

УДК 53

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

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЛЬТРА МАСС
ПРИ АМПЛИТУДНОЙ МОДУЛЯЦИИ
ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ**

Исследуются фазово-динамические характеристики фильтра масс с параметрическим возбуждением колебаний ионов путем амплитудной модуляции питающих напряжений, в частности, случаи амплитудной модуляции сигналом высокой ($\nu = 9/10$) и низкой частоты ($\nu = 1/10$). При указанных соотношениях частот наиболее интенсивны полосы возбуждения вдоль изолиний $\beta_x = 0,9$ и $\beta_y = 0,1$, отсекающих верхний рабочий остров стабильности.

теоретическая физика, математическое моделирование, оптика заряженных частиц, квадрупольный фильтр масс, острова стабильности.

Применение временных гармоник электрического поля приводит к параметрическому резонансному возбуждению колебаний ионов и образованию островов стабильности на плоскости параметров a, q уравнения Матье. Работа в островах позволяет увеличить разрешающую способность и изотопическую чувствительность фильтра масс при использовании цилиндрических электродов с относительно грубой сборкой анализатора. Изучение ионно-оптических свойств этих островов в терминах фазовой и пространственной динамики позволяет определить условия оптимального согласования как статического, так и импульсного источника ионов с квадрупольным анализатором.

Уравнения движения и верхний остров стабильности

Используемые уравнения движения ионов по поперечным координатам x и y анализатора имеют вид [1, 2]:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + \{a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)[1 + m \cos(2\nu(\xi - \xi_0) + 2\alpha)]\} f(z)x = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - \{a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0)[1 + m \cos(2\nu(\xi - \xi_0) + 2\alpha)]\} f(z)y = 0, \quad (2)$$

$$z = \frac{z_f \xi}{n_f \pi}; \quad f(z) = 1 - \exp(-2.13z - 1.55z^2), \quad (3)$$

где

$$a = \frac{8eU}{m_i \Omega^2 r_0^2}, \quad q = \frac{4eV}{m_i \Omega^2 r_0^2}, \quad \nu = \frac{\omega}{\Omega}, \quad \xi = \frac{\Omega t}{2}, \quad (4)$$

ξ_0 – начальная фаза влета иона в высокочастотном (ВЧ) поле, e и m_i – заряд и масса иона, U – постоянное напряжение, V – амплитуда ВЧ-напряжения, r_0 – радиус вписанной окружности между вершинами четырех электродов фильтра масс (радиус поля [3]), ω – частота модуляции, m – коэффициент модуляции, α – сдвиг фаз между ВЧ-напряжением и сигналом модуляции, где z – осевая безразмерная координата, n_f – число периодов ВЧ-поля пребывания ионов в краевом поле с линейным размером $z_f = 1,5 r_0$.

Уравнения 1 – 3 описывают движение ионов в краевом поле с экспоненциально возрастающим потенциалом на входе фильтра масс [4; 5] и при $f(z) = 1$ – движение ионов в квадрупольном поле анализатора [6; 7].

При модуляции на относительной частоте $\nu = \omega/\Omega = K/P$, когда величина ν – простая несократимая дробь и K и P – целые числа, причем $K < P$, полосы неустойчивости следуют вдоль изо- β линий (β – параметр стабильности или характеристический показатель) [8]:

$$\beta = \frac{K}{P}, \quad K = 1, 2, \dots, P-1. \quad (5)$$

Здесь исследуется верхний остров стабильности, формируемый полосами неустойчивости с $\beta_x = (P-1)/P$ и $\beta_y = 1/P$. В частности, при $\nu = 9/10$ наиболее интенсивные полосы локализуются вдоль $\beta_x = 0,9$ и $\beta_y = 0,1$ вблизи границ невозмущенной первой области стабильности. Поэтому выбор $\nu = 9/10$ обусловлен также этим обстоятельством.

На рисунке 1 показан верхний остров стабильности на плоскости параметров a, q для трех значений коэффициента модуляции $m = 0,01, 0,02$ и $0,03$ при относительной частоте модуляции $\nu = \omega/\Omega = 9/10$. С увеличением коэффициента модуляции m уменьшается площадь четырехугольника (острова) стабильности и остров смещается вверх по оси a . Каждый из них может быть использован для разделения ионов по удельным зарядам, как и в случае первой области.

В острове существуют две рабочие вершины – верхняя B и нижняя D , вблизи которых возможна настройка разрешающей способности путем изменения наклона линии сканирования $a = 2\lambda q$. Линия сканирования, проходящая через вершину C , соответствует минимальной разрешающей способности $R = q/\Delta q \approx 64$ для четырехугольника с $m = 0,01$.

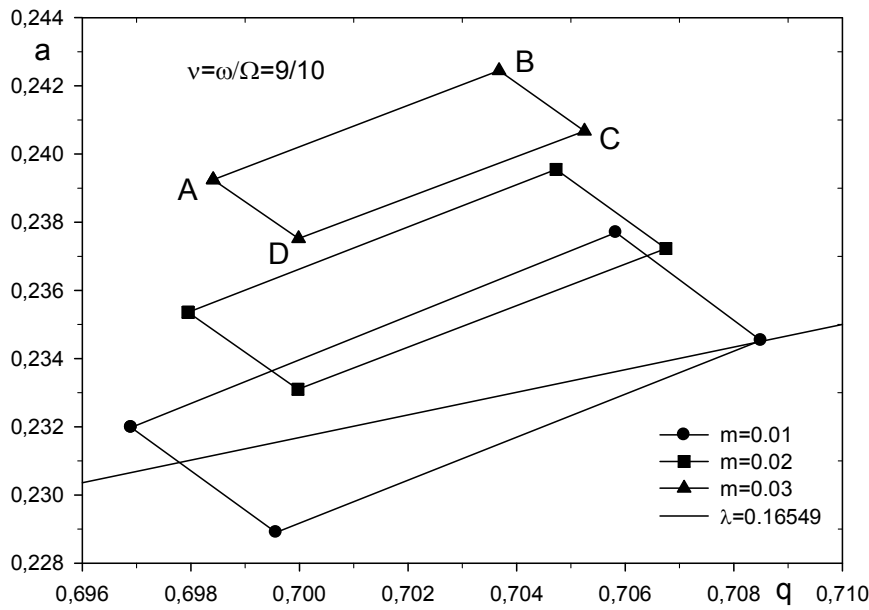


Рис. 1. Верхние острова стабильности для трех значений коэффициента модуляции ВЧ-напряжения $m = 0,01, 0,02, 0,03$ и относительной частоте модуляции $v = 9/10$

На рисунке 2 представлены колебания ионов по поперечным координатам x и y с указанными начальными условиями. Доминирующим по координате x является дублет на частотах $0,532\Omega$ и $0,468\Omega$, формирующий колебания в форме биений. В спектре наблюдаются добавочные гармоники, частоты которых симметричны по отношению к частоте $0,5\Omega$. Наличие этих частот обусловлено проявлением модулирующего сигнала с частотой $v/\Omega = 9/10\Omega$. Гармоники колебаний по координате y располагаются симметрично относительно частот 0 и 1Ω . Структура спектра колебаний такая же, как и для случая добавочного напряжения.

Для расчета частот гармоник колебаний ионов, спектры которых показаны на рисунке 2, используем формулу:

$$\omega_n / \Omega = \left| \pm n + \beta / 2 \pm k\beta' / 2P \right|, \quad n, k = 0, 1, 2, \dots; \quad (6)$$

$$\beta' = \begin{cases} 1 - \beta, & \text{если } \beta \geq 0,5 \\ \beta, & \text{если } \beta \leq 0,5 \end{cases}$$

где β_i – параметр стабильности в острове.

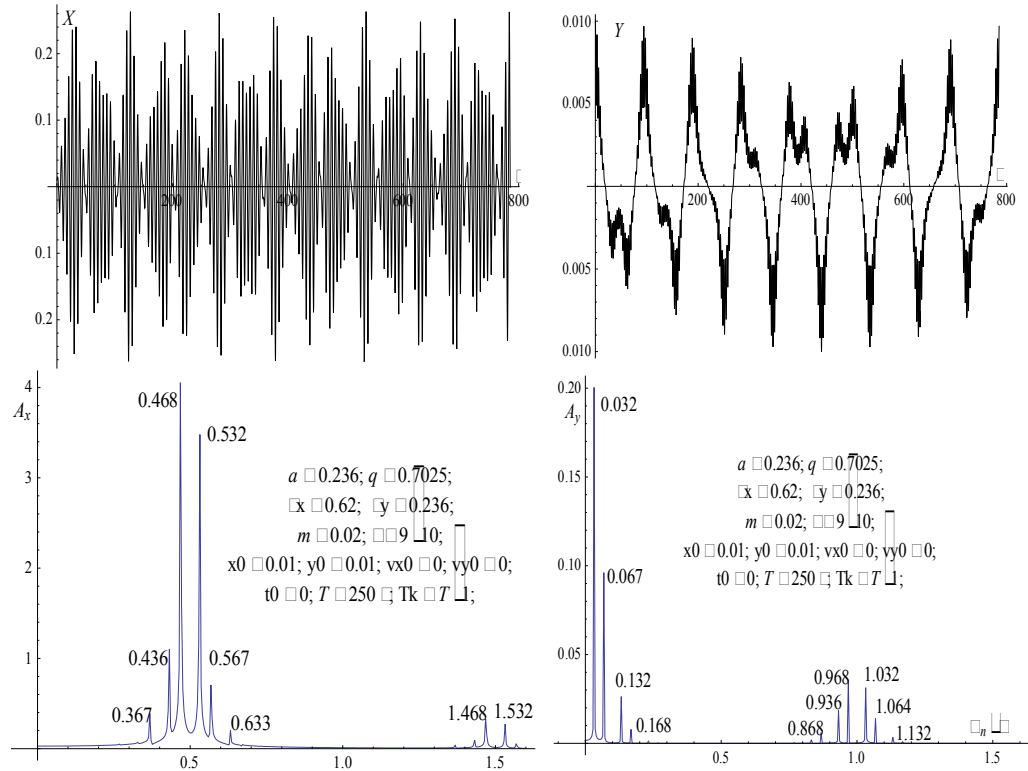


Рис. 2. Траектории ионов по координатам x и y и спектры их колебаний в острове стабильности с параметрами $m = 0,02$, $\nu = 9/10$ (рабочая точка $a = 0,236$, $q = 0,7025$ ($\beta_{ix} = 0,62$, $\beta_{iy} = 0,236$); начальные условия: $x_0 = y_0 = 0,01$, $x'_0 = y'_0 = 0$)

Исходные данные: $\beta_x = 0,45$, $\beta_y = 0,1$, $\beta'_x = 1 - \beta_{ix} = 0,38$, $\beta'_y = \beta_{iy} = 0,236$.

Для координаты x получаем для $n = 0$:

$$n = 0, k = 4: \omega_{nk} = 0,45 + 4 \cdot 0,38/20 = 0,526, \omega_n/\Omega = 0,532;$$

$$n = 0, k = 6: \omega_{nk} = 0,45 + 6 \cdot 0,38/20 = 0,564, \omega_n/\Omega = 0,567;$$

$$n = 0, k = 9: \omega_{nk} = 0,45 + 9 \cdot 0,38/20 = 0,621, \omega_n/\Omega = 0,633.$$

Для координаты y находим:

$$n = 0, k = -2: \omega_{nk} = 0,05 - 2 \cdot 0,236/20 = 0,026, \omega_n/\Omega = 0,032;$$

$$n = 0, k = 1: \omega_{nk} = 0,05 + 1 \cdot 0,236/20 = 0,062, \omega_n/\Omega = 0,067;$$

$$n = 0, k = 7: \omega_{nk} = 0,05 + 7 \cdot 0,236/20 = 0,133, \omega_n/\Omega = 0,132;$$

$$n = 0, k = 9: \omega_{nk} = 0,05 + 8 \cdot 0,236/20 = 0,156, \omega_n/\Omega = 0,168.$$

Таким образом, формула (6) является приближенной и отражает структуру спектра.

На рисунках 3а и 3б показаны параметры A , B и Γ эллипсов захвата для поперечных координат x и y в зависимости от начальной фазы ξ_0 при двух значениях сдвига фаз $\alpha = 0$ и $\alpha = \pi/2$ в рабочей точке $a = 0,2331$, $q = 0,69965$ вблизи вершины D . При соотношении частот $\nu = \omega/\Omega = 9/10$ период изменения началь-

ной фазы равен 10π . Как и ожидалось, с изменением сдвига фаз α на $\pi/2$ зависимости A , B и Γ смещаются на 5π .

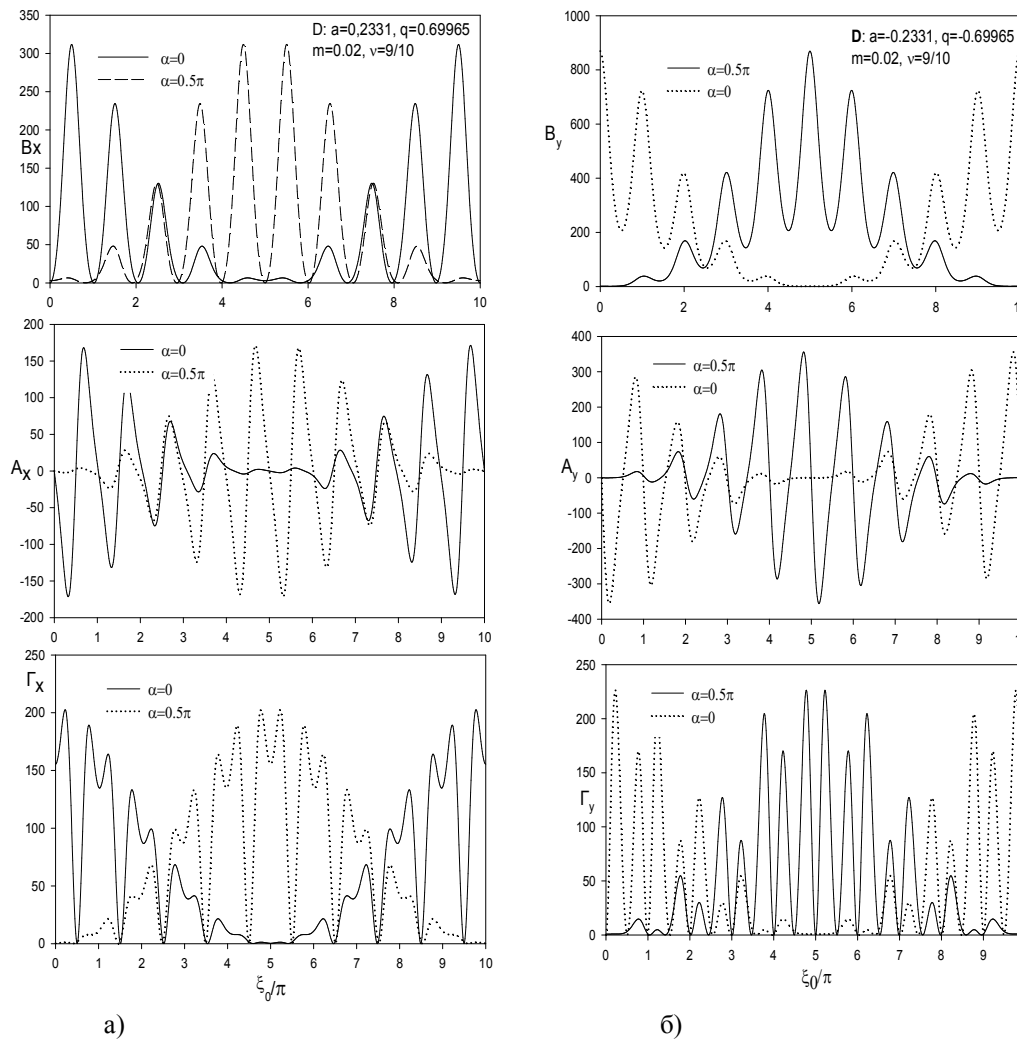


Рис. 3. Зависимости параметров A , B и Γ эллипсов захвата от начальной фазы ξ_0 для координаты x (рис. 3а) и y (рис. 3б) в рабочей точке $a = 0,2331$, $q = 0,69965$ и при двух значениях сдвига фаз $\alpha = 0$ и $\alpha = 0,5\pi$ и $m = 0,02$, $\nu = 9/10$

Параметры эллипсов A , B и Γ изменяются с периодом 10π и огибающая этих параметров соответствует характеру изменения A , B и Γ на периоде π в невозмущенной первой области стабильности [1; 9]. Имеет место модуляция параметров фазовых эллипсов с периодом π , что соответствует периоду $T_0 = 2\pi/\Omega$ ВЧ-напряжения. Максимальная величина $B_{max} = B(\xi_0)$ на периоде $0-10\pi$ определяет величину акцептанса $\varepsilon = 1/B_{max}$ (площади эллипса, деленного на π) [3]. Характер измене-

ния параметров эллипсов захвата A , B и Γ от начальной фазы ζ_0 в четырехугольнике существенно иной, чем в первой области стабильности [9; 11]. Поэтому зависимости A , B и Γ от начальной фазы ζ_0 приведены полностью. Параметр Γ имеет размерность $[1/r_0^2 = 1/m^2]$, параметр $A - [\pi f = 1/c]$ и параметр $B - [1/(\pi f r_0)^2 = (m/c)^2]$. Здесь $f = 2\pi/\Omega$ – циклическая частота основного ВЧ-напряжения.

На рисунке 4 приведены эллипсы захвата для координат x и y при указанных начальных фазах ζ_0 . Смысл этих эллипсов состоит в том, что если начальная скорость и координата при начальной фазе ζ_0 попадают внутрь эллипса, то ион будет совершать колебания с амплитудой менее r_0 , пройдет анализатор и будет зарегистрирован детектором. Эллипсы вращаются с частотой Ω на фазовой плоскости начальных поперечных координат и скоростей.

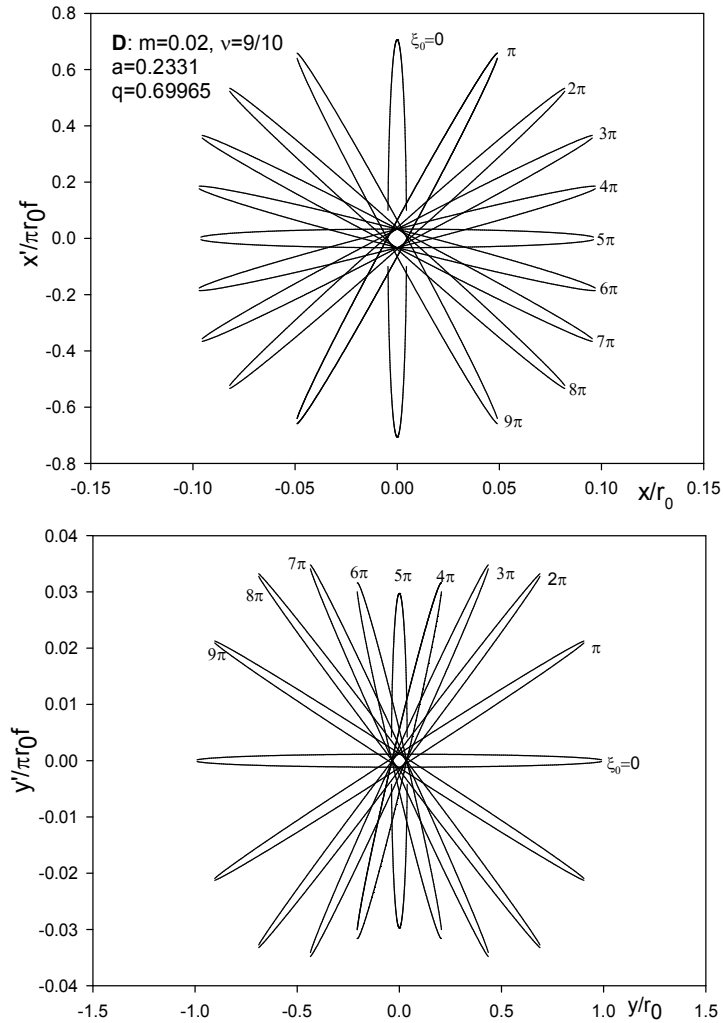


Рис. 4. Эллипсы захвата на фазовых плоскостях поперечных координат и скоростей для указанных значений начальной фазы ζ_0 в рабочей точке $a = 0,2331, q = 0,69965$

Можно отметить, что аксептанс (площадь эллипса, деленного на π) по координате y существенно меньше, чем по координате x . Кроме того, существуют допустимые начальные фазы влета ($\xi_0 = 0$ – координата y и $\xi_0 = 5\pi$ – координата x), при которых максимальное поперечное смещение составляет r_0 .

На рисунке 5а и 5б показаны предельные аксептансы фильтра масс для вершины D , определенные по заданному уровню пропускания 50, 75 и 100 % для координат x и y , когда краевые поля отсутствуют ($n_f = 0$) и в точке a, q , соответствующей максимуму пропускания квадрупольного фильтра масс (КФМ). Точки на границе контура, определенного, например, по 50-процентному уровню пропускания, соответствуют 500 эллипсам из 1 000. Все ионы, имеющие начальные положения и скорости, которые попадают в 100-процентный контур на фазовой плоскости, пройдут анализатор без потерь независимо от начальной фазы влета ионов в ВЧ-поле. Это соответствует 100-процентному коэффициенту пропускания КФМ. Контуров подобны. При изменении разрешающей способности изменяется лишь площадь, ограничиваемая контуром.

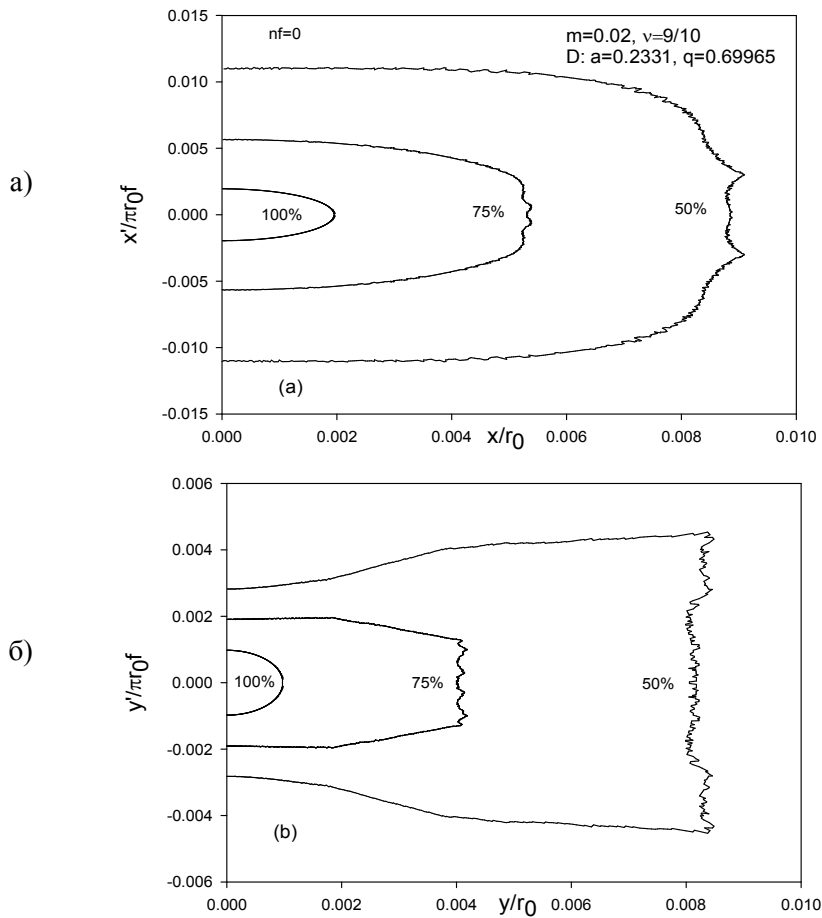


Рис. 5. Контуров аксептансов по координатам x (а) и y (б), определенных по 50-, 75- и 100-процентным уровням пропускания в рабочей точке $a = 0,2331, q = 0,69965$, при отсутствии краевых полей ($n_f = 0$)

Модифицированные контуры пропускания в нижней рабочей вершине D на фазовых плоскостях $x, dx/d\xi$ и $y, dy/d\xi$ для 50-процентного уровня пропускания приведены на рисунке 6. Как и в случае обычного режима работы в первой области стабильности [10], величина предельного акцептанса (площадь, ограничиваемая контуром) возрастает с увеличением времени πn_f , достигает максимума и убывает на периоде 10π . С увеличением числа периодов n_f пребывания ионов в краевом поле контуры смещаются вниз в сторону отрицательных значений поперечных скоростей. Это предполагает слабую фокусировку входного пучка ионов на вход квадруполя с целью увеличения пропускания КФМ.

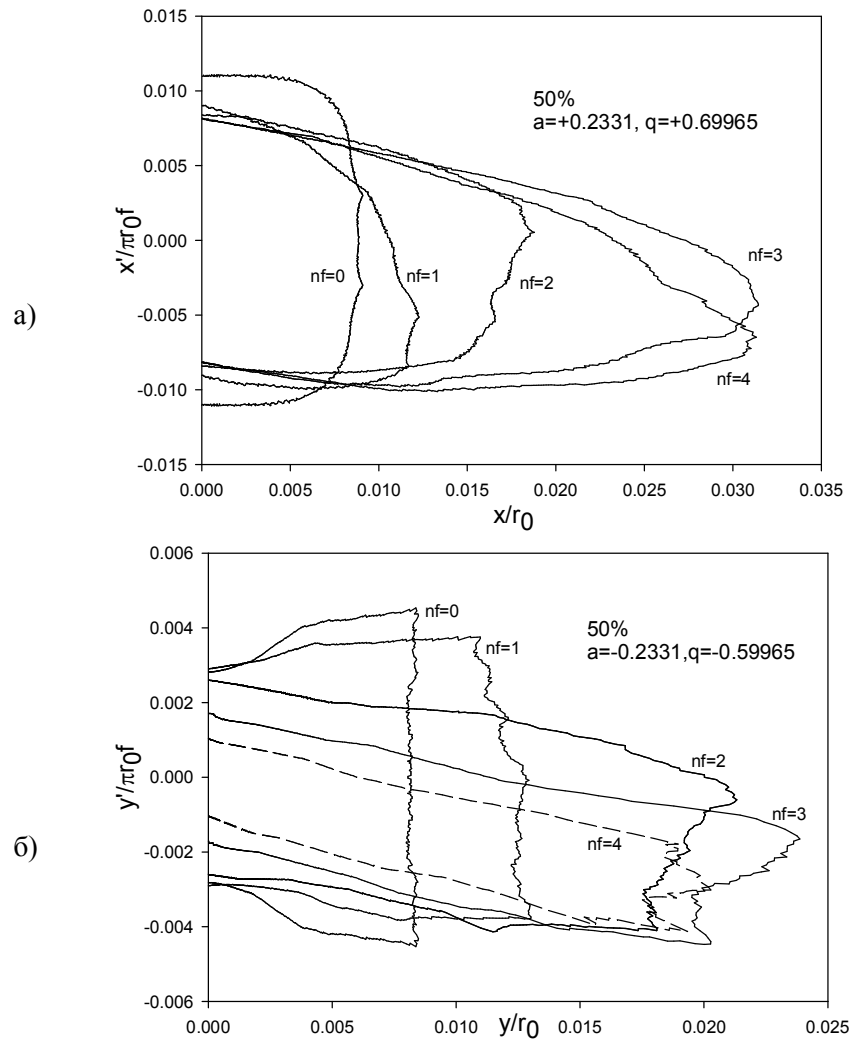


Рис. 6. Контурсы акцептансов по координатам x (а) и y (б), модифицированных краевым полем, для указанных значений числа периодов ВЧ-поля n_f в рабочей точке $a = 0,2331, q = 0,69965$

Зависимости величин S_x и S_y предельных аксептансов, определенных по 50-процентному уровню пропускания, от числа периодов n_f пребывания ионов в краевой области показаны на рисунке 7. Величины (площади) аксептансов S_x и S_y различаются приблизительно на порядок. Величина S_x возрастает на интервале $n_f=0-3$ и практически не изменяется вплоть до $n_f=6$. Кривая $S_y(n_f)$ достигает максимума приблизительно при $n_f=3$. Мерой пропускания КФМ в целом может служить произведение $S_x S_y$ (величина комбинированного аксептанса), которое достигает максимума при $n_f=3$. Полный аксептанс КФМ определяется меньшим аксептансом по координате y . Это имеет место и при обычном режиме сепарации в первой области стабильности [9; 10], а также при работе в третьей области стабильности в нижней вершине [12]. Отметим общее свойство входных краевых полей, заключающееся в увеличении ими аксептанса КФМ.

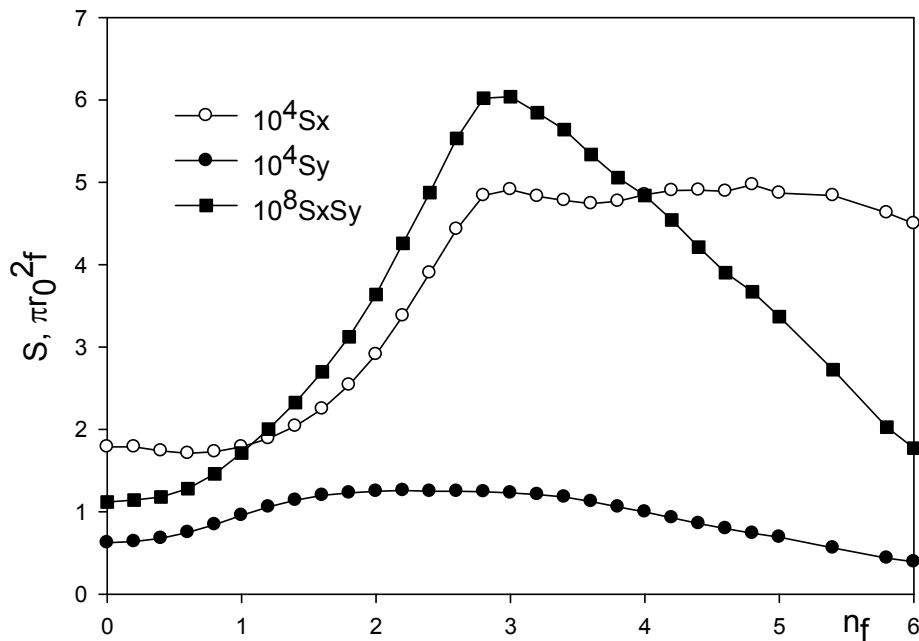


Рис. 7. Величины аксептансов S_x и S_y (площадей, ограниченных контурами рис. 6) и их произведения $S_x S_y$, от числа периодов n_f пребывания ионов в краевом поле в рабочей точке $a = 0,2331$, $q = 0,69965$

Влияние времени пролета ионами краевого поля, выраженное в числе периодов ВЧ-поля n_f , на коэффициент пропускания T фильтра масс, работающего с модуляцией ВЧ-напряжения, показано на рисунке 8а. Данные получены для эмиттанта источника ионов, характеризуемого гауссовским распределением ионов по поперечным координатам и скоростям с дисперсиями $\sigma_x = 0,015r_0$ и $\sigma_{vx} = \sigma_{vy} = 0,013r_0 f$. Поведение зависимостей $T(n_f)$ и $S_x S_y(n_f)$ хо-

рошо согласуется с учетом того, что эмиттанс источника ионов статичен и предельные 50-процентные аксептансы трансформируются при изменении времени пребывания ионов в краевом поле. Это является косвенным подтверждением справедливости модели аксептанса фильтра масс, работающего в четырехугольнике стабильности при параметрическом возбуждении колебаний ионов.

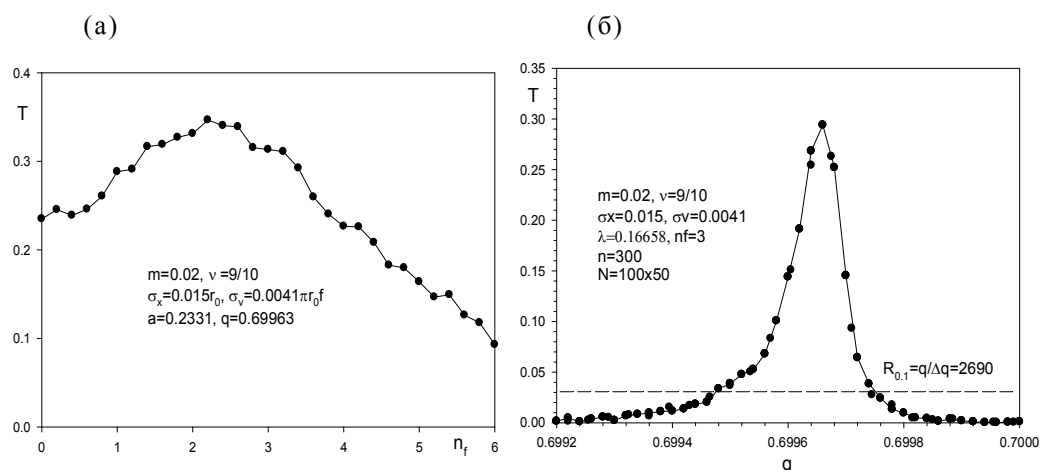


Рис. 8. (а) – влияние времени пролета n_f ионами краевого поля на коэффициент пропускания T ; (б) – контур пропускания вблизи нижней вершины D в рабочей точке $a = 0,2331$, $q = 0,69963$; $\nu = 9/10$; $n_f\pi$ – время пролета ионами краевого поля

На рисунке 8б иллюстрируется форма пика при работе в нижней вершине D четырехугольника стабильности (рис. 1). При малом входном эмиттансе источника ионов с указанными параметрами достигается высокая разрешающая способность $R_{0,1} = 2\ 690$, определенная по 10-процентному уровню высоты пика, за время сортировки $n = 300$ периодам ВЧ-напряжения.

На рисунке 9 показана зависимость коэффициента пропускания T от фазы ξ_0 влета ионов в ВЧ-поле в форме гистограммы. В каждый указанный интервал π (соответствует периоду $2\pi/\Omega$ ВЧ-напряжения) через равные промежутки задавалось 30 начальных фаз и для каждой фазы задавалось 100 случайных начальных положений и поперечных скоростей частицы. Далее рассчитывались 3 000 траекторий ионов и определялась доля ионов, имеющих радиальные смещения менее r_0 . Можно видеть, что наибольшее пропускание имеет место, если начальные фазы находятся в интервале от 4π до 7π при сдвиге фаз $\alpha = 0$. Среднее значение коэффициента пропускания за период 10π составляет 34 % (отмечено штриховой прямой).

Если учитывать начальную фазу влета ионов в ВЧ-поле только на интервале π , то пропускание T будет уже не на уровне 30 % (рис. 9), а другим. Так, например, если влет ионов осуществляется в интервале $\xi_0 = 5\pi - 6\pi$, оно превысит 90 %. Именно такие пропускания демонстрировались, например, в работе [13], где рассмотренный здесь подход (учет фазы на интервале πP) не применялся. Технически таких высоких уровней пропускания можно достичь при фазовом импульсном вводе ионов, что предполагает синхронизацию сдвига фаз и времени ввода пучка ионов в анализатор [14].

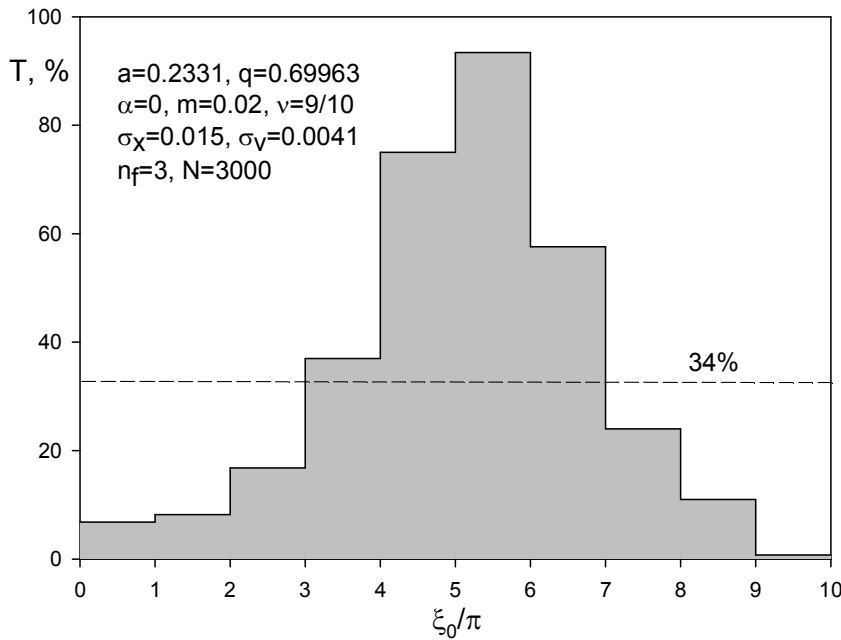


Рис. 9. Влияние фазы влета ионов ξ_0 в ВЧ-поле на коэффициент пропускания T фильтра масс ($\alpha = 0$)

При всех случаях амплитудной высокочастотной ($\nu = \omega/\Omega = 9/10$) модуляции как ВЧ-напряжения ($V \cos \Omega t$) параметр стабильности $\beta(a, q)$, рассчитанный за период $P\pi$, не определяет частотный спектр колебаний ионов как в случае первой области стабильности.

Структура спектра колебаний ионов в острове стабильности с параметром $\nu = \omega/\Omega = k/P$ может быть выражена приближенной формулой

$$\omega_{n,k} / \Omega = |\pm n + \beta / 2 \pm k\delta(a, q) / 2P|, \quad n, k = 0, 1, 2, \quad (7)$$

где $\beta_x = (P-1)/P$, $\beta_y = 1/P$, и величина $\delta(a, q) < 1$ зависит от рабочей точки a, q в острове стабильности. Колебания ионов по координате x имеют форму биений,

обусловленную наличием двух мощных гармоник, расположенных по оси частот симметрично относительно частоты $\Omega/2$. Колебания по координате y представлены набором низкочастотных гармоник вблизи нулевой частоты.

Параметры эллипсов захвата A , B и Γ имеют осциллирующий характер на периоде $P\pi$ изменения начальной фазы ξ_0 . Характер изменения $A(\xi_0)$, $B(\xi_0)$ и $\Gamma(\xi_0)$ такой же, как и для первой зоны стабильности. Модуляция параметров питающих напряжений приводит к модуляции параметров фазовых эллипсов A , B и Γ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамовиц, М. Справочник по специальным функциям [Текст] / М. Абрамовиц, И. Стиган. – М. : Наука, 1979. – С. 532–558.
2. Коненков, Н.В. Влияние краевого поля на акцептанс квадрупольного фильтра масс в режиме работы нижней вершины прямоугольника стабильности [Текст] // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67. – Вып. 10. – С. 121–124.
3. Коненков, Н.В. Акцептанс и пропускание квадрупольного фильтра масс с амплитудной модуляцией высокочастотного напряжения с учетом краевого поля [Текст] / Н.В. Коненков, А.Н. Корольков, Ю.В. Страшнов // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – Вып. 9. – С. 110–117.
4. Корольков, А.Н. Акцептанс квадрупольного фильтра масс в верхнем острове стабильности при бигармоническом питании [Текст] / А.Н. Корольков [и др.] // Масс-спектрометрия. – 2009. – Т. 6. – № 1. – С. 53–60.
5. Слободенюк, Г.М. Квадрупольные масс-спектрометры. – М. : Атомиздат, 1974.
6. Dawson, P.H. Ion Optical Properties of Quadrupole Mass Filters [Text] // Adv. Electron. Electron Phys. – 1980. – № 53. – P. 153–208.
7. Devant, G. [Text] // Patent FR 2,620,568. – 1989.
8. Fast Fourier transform [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://en.wikipedia.org/wiki/Fast_Fourier_transform, свободный. – Загл. с экрана.
9. Inhomogeneous RF Fields: a Versatile Tool for the Study of Processes with Slow Ions [Text] / ed. by D. Gerlich, C.-Y. Ng., M. Baer // State-Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics. – Part 1 : Experiment, Adv. In Chem. Phys. Ser. 285 : John Wiley & Sons Inc., 1992. – Vol. 82. – P. 286.
10. 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.
11. 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.
12. Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications [Text] / ed. by P.H. Dawson. – N.Y. : American Institute of Physics, 1995 ; Amsterdam: Elsevier, 1976.
13. Sudakov, M. Yu. Excitation Frequencies of Ions Confined in a Quadrupole Field with Quadrupole Excitation [Text] / M. Yu. Sudakov [etc.] // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2000. – Vol. 11. – P. 11–18.
14. Sudakov, M.Yu. Matrix Methods for the Calculation of Stability Diagrams in Quadrupole Mass Spectrometry [Text] / M.Yu. Sudakov, D.J. Douglas, N.V. Konenkov // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2002. – Vol. 13. – N 6. – P. 597–613.

N.V. Konenkov, M.N. Makhmudov, Yu.V. Strashnov

**THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF MASS FILTER
WITH AMPLITUDE MODULATION OF RF-VOLTAGE**

The paper investigates the dynamic characteristics of mass filter by means of amplitude modulation of RF input voltage. The paper treats amplitude modulation of high frequency ($\nu = 9/10$) and low frequency ($\nu = 1/10$). The most intensive excitation bands are registered along the isolines $\beta_x = 0,9$ and $\beta_y = 0,1$, which cut off the upper stability island.