкочастотной ($\nu = 1/10$) и высокочастотной модуляции ($\nu = 9/10$).

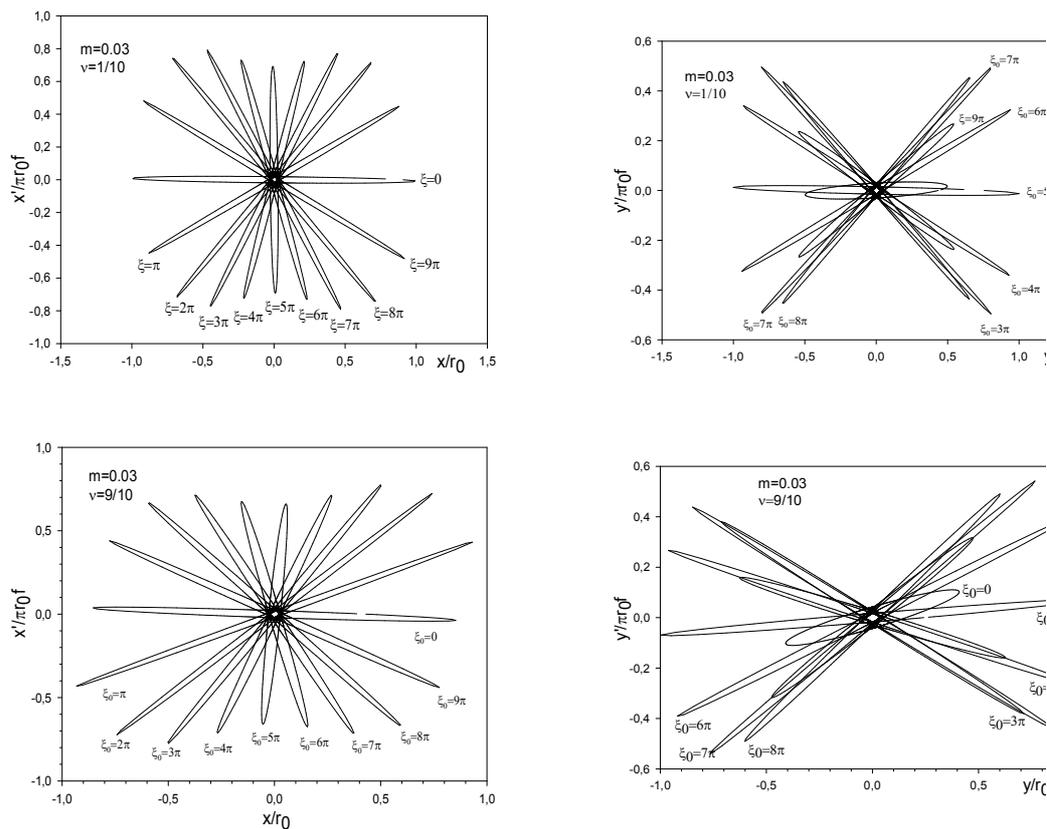


Рис. 5. Фазовые эллипсы в точке острова стабильности $a = 0,2362$, $q = 0,7059$ с параметрами $m = 0,03$, $\nu = 1/10$ и в точке $a = 0,2406$, $q = 0,7042$ острова стабильности с параметрами $m = 0,03$, $\nu = 9/10$ при сдвиге фаз $\alpha = 0$

Контуры пропускания, определенные по 50-, 75- и 100-процентному уровням пропускания квадрупольного фильтра масс, показаны на рисунке 6. Они рассчитаны в рабочих точках $a = 0,2362$, $q = 0,7059$ и $a = 0,2406$, $q = 0,7042$

в островах стабильности с параметрами $m = 0,03$, $\nu = 1/10$ и $m = 0,03$, $\nu = 9/10$ (рис. 1). Представлен случай, когда входные краевые поля отсутствуют, то есть время пребывания ионов в краевой области мало. Случай высокочастотной модуляции ($\nu = 9/10$) характеризуется малой величиной акцептанса по координате y по сравнению с акцептансом по координате x . Структура x - и y -контуров пропускания при низкочастотной модуляции ($\nu = 1/10$) аналогична контурам при работе в обычном режиме [5] – первой области стабильности.

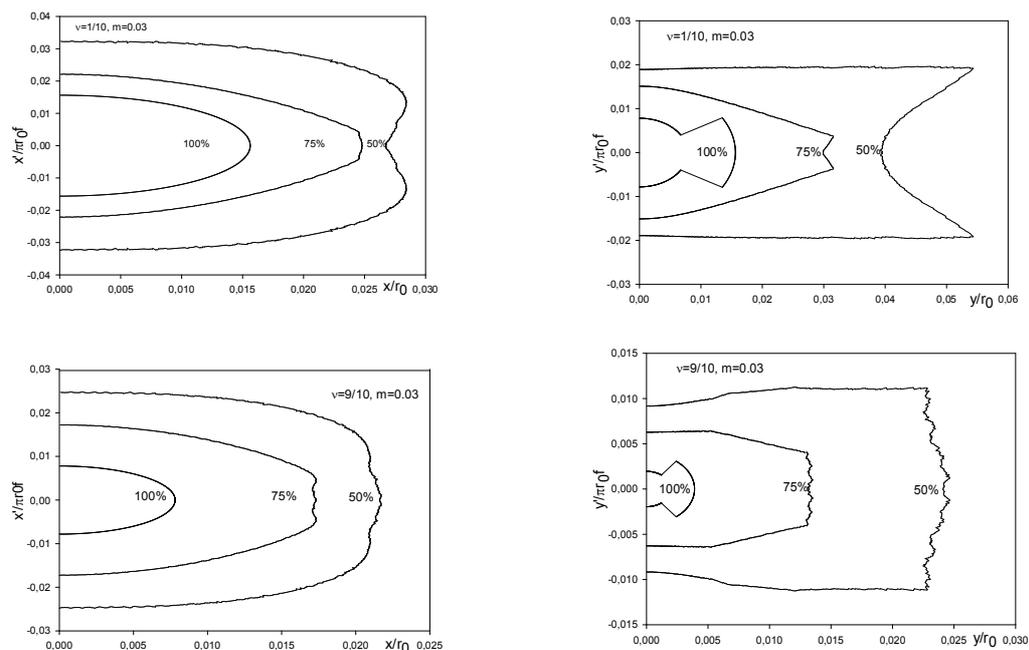


Рис. 6. Контур пропускания 50-, 75- и 100-процентные уровни для координат x и y при низкочастотной ($\nu = 1/10$) и высокочастотной ($\nu = 9/10$) фазовой модуляции питающих напряжений; индекс модуляции $m = 0,03$, краевые поля отсутствуют ($n_f = 0$)

Влияние краевого входного поля на акцептанс квадрупольного фильтра масс, работающего в островах стабильности (рис. 1), иллюстрируется на рисунке 7. С хорошим приближением можно считать, что осевая скорость ионов постоянна в приосевой области краевого поля, когда координаты ионов $x, y \ll r_0$. В этом случае влияние краевого поля можно характеризовать временем пролета краевой

области n_f с линейным размером $1,5r_0$. Время пролета n_f представлено на рисунке 6 в числе периодов ВЧ-напряжения.

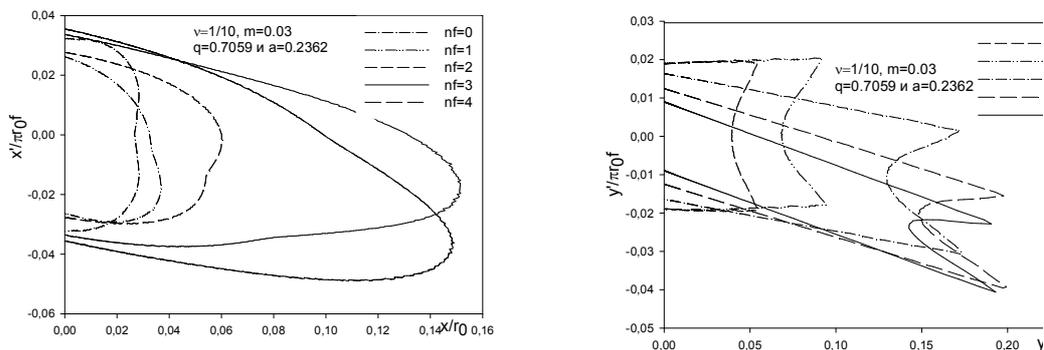


Рис. 7. Контурь, определенные по 50-процентному уровню пропускания, для различных значений времени пролета $n_f=0, 1, 2, 3$ и 4 (периода ВЧ-поля) при низкочастотной модуляции

В рассмотренных выше случаях с уменьшением осевой скорости v_z , определяемой ускоряющей разностью потенциалов U_z между точкой рождения в ионном источнике и потенциалом квадруполя, x -акцептанс значительно возрастает. С точки зрения увеличения разрешающей способности это является благоприятным фактором. Однако результирующий акцептанс анализатора контролируется y -акцептансом (площадь, ограничиваемая контуром), который начинает убывать приблизительно с $n_f=3$.

Для случая высокочастотной модуляции ($v = 9/10$) акцептансы по координатам x и y показаны на рисунке 8. Из рисунка 8 следует, что результирующий акцептанс, величина которого определяется произведением площадей, очерченных контурами, ограничивается y -акцептансом, величина которого в свою очередь ограничивается малыми аксиальными скоростями ионов.

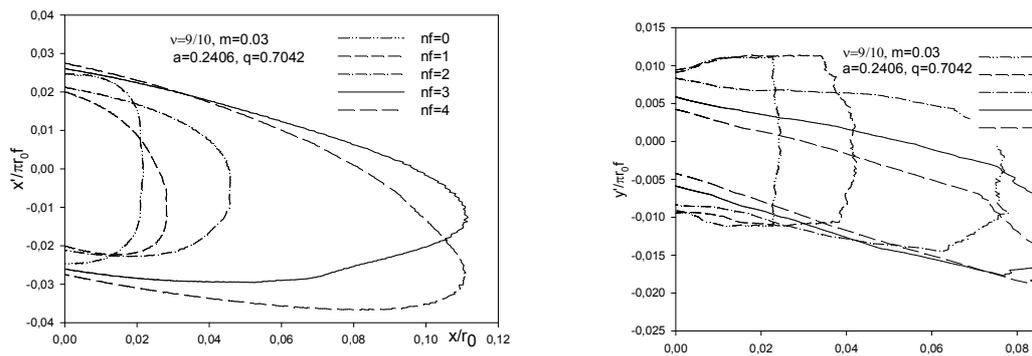


Рис. 8. X- и Y-аксептансы, определенные по 50-процентному уровню пропускания, в точке острова стабильности $a = 0,2406$, $q = 0,7042$ с параметрами $m = 0,03$, $\nu = 9/10$

Частотный спектр колебаний по координате x содержит мощный дублет гармоник с близкими частотами, симметрично расположенными относительно частоты $\Omega/2$, что и определяет вид колебаний в форме биений. По координате y доминируют низкочастотные гармоники с частотами, близкими к нулевой частоте. Структура спектра отражается эмпирически определенной формулой

$$\omega_n / \Omega = |\pm n + \beta / 2 \pm k\delta(a, q) / 2P|, \quad n, k = 0, 1, 2, \dots, \quad 3)$$

где $\beta_x = P/(P-1)$ и $\beta_y = 1/P$, и $\omega/\Omega = k/P$ – простая несократимая дробь, k и P – целые числа, $k < P$, ω – частота модулирующего гармонического сигнала, Ω – частота рабочего ВЧ-напряжения.

Имеются значительные различия в величине аксептанса при частотной модуляции: при низкой частоте модулирующего сигнала $\omega = \Omega/10$ аксептансы по координатам x и y по величине соответствуют друг другу и поэтому на практике выгодно использовать низкочастотную фазовую или частотную модуляцию. Максимум комбинированного аксептанса по координатам x и y соответствует аксиальной кинетической энергии ионов, когда они проходят область входного краевого поля ($1,5r_0$) за время, равное приблизительно трем периодам ВЧ-напряжения ($n_f = 3$).

Плотность ионов по сечению пучка возрастает в приосевой области фильтра масс, при этом пучок ионов сжат по оси x .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ РЕСУРСОВ

1. Баранов, А. Частотная и фазовая модуляция гармонического питания квадрупольного фильтра масс [Текст] / А. Баранов [и др.] // Масс-спектрометрия. – 2007. – № 1/4. – С. 31–36.
2. Харкевич, А.А. Теоретические основы радиосвязи [Текст].– М. : Гос. издат. технико-теор. лит.-ры. 1961,

3. Fast Fourier transform [Electronic resource] // Wikipedia, the free encyclopedia. – 2011. Access : http://en.wikipedia.org/wiki/Fast_Fourier_transform

4. McIntosh, B.J. Influence of Realistic Fringing Fields on the Acceptance of a Quadrupole Mass Filter / B.J. McIntosh, K.L. Hunter // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. – 1989. – Vol. 87. – P. 165–179.

5. Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications [Text] / ed. by P.H. Dawson // American Institute of Physics. – N.Y., 1995.

N.V. Konnenkov, YU.V. Makhmudov, Yu.V. Strashnov

THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF QUADRUPOLE FILTER IN PHASE AND FREQUENCY MODULATION

The paper provides the results of investigation of ion-optical properties of stability islands, which rely on the description of ion movements in phase space created by phase and frequency modulation of high frequency. The paper centers on low frequency modulation ($\nu = 1/10$) and high frequency modulation ($\nu = 9/10$).

phase modulation, frequency modulation, acceptance, ion trajectories, oscillation spectrum of ions, stability island.