

Рязанский государственный радиотехнический университет

На правах рукописи

ДЯТЛОВ Роман Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
МАСС-АНАЛИЗАТОРА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ
ТИПА МОНОПОЛЯРНОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКИ**

Специальность 05.27.02 – Вакуумная и плазменная электроника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д-р физ.-мат. наук, доцент Е.В. Мамонтов

Рязань 2010

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы по динамическим и статическим ионным ловушкам для заряженных частиц	
1.1 Классификация существующих типов ионных ловушек для заряженных частиц	8
1.2 Принципы фокусировки и захвата заряженных частиц в дву- и трехмерных квадрупольных полях	10
1.3 Двумерный квадруполь (фильтр масс)	11
1.4 Гиперболоидная квадрупольная ионная ловушка	16
1.5 Гиперболоидная ионная ловушка как масс-спектрометр	20
1.6 Динамическая квадрупольная линейная ионная ловушка	22
1.7 Выводы и постановка задачи	28
Глава 2. Моделирование процессов разделения ионов по массам в монополярных ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала	
2.1 Монополярные колебания ионов в ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала	30
2.2 Одномерное разделение ионов по массам в монополярных гиперболоидных анализаторах с импульсным ВЧ питанием	33
2.3 Моделирование аппаратной функции монополярного гиперболоидного масс-анализатора ионов	39
2.4 Аналитические свойства монополярных гиперболоидных масс-анализаторов ионов	47
2.5 Выводы к главе 2	55

Глава 3. Моделирование электрических полей в монополярных гиперболоидных масс-анализаторах ионов

3.1 Монополярные гиперболоидные масс-анализаторы ионов -----	57
3.2 Оптимизация параметров монополярных гиперболоидных анализаторов -----	61
3.3 Оптимизация параметров гиперболоидных масс-анализаторов типа монополярной ионной ловушки -----	69
3.4 Выводы к главе 3 -----	85

Глава 4. Разделение ионов по массам в монополярных гиперболоидных масс-анализаторах с нелинейными отклонениями поля

4.1 Особенности траекторий движения ионов в монополярных гиперболоидных масс-анализаторах со слаболинейными отклонениями поля -----	86
4.2 Аналитические параметры монополярных гиперболоидных масс-анализаторов со слабонелинейными отклонениями поля -----	94
4.3 Разделение ионов по массам в гиперболоидном анализаторе типа монополярной ионной ловушки -----	102
4.4 Монополярная ионная ловушка с внешним вводом ионов -----	107
4.5 Выводы к главе 4 -----	120

Глава 5. Экспериментальный масс-спектрометр на монополярной ионной ловушке

5.1 Описание экспериментальной установки -----	122
5.2 Результаты исследования экспериментальной монополярной ионной ловушки -----	126
5.3 Выводы к главе 5 -----	135
Заключение -----	136
Библиографический список используемой литературы -----	138

Введение

Масс-спектрометрические методы исследования состава вещества основываются на различиях в траекториях движения заряженных частиц с неодинаковым удельным зарядом $z=e/m$, где e и m - заряд и масса анализируемой частицы, в электростатических и магнитных полях. Масс-селективные свойства обнаруживаются при движении ионов как в статических, так и в переменных магнитных и электрических полях и, соответственно, существуют масс-спектрометры статического и динамического типов. В данной работе рассматривается прибор динамического типа на основе монополярной ионной ловушки, в котором масс-селективное разделение ионов происходит под действием линейных высокочастотных (ВЧ) электрических полей. Траектории заряженных частиц в ВЧ полях имеют колебательный характер, что позволяет при ограниченных размерах масс-анализаторов удерживать в их рабочем объеме ионы достаточно длительное время и получать высокие масс-селективные свойства приборов.

Актуальность работы. Масс-спектрометрические приборы на основе ионных ловушек (ИЛ) широко используются для исследования и серийных анализов вещества в науке, технике и производстве. Наиболее сложными и ответственными элементами гиперболоидных масс-спектрометров являются анализаторы и устройства их ВЧ питания. Простые электродные системы более технологичны при изготовлении, сборке и эксплуатации, а также имеют меньшую стоимость. Поэтому актуальной является задача разработки простых, двухэлектродных масс-анализаторов ионов и исследования их аналитических и эксплуатационных характеристик. В работе на основе углубленного изучения свойств решений уравнений Матье-Хилла предлагается и исследуется новый способ разделения заряженных частиц по массам в монополярных гиперболоидных анализаторах с целью создания эффективного масс-спектрометрического прибора нового типа.

Целью диссертационной работы является разработка и исследование способа масс-разделения ионов в монополярных ВЧ полях с трёхмерным квадратичным распределением потенциала и создание экспериментального образца масс-анализатора типа монополярной ионной ловушки. Для достижения этой цели требуется решить несколько взаимосвязанных задач, основными из которых являются:

- исследование механизма разделения ионов по массам вдоль одной координаты в монополярных ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала;
- создание компьютерной модели масс-анализатора типа монополярной ионной ловушки для оптимизации его геометрических и электрических параметров;
- разработать электродные системы для формирования монополярных полей с трёхмерным квадратичным распределением потенциала, оптимизировать их параметры и оценить аналитические свойства;
- исследовать распределения потенциала в гиперболоидных системах с ограниченными размерами электродов и оценить влияние нелинейных отклонений поля на аналитические параметры трёхмерных монополярных анализаторов;
- разработать методы внешнего ввода ионов в масс-анализаторы типа монополярной ионной ловушки и определить оптимальные условия захвата ионов;
- исследовать и разработать экспериментальный масс-анализатор типа монополярной ионной ловушки, определить аналитические возможности и потребительские характеристики.

Научная новизна выполненных исследований заключается в том, что:

- показана возможность использования однополярных колебаний ионов в ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала в окрестно-

стях границы первой зоны стабильности для разделения заряженных частиц по удельному заряду;

- исследован механизм разделения ионов по массам вдоль одной координаты в монополярных линейных ВЧ полях;

- разработана компьютерная модель масс-анализатора типа монополярной ионной ловушки и оптимизированы её геометрические и электрические параметры;

- разработаны численные модели процессов внутреннего и внешнего фазового ввода ионов в масс-анализатор типа монополярной ионной ловушки;

- экспериментально определены аналитические и эксплуатационные характеристики монополярных гиперболоидных анализаторов с внутренним и внешним фазовым вводом ионов.

Научно-практическая ценность результатов работы заключается в следующем:

- создании компьютерной модели процессов разделения ионов по массам в трёхмерных монополярных линейных ВЧ полях;

- разработке масс-анализатора заряженных частиц типа монополярной ионной ловушки;

- исследовании и разработке экспериментального масс-спектрометра нового типа на основе монополярной ионной ловушки.

Реализация результатов работы:

1. На основе монополярной ионной ловушки разработан экспериментальный масс-спектрометр, который прошел испытания в тресте “Сургут нефтегеофизика” как прибор для газового каротажа в процессе бурения нефтяных скважин.

2. Результаты диссертационной работы использованы в ООО «Шиболет» при разработке конструкции, технологии изготовления и сборки

опытного образца масс-спектрометрического прибора с монополярной ионной ловушкой.

3. Результаты исследований используются в научно-исследовательском и учебном процессах: научная составляющая – дальнейшее совершенствование, создание и изучение компьютерных и экспериментальных моделей анализаторов; учебная составляющая - в Рязанском политехническом институте РИ(ф)МГОУ в лекционном курсе по дисциплине «Нетрадиционные методы обработки материалов» приводится в пример технология изготовления электродной системы анализатора ионной ловушки электрофизическими методами.

Достоверность результатов подтверждается:

- экспериментальными данными тестирования опытного образца анализатора типа монополярной ионной ловушки и сравнением их с результатами аналитических расчетов и численного моделирования;

- повторяемостью полученных результатов при многократных экспериментах и моделировании;

- сопоставлением результатов моделирования и экспериментов с литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на втором съезде ВМСО в докладе авторов Е.В. Мамонтов, В.С. Гуров, Р.Н. Дятлов на тему «Масс-селективный анализатор на трехмерном гиперболоидном монополе», Москва, 2005. А также на межвузовской научно-технической конференции РГРТА, Рязань, 2005.

По материалам диссертации опубликовано 8 работ, из них 2 патента.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Свойства неотрицательности периодических решений нулевого порядка уравнений Матье-Хилла позволяют осуществлять масс-разделение ионов в монополярных ВЧ полях с трёхмерным квадратичным распределением потенциала в масс-анализаторах из двух гиперболоидных электродов.

2. Аппаратная функция гиперболоидных масс-анализаторов типа монополярной ионной ловушки строго ограничена по нулевому уровню с шириной, обратно пропорциональной квадрату числа периодов ВЧ поля, и интенсивностью, обратно пропорциональной числу периодов ВЧ поля.

3. При оптимальных геометрических и электрических параметрах монополярной ионной ловушки относительное отклонение распределения потенциала от квадратичного в рабочей области не превышает величины $2 \cdot 10^{-4}$, что соответствует достижимой разрешающей способности масс-анализатора $R=1500$.

4. Зависимость чувствительности монополярной ионной ловушки с внешним фазовым вводом ионов от амплитуды питающего напряжения имеет пороговый характер с величиной порогового напряжения $V_{\text{пор}}=120$ В, при котором импульсное ВЧ питание гиперболоидных масс-анализаторов с частотной развёрткой масс становится эффективным.

Глава 1. Обзор литературы по динамическим и статическим ионным ловушкам для заряженных частиц

1.1 Классификация существующих типов ионных ловушек заряженных частиц

Масс-спектрометрические методы позволяют исследовать вещество на атомарном уровне. Методы успешно применяются в химии, физике, медицине, геологии, космической технике и т.д. В настоящее время практическое применение масс-спектрометрических методов привело к созданию приборов различного типа, отличающихся друг от друга, как по принципу действия, так и по кругу решаемых ими задач. Масс-спектрометры на основе ионных ловушек позволяют исследовать изолированные частицы в течение длительных интервалов времени.

Идея построения ловушек возникла в физике молекулярных пучков, масс-спектрометрии и физике ускорителей частиц [1]. В 1950-1955 годы было установлено, что плоские электрические и магнитные поля в состоянии фокусировать частицы в двух измерениях, действуя на их магнитные или электрические дипольные моменты. Были задуманы и реализованы линзы для атомных и молекулярных пучков, что существенно улучшило метод молекулярных пучков для спектроскопических приложений или для сортировки по состояниям [28].

Исследование проблемы ввода заряженных частиц в мультипольные поля привело к разработке квадрупольного масс-спектрометра. В нем используются не только фокусирующие и дефокусирующие силы, действующие на ионы со стороны высокочастотного электрического квадрупольного поля, но также и свойства устойчивости уравнений движения ионов [2]. Если распространить правила двумерной фокусировки на три измерения, то получим все составляющие для ловушек ионов.

В основе классификации ионных ловушек лежит принцип их устройства и физика работы. Различают статические и динамические ионные ловушки (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Классификация ионных ловушек для заряженных частиц

Типы ионных ловушек	Статические	Ионно-циклотронная ловушка
		Ловушка Пеннинга
		Орбитальная ловушка Orbitrap
	Динамические	Трехмерная квадрупольная ионная ловушка
		Линейная квадрупольная ионная ловушка
		Линейная двумерная ионная ловушка
		Цилиндрическая ионная ловушка C-Trap

В статических ионных ловушках для удержания ионов используются электрические и магнитные поля, постоянные или практически не изменяющиеся за время анализа иона. Элементный анализ осуществляется на основе зависимости направления движения ионов в постоянных магнитных полях от их скорости. К анализаторам данного типа относятся ионно-циклотронная ловушка, ловушка Пеннинга и орбитальная электростатическая ловушка Orbitrap [21, 22, 27].

В динамических ионных ловушках для удержания ионов используется комбинация радиочастотных и постоянных напряжений, приклады-

ваемых к электродам ионной ловушки, что позволяет удерживать ионы внутри нее или выбрасывать из нее. В настоящее время на практике используют следующие типы динамических ионных ловушек: трехмерная квадрупольная ионная ловушка, линейная двумерная ионная ловушка, цилиндрическая ионная ловушка C-Trap.

1.2 Принципы фокусировки и захвата заряженных частиц в дву- и трехмерных квадрупольных полях

Частицы оказываются упруго связанными с осью или точкой в пространстве, если на них действует связывающая сила, которая линейно возрастает с увеличением расстояния r

$$F \sim r.$$

Другими словами, если частицы движутся в параболическом потенциале [1]

$$\Phi \sim (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2).$$

Подходящим средством создания таких полей сил являются поля электрических мультиполей. В таких конфигурациях напряженность поля возрастает по степенному закону и обладает требуемой симметрией. В общем случае, если n - число «полей», то потенциал задается формулой

$$\Phi \sim r^{n/2} \cos\left(\frac{n}{2}\varphi\right).$$

Для квадруполья $n=4$ следует $\Phi \sim r^2 \cos(2\varphi)$, а для $n=6$ и, следовательно, $\Phi \sim r^3 \cos(3\varphi)$ соответственно, напряженность поля возрастает пропорционально r и r^2 .

В электрическом квадрупольном поле потенциал квадратично зависит от декартовых координат

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2). \quad (1.1)$$

Из уравнения Лапласа $\Delta\Phi=0$ следует условие: $\alpha+\beta+\gamma=0$. Имеются два простых способа выполнить это условие:

а) $\alpha=1=-\gamma$, $\beta=0$. Это приводит к двумерному полю

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2}(x^2 - z^2); \quad (1.2)$$

б) $\alpha=\beta=1$, $\gamma=-2$. При этом возникает трехмерная конфигурация; в цилиндрических координатах

$$\Phi = \frac{\Phi_0(r^2 - 2z^2)}{r_0^2 + 2z_0^2}, \quad (1.3)$$

причем $2z_0^2 = r_0^2$ [1].

1.3 Двумерный квадруполь (фильтр масс)

Прежде чем рассматривать физику работы ионных ловушек, полезно ознакомиться с устройством и принципом работы двумерного квадруполя. Так, например линейная ионная ловушка является конструктивной модификацией фильтра масс.

Конфигурация анализатора состоит из четырёх электродов гиперболической формы, линейно протяженными вдоль оси y , как показано на рисунке 1.1. Если приложить между парами электродов напряжение Φ_0 , то потенциалы на электродах равны $\pm\Phi_0/2$. Напряженность поля описывается формулами [2]

$$E_x = -\frac{\Phi_0}{r_0^2}x, \quad E_z = \frac{\Phi_0}{r_0^2}z, \quad E_y=0.$$

Если инжектировать ионы в направлении оси y , то при постоянном напряжении Φ_0 они будут совершать гармонические колебания в плоскости x, y , а их отклонение по оси z будет экспоненциально увеличиваться ввиду того, что E_z имеет противоположный знак. При этом частицы дефокусируются и теряются за счет соударений с электродами.

Такого хода событий можно избежать, если приложенное напряжение является периодическим. Поскольку электрическая сила периодически изменяет знак, то в обоих направлениях, x и z , фокусировка и дефокусировка будут периодически меняться во времени. Если приложенное напряжение представляет собой постоянное напряжение U плюс напряжение V на радиочастоте ω

$$\Phi_0 = U + V \cos(\omega t),$$

то уравнения движения имеют вид

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) x &= 0, \\ \ddot{z} - \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) z &= 0. \end{aligned} \tag{1.4}$$

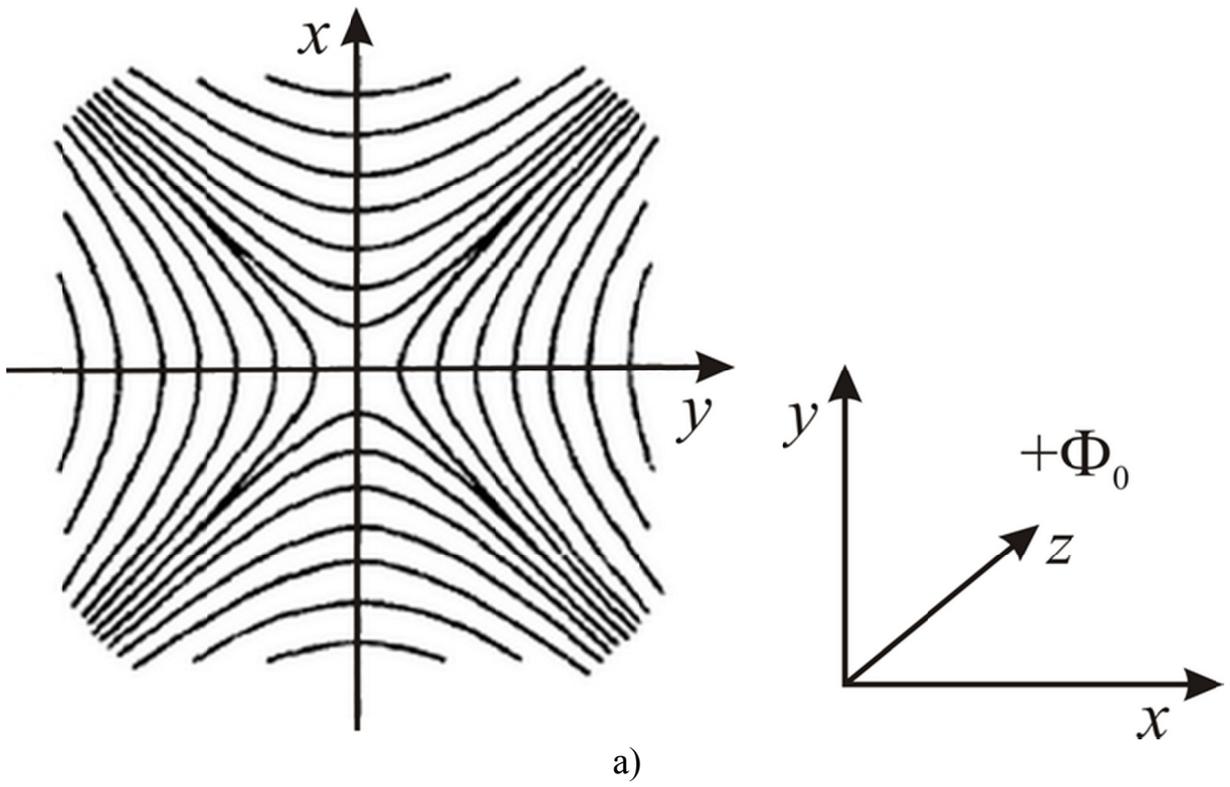
На первый взгляд представляется, что зависящая от времени часть силы в среднем по времени обращается в нуль. Но это было бы справедливо только в однородном поле. В периодическом неоднородном поле, подобном полю квадруполья, остается небольшая средняя сила, которая всегда направлена в сторону меньшего поля, в нашем случае - к центру. Следовательно, существуют определенные условия, при которых ионы могут проходить через поле квадруполья без столкновений с электродами, т.е. их движение около оси y является устойчивым с ограниченными отклонениями по осям x и z . Эти правила следуют из теории дифференциальных уравнений Матье [3].

В безразмерных переменных эти уравнения записываются в виде

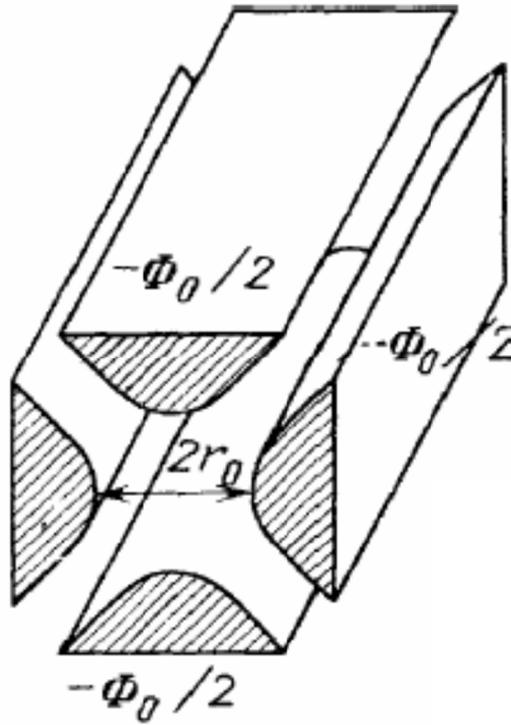
$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{d\tau^2} + (a + 2q \cos(2\tau)) x &= 0, \\ \frac{d^2 z}{d\tau^2} - (a + 2q \cos(2\tau)) z &= 0. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Сравнивая с уравнением (1.4), получим

$$a_x = -a_z = \frac{4eU}{mr_0^2 \omega^2}, \quad q_x = -q_z = \frac{2eV}{mr_0^2 \omega^2}, \quad \tau = \frac{\omega t}{2}. \tag{1.6}$$



а)



б)

Рисунок 1.1 – Фильтр масс: а) эквипотенциальные линии плоского квадрупольного поля; б) структура электродов

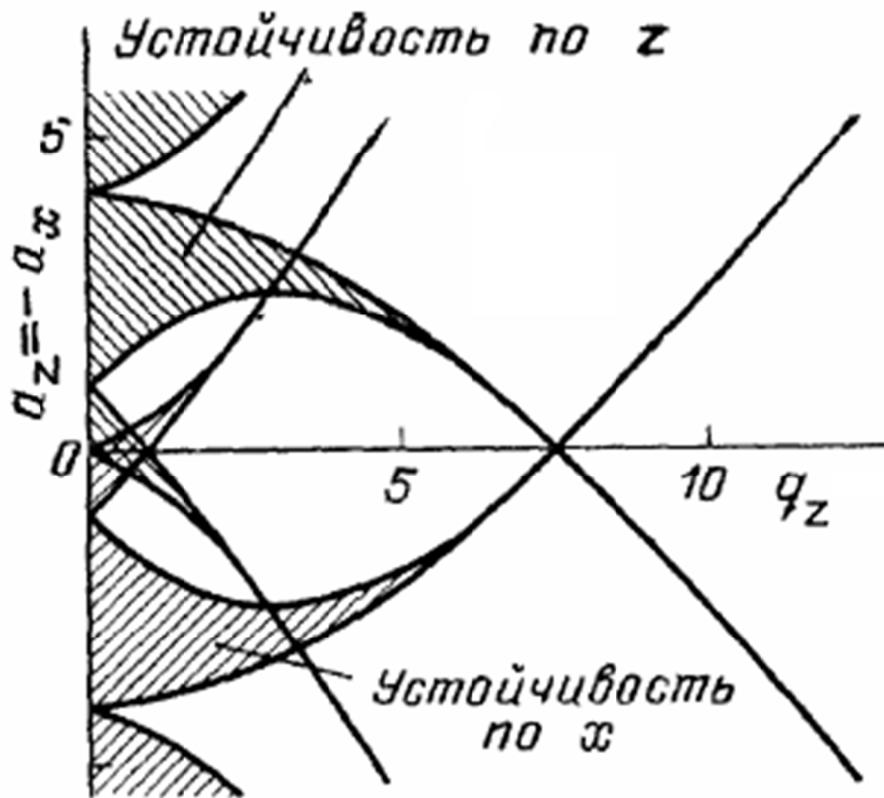


Рисунок 1.2 - Полная диаграмма устойчивости для двумерного квадрупольного поля

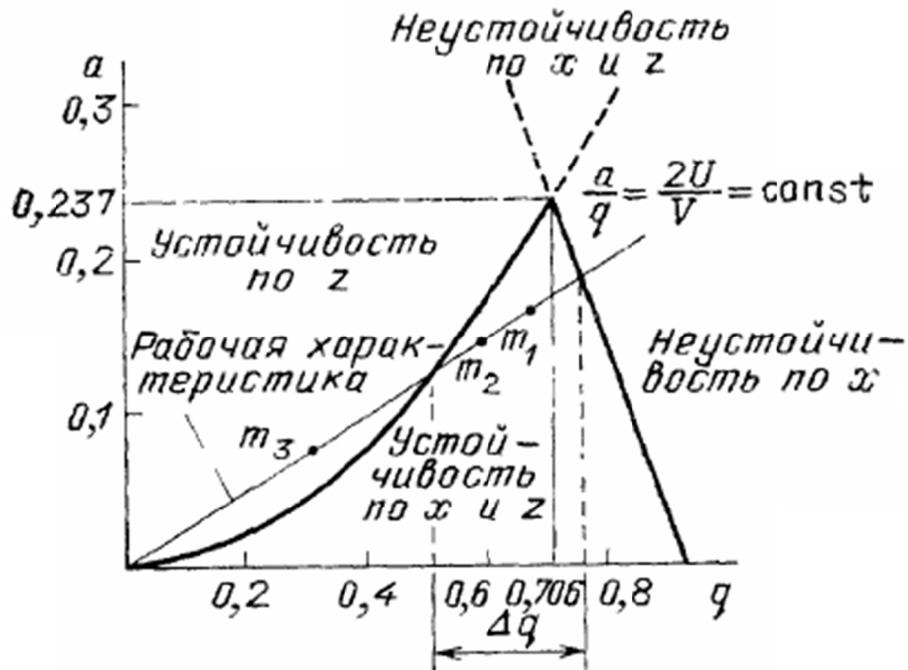


Рисунок 1.3 - Нижняя область для одновременной устойчивости по x и r . Все массы ионов лежат на рабочей характеристике, $m_2 > m_1$

Уравнения Матъе имеют два типа решений:

1. Устойчивое движение: частицы колеблются в плоскости x, z с ограниченными амплитудами. Они проходят поле квадруполья в направлении y без соударений с электродами.

2. Неустойчивое движение: амплитуды по x и/или z экспоненциально нарастают. Частицы будут теряться.

Существование устойчивости зависит только от параметров a и q и не зависит от начальных параметров движения иона, например, от его скорости. Следовательно, на диаграмме a - q имеются области устойчивости и неустойчивости (рисунок 1.2), но представляет интерес только та часть, где области устойчивости по x и z перекрываются. Наиболее существенная область $0 < a, q < 1$ изображена на рисунке 1.3. Движение устойчиво и по x и по z только внутри треугольника.

Для фиксированных величин r_0, ω, U и V всем ионам с одинаковым значением m/e соответствует одна и та же рабочая точка на диаграмме устойчивости. Поскольку отношение a/q равно $2U/V$ и не зависит от m , все массы лежат вдоль линии $a/q = \text{const}$. На оси q ($a=0$, постоянное напряжение отсутствует) имеется устойчивость в интервале $0 < q < q_{\text{max}} = 0,92$, а отсюда следует, что движение устойчиво для всех масс $\infty > m > m_{\text{min}}$. В этом случае квадрупольное поле работает как широкополосный фильтр масс. Интервал масс Δm становится уже при увеличении постоянного напряжения U , т.е. при увеличении крутизны характеристики, и приближается к $\Delta m = 0$, если характеристика проходит через вершину области устойчивости. Ширина полосы в этом случае определяется только флуктуациями параметров поля. Если одновременно изменять U и V так, что отношение a/q остается постоянным, то ионы различных масс последовательно попадают в область устойчивости. Так осуществляется сканирование по спектру масс и квадруполь работает в качестве масс-спектрометра.

В последние десятилетия радиочастотный квадруполь, благодаря его универсальности и простоте, нашел широкое применение во многих обла-

стях науки и техники, как в качестве масс-спектрометра, так и в виде направляющей системы для пучков. Он стал разновидностью стандартного измерительного прибора; обсуждению его свойств посвящена обширная литература [4].

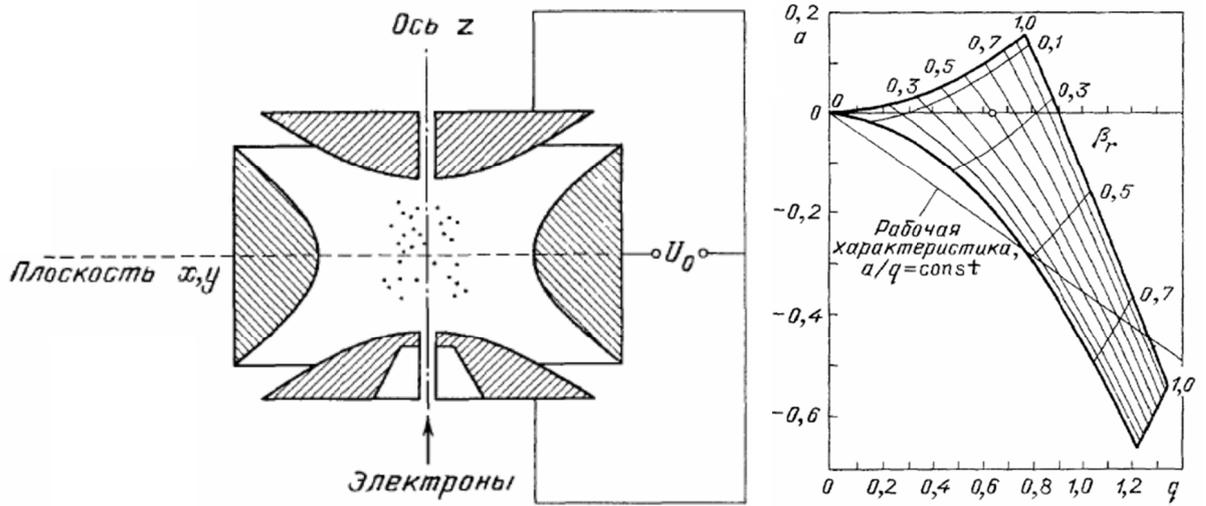
1.4 Гиперболоидная квадрупольная ионная ловушка

Динамическая стабилизация ионов создает возможность захвата ионов в трехмерном поле. Такое устройство называли «ионная ловушка».

Конфигурация потенциала в ионной ловушке определена формулой (1.3). Такая конфигурация порождается кольцевым электродом в форме гиперболоида вращения и двумя электродами с гиперболической поверхностью, обладающие вращательной симметрией, как это показано на рисунке 1.4 [1].

Если в ловушку ввести ионы, а это легко сделать ионизируя внутри ловушки газ при низком давлении с помощью электронов, пролетающих через объем, то ионы будут совершать те же вынужденные движения, что и в двумерном случае с той лишь разницей, что теперь поле в направлении оси z сильнее в два раза. И в этом случае для стабилизации орбит требуется периодическое поле. Если напряжение, приложенное между торцевыми и кольцевым электродами, равно $\Phi_0 = U + V \cos \omega t$, то уравнения движения представляют собой те же уравнения Матье (1.5). При этом параметры, относящиеся к движению по координате z , соответствуют параметрам для движения по координате x в случае плоского поля. Только параметры движения вдоль оси Z изменяются в два раза.

В соответствии с этим область устойчивости на диаграмме $a-q$ для ловушки имеет форму изображенную на рисунке 1.5. Интервал масс накапливаемых ионов (т. е. ионов, попадающих в область устойчивости) и в этом случае можно задавать подбором наклона рабочей характеристики $a/q = 2U/V$.



ИОННОЙ

-
ОЙ
ДИ
Л-

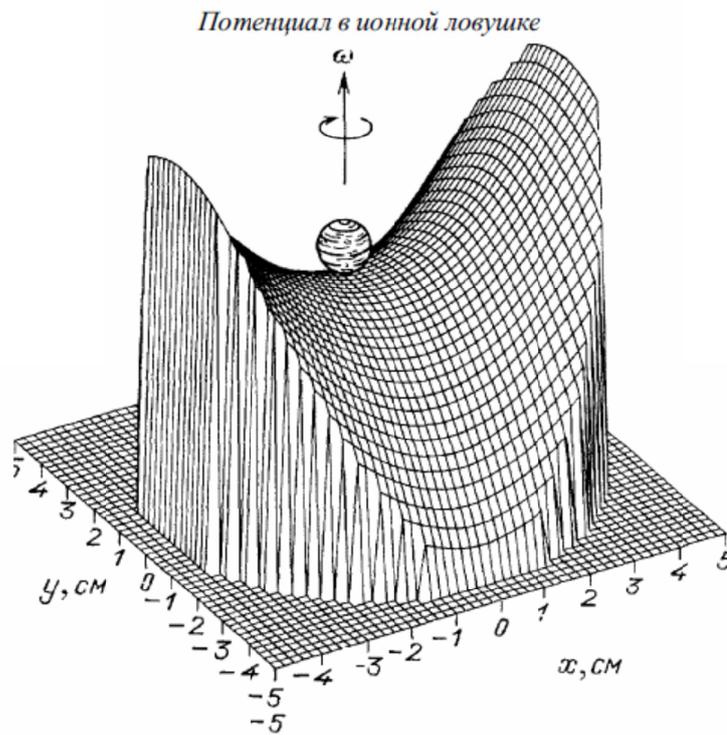


Рисунок 1.6 - Механическая модель ионной ловушки со стальным шариком в качестве «частицы»

Выбирая изначально рабочие параметры, соответствующие вершине области устойчивости, можно осуществить захват ионов с единственным значением массы. При понижении постоянного напряжения ионы переводятся ближе к оси q , где их движения наиболее устойчивы.

Для многих приложений требуется знание спектра частот колебаний ионов. Из математических расчетов [5] известно, что движение ионов можно представить в виде медленных колебаний на основных частотах $\omega_{r,z} = \beta_{r,z} \omega / 2$, промодулированных микродвижением, представляющим собой намного более быстрые вынужденные колебания на частоте ω , если, конечно, пренебречь более высокими гармониками. Множитель β , определяющий значения частот, является функцией только параметров уравнений Матье a и q , и поэтому зависит от массы m . Его величина изменяется в пределах от 0 до 1; линии равных значений β показаны на рисунке 1.5.

В связи с более сильным полем по оси Z частота движения ω_z в два раза превышает ω_r . Критерием устойчивости является отношение ω/ω_z . Легко достижимы значения этого отношения порядка 10:1, и поэтому смещение, обусловленное микродвижением, усредняется за период колебания.

Динамическую стабилизацию в ловушке можно продемонстрировать на механическом аналоге. В ловушке эквипотенциальные линии образуют поверхность, изображенную на рисунке 1.6. Если представить поверхность в виде круглого диска и положить на нее маленький стальной шар, то он будет скатываться вниз: его положение неустойчиво. Однако если заставить диск вращаться с правильной скоростью, соответствующей параметрам потенциала и массе шарика (в нашем случае это несколько оборотов в секунду), то шарик становится устойчивым, он совершает небольшие колебания и может оставаться в таком положении в течении длительного времени. Даже если добавить второй или третий шарик, все они будут оставаться вблизи центра диска. Единственным условием является то, чтобы соответствующий параметр Матье q имел значение в допустимых пределах.

Такое поведение объясняет физику динамической стабилизации. Совершая колебания в направлениях r и z , в первом приближении гармонические, ионы ведут себя, как если бы они двигались в квадратичной по координатам псевдопотенциальной яме. Исходя из частот колебаний ω_z и ω_r , возможно рассчитать глубину этой ямы по обоим направлениям. Это имеет отношение к амплитуде действующего потенциала V и к параметрам a и q . В отсутствие постоянного напряжения глубина определяется формулой $D_z=(1/8)qV$; в направлении r она наполовину меньше. Так как на практике V составляет величину в несколько сотен вольт, то глубина потенциальной ямы достигает порядка 10 Вольт. Результирующая конфигурация псевдопотенциала определяется формулой [6]

$$\Phi = D \frac{r^2 + 4z^2}{r_0^2 + 2z_0^2}.$$

Ловушка может удерживать ионы достаточно долгое время. Для ионизации образца используют электронный удар или химическую ионизацию. Работа ведется в импульсном режиме. Например, импульсная подача электронов в ловушку (от 0,1 до 10 мс) вызывает ионизацию необходимого числа молекул образца. Образовавшиеся ионы какое-то время удерживаются полем центрального электрода. В классическом варианте нестабильного масс-селективного сканирования импульсное изменение амплитуды радиочастотного напряжения, приложенного к кольцевому электроду, заставляет ионы с определенным значением m/z переходить на нестабильные траектории и покидать ловушку, попадая на электронный умножитель. В результате генерируется масс-спектр.

Вариантом этого метода является резонансное извлечение. В обычных условиях работы ионы в зависимости от величины m/z имеют характеристические частоты движения. Эти частоты зависят от многих параметров. Можно создать условия резонанса для конкретных ионов благодаря дополнительному радиочастотному сигналу, приложенному к торцевым электродам. В условиях резонанса ионы поглощают достаточную энергию

для того, чтобы покинуть ловушку, после чего они регистрируются внешним детектором. В этом случае ионы можно извлечь из ловушки, приложив более низкое напряжение, чем в классическом варианте. Основным результатом является возможность расширения диапазона регистрируемых масс. Например, прибор с верхним диапазоном масс 650 Да при работе в обычном режиме может регистрировать соединения с массой до 70000 Да в режиме резонансного извлечения ионов.

Возможность удаления мешающих ионов на разных стадиях ускорения и замедления движения ионов, индуцирование фрагментации ионов при их столкновениях с атомами гелия позволяют успешно использовать ионные ловушки для работы в режиме тандемной масс-спектрометрии, причем можно получить информацию о нескольких последовательных поколениях фрагментных ионов. Такая техника зачастую обозначается в литературе (MS)ⁿ. Показана также возможность достижения разрешающей способности 25000 [7]. Результатам исследований с использованием ионных ловушек посвящены два номера журнала масс-спектрометрического общества США за 2002 год [8, 9].

К достоинствам ионных ловушек следует добавить также небольшие размеры и самую низкую среди масс-спектрометров стоимость прибора. К недостаткам можно отнести протекание в ловушке ионно-молекулярных реакций, что приводит к искажениям стандартного масс-спектра. В результате использование стандартных компьютерных библиотек для идентификации соединений по масс-спектрам оказывается менее эффективным, чем в случае магнитных или квадрупольных анализаторов.

1.5 Гиперболоидная ионная ловушка как масс-спектрометр

Как было отмечено, ионы в ловушке совершают колебания с частотами ω_z и ω_r , которые при фиксированных параметрах поля определяются массой иона. Это дает возможность проводить селективное по массам де-

тектирование накопленных ионов. Если соединить торцевые электроды с активным радиочастотным контуром с собственной частотой Ω , то в случае резонанса $\Omega=\omega_z$ амплитуда колебаний возрастает линейно во времени. Ионы ударяются о торцевой электрод или покидают поле через отверстие в одном из электродов и могут быть легко зарегистрированы с помощью электронного умножителя. ВЧ питание пилообразным напряжением V модулирует частоту ионов, и создаются последовательно условия резонанса для ионов с различными массами и таким образом получается спектр масс. На рисунке 1.7 показан первый спектр такого рода, полученный Реттингхаусом [10].

Такого же эффекта при более быстром увеличении амплитуды можно достичь, если в диаграмму стабильности внести небольшую полосу неустойчивости. Ее можно создать, накладывая на задающее напряжение $V\cos\omega t$ небольшое дополнительное переменное напряжение с частотой, например, $\omega/2$, либо вводя в конфигурацию потенциала члены более высокой мультипольности [11, 12].

К настоящему времени ионная ловушка превратилась из простого детектора к газовому хроматографу в высокоэффективный хромато-масс-спектрометр с диапазоном регистрируемых масс в десятки тысяч дальтон, разрешающей способностью до 25000, возможностью работы в режиме тандемной масс-спектрометрии с регистрацией до 10 поколений фрагментных ионов и высочайшей чувствительностью.

Ионная ловушка - идеальный прибор для проведения анализов с применением химической ионизации (ХИ). Работа в режиме ХИ низкого давления дает возможность использовать в качестве реактантов не только стандартные газы (метан, изобутан, аммиак и т.п.), но и жидкости или их сочетания. Это существенно экономит средства и упрощает процесс проведения анализа, а использование нестандартных реактантов, недоступных в виде газа, позволяет получать уникальные результаты, недостижимые на ХМС других типов [13].

Очень полезной особенностью ионных ловушек является то, что они

способны изолировать один вид ионов, выпустив все остальные. Изолированные ионы могут быть, затем фрагментированы посредством столкновений, а фрагменты проанализированы. Основное преимущество квадрупольных ионных ловушек – то, что эксперимент с диссоциацией, вызванной многократными столкновениями, может быть проведён быстро без использования дополнительных анализаторов. Другими важными преимуществами квадрупольных ионных ловушек являются малые размеры и их способность ловить и накапливать ионы для обеспечения лучшего ионного сигнала. Но главнейшим применением ионных ловушек является определение белков.

Современные ионные ловушки 5-го поколения развиваются по следующим направлениям: а) повышенная емкость хранимых ионов, обусловленная конструктивными особенностями и измененной формой электродов анализатора; б) тройное резонансное сканирование, существенно повышающее скорость развертки и масс-спектральное разрешение, а также обеспечивающее возможность инжектирования ионов не в двух, а в одном направлении, что вдвое повышает коэффициент полезного использования ионов.

В итоге ионная ловушка в одно и то же время может работать как источник ионов и масс-спектрометр. Она является наиболее чувствительным масс-спектрометром, пригодным в случае, когда необходимо детектировать всего несколько ионов. Детальный обзор теории ловушек и их характеристик приведен в книге [14].

1.6 Динамическая квадрупольная линейная ионная ловушка

Линейная ионная ловушка отличается от трёхмерной (рисунок 1.8) тем, что она запирает ионы вдоль оси квадрупольного анализатора масс, используя двумерное радиочастотное поле с потенциалами, приложенными к торцевым электродам, а также существенно меньшее влияние простран-

ственного заряда на аналитические характеристики прибора. Основное преимущество линейной ловушки перед трёхмерной – бóльший объём анализатора, который сам по себе значительно увеличивает динамический диапазон и улучшает диапазон количественного анализа.

Линейная ионная ловушка основана на модифицированной электродной системе обычного фильтра масс (рисунок 1.9). Конструкция линейной ионной ловушки даёт возможность, как минимум, на порядок снизить влияние объемного заряда ионов, и тем самым улучшить разрешающую способность и чувствительность прибора. Для реализации масс селективного вывода в линейной ловушке, а также для повышения эффективности диссоциации ионов в химических реакциях необходимо добавить в распределение потенциала электрического поля соответствующие нелинейные компоненты [16].

Прибор на основе линейной ионной ловушки может обеспечить:

- развертывание полного спектра масс за один цикл ионизации, что значительно сокращает время анализа; использование нелинейных эффектов движения захваченных ионов позволит значительно (не менее чем на порядок величины) улучшить разрешающую способность масс-спектрометра типа ионной ловушки; реализацию различных способов ионизации непосредственно в объеме удержания, как с помощью электронного пучка, так и методом селективной фотоионизации лазерным излучением;
- использование буферного газа для значительного увеличения времени удержания, а, следовательно, чувствительности прибора;
- реализацию селективного ввода и удержания ионов, использующих методы резонансного возбуждения колебания ионов, с целью последующего изучения продуктов диссоциации и химических реакций.

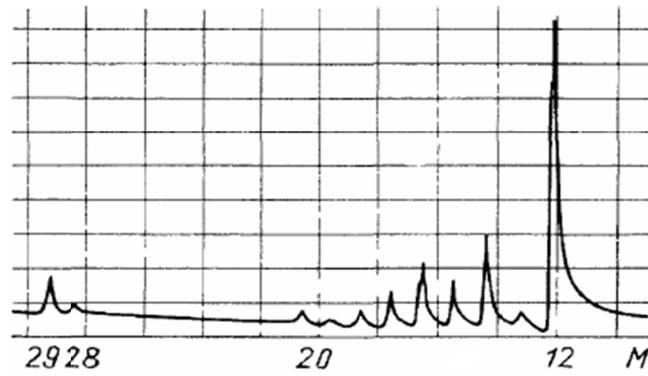


Рисунок 1.7 - Первый спектр масс, полученный с помощью ионной ловушки: газ-воздух при давлении $2 \cdot 10^{-9}$ Торр

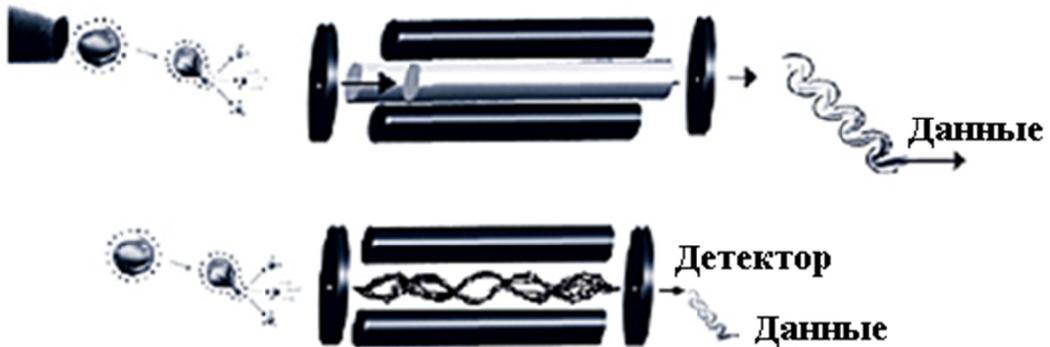


Рисунок 1.8 - Анализатор масс с линейной ионной ловушкой запирает ионы вдоль оси квадруполей, используя двумерное радиочастотное поле и запирающие потенциалы на торцевых электродах

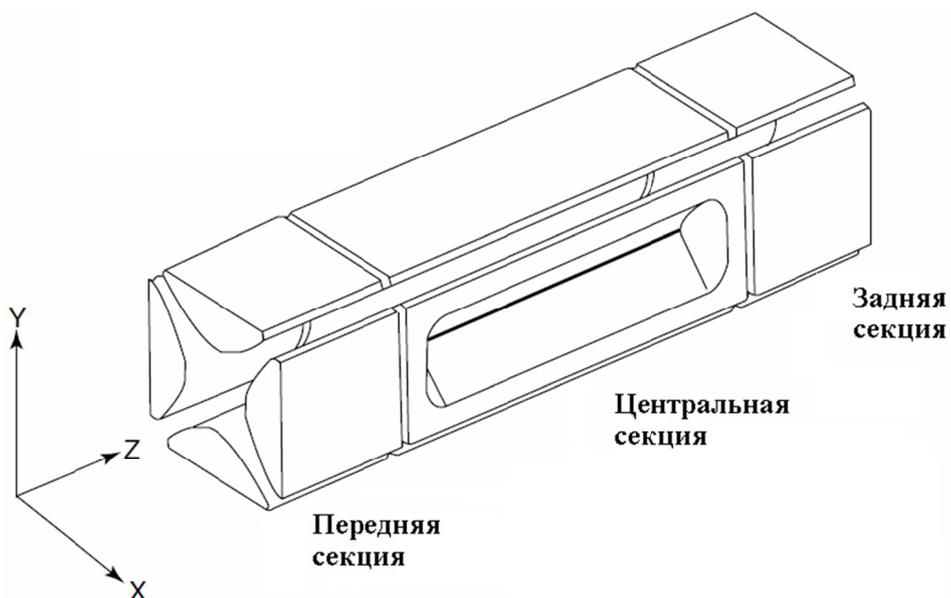


Рисунок 1.9 – Трёхсекционная квадруполярная линейная ионная ловушка

Главными ограничениями возможностей линейной ионной ловушки, которые удерживают её от того, чтобы быть совершенным средством для фармакокинетики и протеомики, являются следующие: 1) сканирование иона-предшественника, что не позволяет давать высокую чувствительность одновременно для тройного квадрупольного сканирования; 2) верхний предел соотношения между m/z предшественника и самого мелкого пойманного фрагмента составляет приблизительно 0,3 (также известно как «правило одной трети»). Иллюстрацией правила одной трети является то, что фрагментарные ионы от $m/z=900$ не будут детектироваться при m/z меньше 300, накладывая значительные ограничения на очередное секвенирование пептидов; 3) динамический диапазон линейных ионных ловушек ограничен тем, что при слишком большом числе ионов внутри ловушки пространственное влияние зарядов ограничивает рабочие параметры анализатора. Чтобы обойти это, автоматические сканеры быстро пересчитывают ионы перед тем, как те попадут в ловушку, тем самым ограничивая число вошедших ионов. Но такой подход составляет проблему, если нужный ион сопровождается большим фоном других ионов [17].

В лаборатории экологической и биомедицинской масс-спектрометрии Института аналитического приборостроения Российской академии наук предложен и исследован оригинальный импульсный конвертер на основе линейной ионной ловушки с продольным выводом ионов, теоретически обеспечивающий полное использование непрерывного ионного пучка [18]. Захват и вывод ионов организованы на выходе радиочастотного квадрупольного ионного проводника за счет электростатических полей, провисающих между стрелками квадрупольного поля (рисунок 1.10). В схеме теоретически достигается полная (100%) конверсия непрерывного ионного пучка в импульсные пакеты.

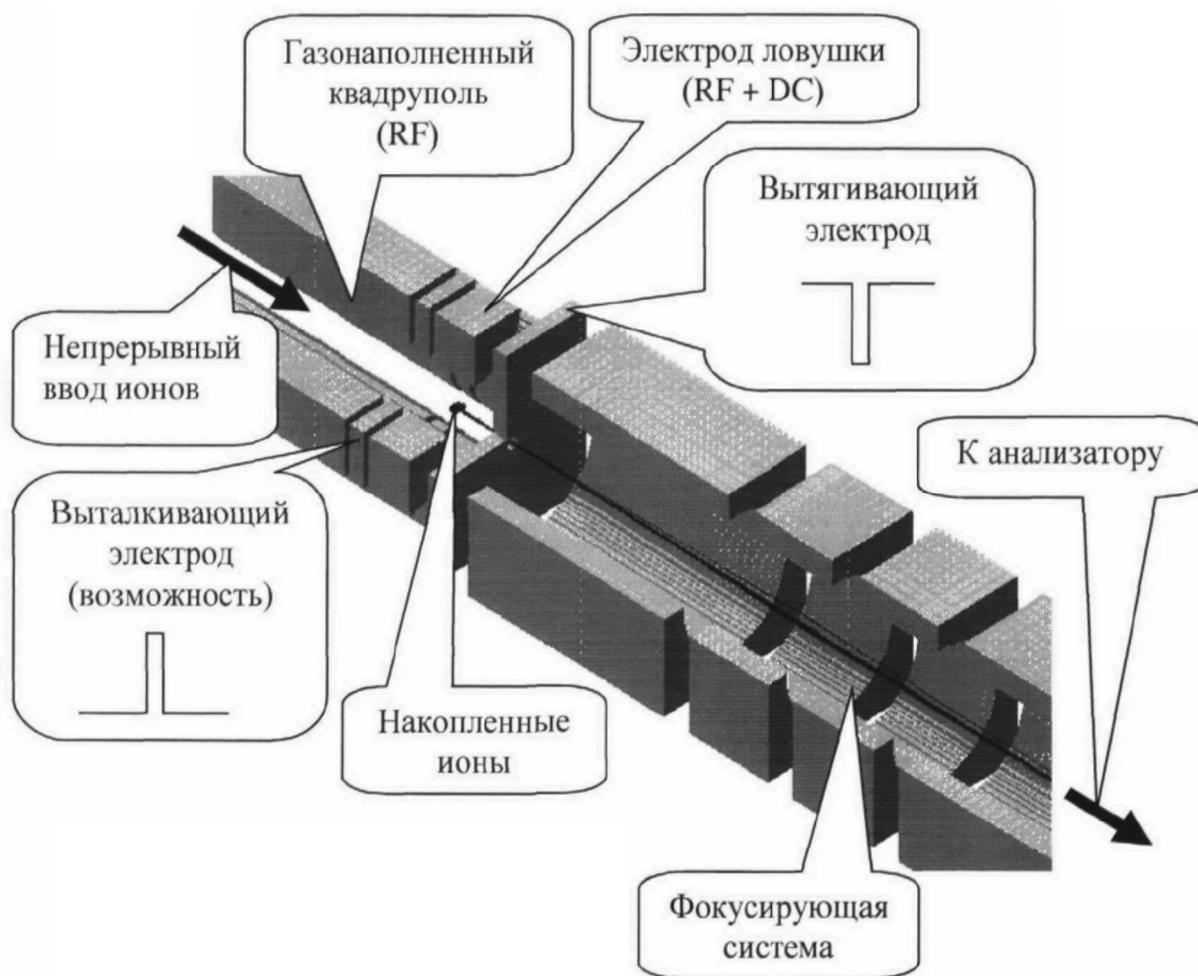


Рисунок 1.10 - Линейная ионная ловушка с аксиальным выводом ионов

В расчетах подтверждается высокая эффективность ввода и вывода ионов, приближающие эффективность конверсии к единице. Время охлаждения T захваченных ионов зависит от давления газа P , и их произведение PT составляет порядка $3 \dots 5 \text{ мс} \times \text{мТорр}$. Захваченный пучок охлаждается до 400° К , а диаметр ионного облака при разумных параметрах ионного проводника составляет приблизительно 1 мм. Начальные параметры ионного облака определяют временной и энергетический разброс в ионном пакете. Использование высокой напряженности экстрагирующего поля позволяет достичь сравнительно малого времени разворота ионов порядка 6 нс, соизмеримого со временем в типичном ортогональном ускорителе. При этом энергетический разброс остается в пределах 6%. В соответствии с моделированием анализатора этих параметров достаточно для достижения разрешающей способности более 100000.

Ловушки могут работать с разнообразными методами ионизации: электроспрей, химическая ионизация при атмосферном давлении, атмосферная фотоионизация или лазерная десорбционная ионизация, ассистируемая матрицей. Ионы, переносятся с помощью октаполя и квадрупольными линзами с квадратным сечением в квадрупольную линейную ионную ловушку, которая является полностью рабочим масс-спектрометром, способный захватывать, хранить, изолировать и фрагментировать ионы, а затем, посылать их либо в ионно-циклотронную ячейку путем аксиального выброса ионов для дальнейшего анализа, либо на перпендикулярные оси вторично-ионных детекторов. Современная линейная ионная ловушка - это уникальная система для подготовки и ввода ионов в ионно-циклотронный масс-спектрометр, поскольку она обладает намного большей емкостью для хранения ионов по сравнению с обычной трехмерной ионной ловушкой. Заряженные частицы из ионной ловушки переносятся дискретными порциями в ионно-циклотронную ячейку с помощью октапольной ионной оптики [20].

1.7 Выводы к главе 1 и постановка задачи

Изучение научно-технической литературы по вопросам разработки и использования динамических ионных ловушек в масс-спектрометрии, а также отечественный и зарубежный опыт эксплуатации выпускаемых гиперболоидных масс-анализаторов позволяет сделать следующие выводы:

1. Квадрупольные ионные ловушки имеют широкую область использования и наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к анализаторам данного типа при создании управляемого технологического процесса.

2. Методы теоретического исследования особенностей работы ионных ловушек используют в основном моделирование и численное решение уравнений движения заряженных частиц в электрических полях на ЭВМ, что существенно увеличивает скорость, объём и точность обработки данных, и не требует больших затрат машинного времени.

3. Большинство современных динамических масс-анализаторов работают с применением «буферного» газа, что вносит дополнительные конструктивные элементы в устройство прибора, а, следовательно, усложняет процесс обслуживания прибора и удорожает его конечную стоимость.

4. Существенным недостатком трехмерных ионных ловушек является относительно небольшой срок службы.

Из представленных литературных источников в области квадрупольных ионных ловушек вытекают следующие задачи:

1. Исследование особенностей движения заряженных частиц в линейных высокочастотных электрических полях с использованием математического аппарата уравнений Матье-Хилла при стабильном и нестабильном движении заряженных частиц.

2. Разработка основ теории разделения ионов по массам в анализаторе типа монополярной ионной ловушки и получение соотношений, определяющих их аналитические параметры и характеристики.

3. Построение компьютерной модели монополярной ионной ловушки с целью расчета распределения потенциала в области рабочего поля анализатора и оптимизации электродной системы.

4. Разработка оптимальных способов ввода анализируемых ионов в рабочую область анализатора.

5. Создание опытного прибора с трехмерной монополярной ионной ловушкой с внешним вводом ионов и оценка аналитических возможностей и потребительских характеристик устройства.

Для достижения поставленных задач необходимо проведение детального исследования принципов работы масс-анализатора типа монополярной ионной ловушки, которые могут служить основой для создания масс-спектрометра с необходимыми аналитическими и потребительскими качествами.

Глава 2. Моделирование процессов разделения ионов по массам в монополярных ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала

2.1 Монополярные колебания ионов в ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала

Движение заряженных частиц в ВЧ полях с распределением потенциала вида

$$\varphi(z, r) = \frac{u}{2z_{01}^2}(2z^2 - r^2), \quad (2.1)$$

где z, r – полярные координаты, при питании гиперболоидной электродной системы периодическим напряжением

$$u(\xi) = U + V\psi(2\xi),$$

где U, V и ω – постоянная составляющая, амплитуда и частота питающих напряжений, $\psi(2\xi)$ – нормированная периодическая функция, $\xi = \omega t / 2$, описывается дифференциальными уравнениями Матье [3]

$$\begin{aligned} \frac{d^2 z}{dt^2} + [a - 2q \cos(2\xi + \xi_0)]z &= 0, \\ \frac{d^2 r}{dt^2} + [a/2 - q \cos(2\xi + \xi_0)]r &= 0, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $a = 8eU / r_0^2 \omega^2 m$, $q = 4eV / r_0^2 \omega^2 m$, e – заряд электрона, m – масса заряженной частицы. В общем случае, когда питающее напряжение $u(\xi)$ является периодической несинусоидальной функцией времени, движение заряженных частиц описываются обобщенными дифференциальными уравнениями Хилла [1].

Фундаментальное решение уравнений (2.2) можно представить в виде линейной комбинации двух частных решений [1]. Для координаты z решение записывается в виде

$$z(\xi) = Az_1(\xi) + Bz_2(\xi), \quad (2.3)$$

где $z_1(\xi)$, $z_2(\xi)$ - частные решения уравнений; A , B - постоянные интегрирования, которые находятся из начальных условий.

Характер решения уравнений (2.2) определяется значениями параметров a и q , которые зависят от параметров и формы питающего напряжения $u(t)$. Совокупность значений параметров a и q на плоскости a , q образуют диаграмму стабильности. Вид решения дифференциальных уравнений делит плоскость a , q на устойчивые (стабильные) и неустойчивые (нестабильные) области.

Свойства траекторий заряженных частиц в переменных ВЧ электрических полях с квадратичным распределением потенциала по двум или трем координатам, вытекающие из особенностей решений дифференциальных уравнений, используются для разделения ионов по удельному заряду e/m в масс-анализаторах с гиперболоидными электродными системами [28].

Интересен режим анализа заряженных частиц по массам, при котором рабочие точки анализируемых ионов с массой m_0 находятся на границе $a_0(q)$ диаграммы стабильности [29]. Из [1] известно, что частным случаем общего решения уравнений (2.2) являются функции Матье целого порядка при $\beta=0$ или $\beta=1$. Рассмотрим особенности решений уравнения Матье для границы первой зоны стабильности $a_0(q)$.

Граница $a_0(q)$ описывается уравнением [1]

$$a_0(q) = -\frac{1}{2}q^2 + \frac{7}{126}q^4 - \frac{20}{2304}q^6 + \dots \quad (2.4)$$

Для каждой точки границы стабильности можно определить значение параметра $\lambda=a/2q$, характеризующее наклон рабочей линии.

Решение уравнений (2.2) для границы первой зоны стабильности в соответствии с (2.3) представляется, как сумма функций Матье нулевого порядка [30]

$$z(\xi) = Ace_0(\xi, q) + Bfe_0(\xi, q), \quad (2.5)$$

где $ce_0(\xi, q), fe_0(\xi, q)$ - периодическое и непериодическое решения уравнения Матье нулевого порядка (2.2). Периодическое решение $ce_0(\xi, q)$ может быть представлено в виде ряда [1]

$$ce_0(\xi, q) = 1 - \frac{1}{2}q \cos(\xi) + \frac{1}{32}q \cos(2\xi) - \frac{1}{128}q^3 \left(\frac{1}{9} \cos(3\xi) - 7 \cos(\xi) \right) + \frac{1}{75328}q^4 (\cos(4\xi) - 320 \cos(2\xi)) - \dots \quad (2.6)$$

Функция $ce_0(\xi, q)$ при $q=2$; 8 изображена на рисунке 2.1. Функция $ce_0(\xi, q)$ является единственной среди других периодических решений уравнений Матье, удовлетворяющая условию $ce_0(\xi, q) > 0$ при всех q и ξ . Это свойство периодического решения $ce_0(\xi, q)$ уравнения Матье можно использовать для разделения заряженных частиц по массам в трехмерных гиперболоидных масс-анализаторах с рабочими областями в полупространстве $z \geq 0$ (трехмерный монополярный анализатор).

Принадлежность рабочих точек анализируемых частиц границе $a_0(q)$ диаграммы стабильности не является достаточным условием ограниченности их траекторий. В соответствии с (2.5) общее решение уравнения Матье для границы стабильности $a_0(q)$ состоит из периодического и непериодического частных решений нулевого порядка. Так как, первое частное решение $ce_0(\xi, q)$ является ограниченной функцией, а второе частное решение нулевого порядка неограниченно возрастающая функция $fe_0(\xi, q)$, то общее решение уравнения Матье оказывается нестабильным. Условием ограниченности общего решения является равенство нулю постоянной интегрирования $B=0$. Постоянные A и B определяются из начальных условий, которыми являются начальные координаты z_0 и начальные скорости v_0 частиц, а также начальная фаза ξ_0 ВЧ поля. Если начальные параметры z_0 и v_0 заряженных частиц соответствуют условию [31]

$$\frac{v_0}{z_0} = \frac{dce_0(\xi)}{d\xi} / ce_0(\xi), \quad (2.7)$$

в общем решении (2.5) уравнения Матье постоянная $B=0$ и движение ионов по координате z описываются частным решением z_1

$$z(\xi) = A c e_0 (\xi - \xi_0). \quad (2.8)$$

Для выполнения условия (2.7) необходимо согласовать начальные координаты и скорости заряженных частиц с начальной фазой ВЧ поля. Реализовать это условие можно только для отдельных значений фазы ВЧ поля ξ , когда образование или ввод ионов в рабочий объем анализатора происходит с заданными начальными координатами z_0 и скоростями v_0 в определенную фазу ξ_0 ВЧ поля (фазовый ввод ионов) [32].

Из-за неизбежного разброса заряженных частиц по начальным координатам и скоростям условие (2.7) можно выполнить только для некоторых начальных фаз ВЧ поля. Наиболее благоприятными являются начальные фазы, соответствующие нулевым начальным скоростям ионов (оптимальные фазы ввода 1-го рода [32]). Из (2.7) при $v_0=0$ получаем два значения оптимальной фазы ввода $\xi_{01}=0$, $\xi_{02}=\pi/2$. В первом случае начальная координата ионов соответствует минимальным значениям траекторий ионов $z_0=z_{\min}$, в другом случае максимальное значение $z_0=z_{\max}$.

2.2 Одномерное разделение ионов по массам в монополярных гипер- болоидных анализаторах с импульсным ВЧ питанием

Практическая реализация фазового ввода определяется формой питающего напряжения $u(t)$ и способом его получения. В гиперболоидной масс-спектрометрии нашли применения два вида питающего напряжения - гармоническое и импульсное [4, 37]. Эффективный фазовый ввод ионов осуществим при импульсном питании гиперболоидных масс-анализаторов.

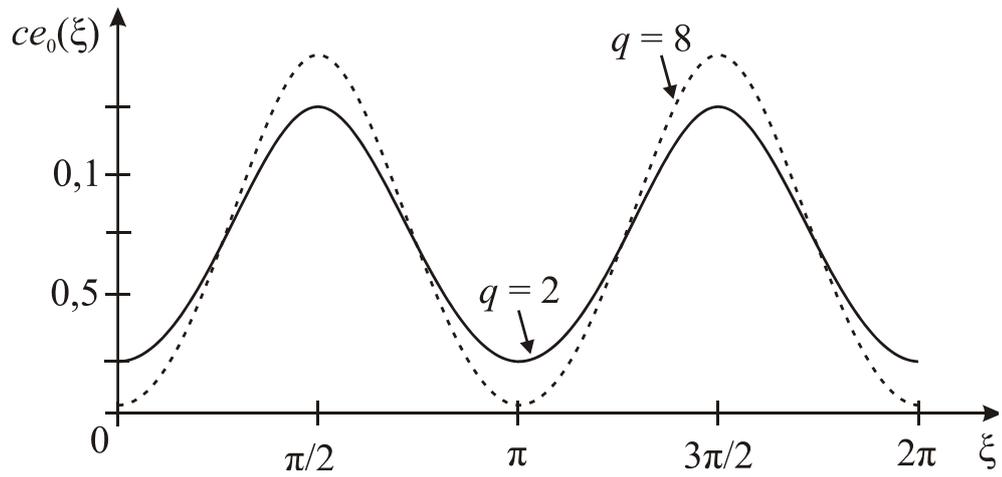


Рисунок 2.1 - Периодическая функция Маттье нулевого порядка

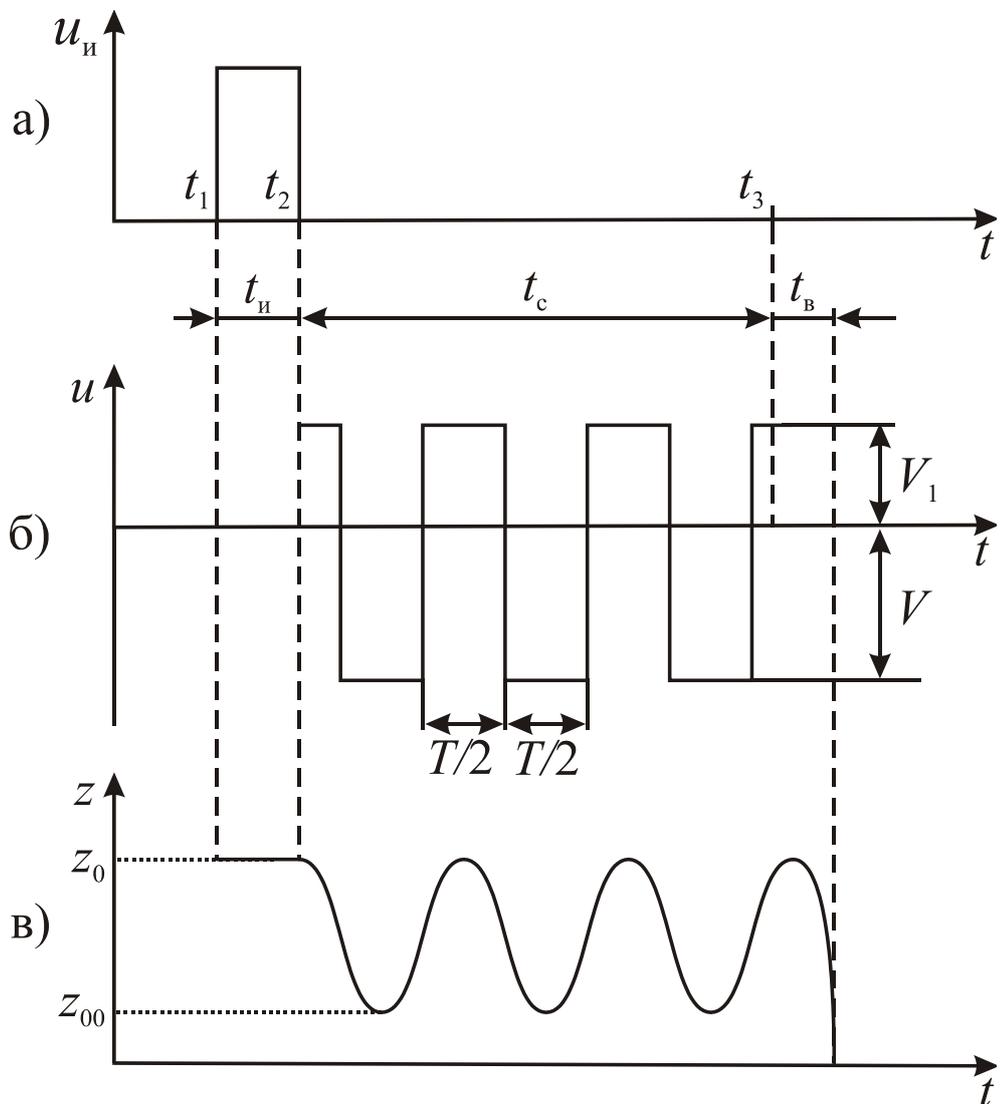


Рисунок 2.2 - Единичный цикл масс-анализа: а) импульс ионизации; б) импульсное питающее напряжение; в) траектория ионов анализируемой массы m_0 по координате z

Нагрузкой генераторов ВЧ питающего напряжения гиперболоидных масс-спектрометров является емкость электродной системы $C_3=50\div 100$ пФ. Формирование напряжения прямоугольной формы на ёмкости сводится к периодическому её перезаряду до уровня напряжений V_1 и V . В этом случае достаточно просто решаются вопросы быстрого (за доли периода T) установления и прекращения импульсных колебаний в нужной начальной ξ_0 и конечной ξ_k фазах.

Практический интерес представляет импульсное питающее напряжение прямоугольной формы

$$u(t) = \frac{V[(1-\alpha) + (1+\alpha)\psi(t + \xi_0)]}{2}, \quad (2.9)$$

где $\alpha=V_1/V$, V_1 и V - амплитуды импульсного напряжения в положительные и отрицательные полупериоды ВЧ, $\psi(t+\xi_0)$ - нормированная периодическая функция с периодом π и начальной фазой ξ_0 вида

$$\psi(t + \xi_0) = \begin{cases} 1, & 0 \leq t + \xi_0 < T/2, \\ -1, & T/2 \leq t + \xi_0 < T. \end{cases}$$

Единичный цикл масс-анализа при импульсном питании монополярного гиперболоидного анализатора можно представить в виде трех, разделенных во времени, процессов: ионизация, разделение ионов по массам и вывод ионов (рисунок 2.2). На интервале $t_{и}$ под действием ионизирующих электронов в рабочем объеме анализатора образуются ионы с начальными координатами $z_0 < z_{01}$ и малыми тепловыми начальными скоростями $v_0 \approx 0$. Во время ионизации ВЧ питающее напряжение $u(t)=0$ и образование ионов происходит в бесполевого пространстве (бесполевой ввод ионов). На интервале разделения ионов по массам t_c между гиперболическими электродами анализатора действует импульсное питающее напряжение $u(t)$ с начальной фазой ξ_0 . Движение заряженных частиц в этом случае описывается уравнениями Хилла (2.2).

Для расчета траекторий ионов на интервалах в несколько периодов ВЧ используют рекуррентные соотношения [34]

$$\begin{aligned}
z(t) &= z(t_{2n}) \cos(\Omega_1 t) + \frac{\dot{z}(t_{2n})}{\Omega_1} \sin(\Omega_1 t), \quad t_{2n} \leq t \leq t_{2n+1}, \\
z(t) &= z(t_{2n+1}) \operatorname{ch}(\Omega t) + \frac{\dot{z}(t_{2n+1})}{\Omega} \operatorname{sh}(\Omega t), \quad t_{2n+1} \leq t \leq t_{2(n+1)},
\end{aligned} \tag{2.10}$$

где

$$\begin{aligned}
\dot{z}(t_{2n}) &= -z(t_{2n-1}) \Omega_1 \sin(\Omega_1 t_{2n}) + \dot{z}(t_{2n-1}) \cos(\Omega_1 t_{2n}), \\
\dot{z}(t_{2n+1}) &= z(t_{2n}) \Omega \operatorname{sh}(\Omega t_{2n+1}) + \dot{z}(t_{2n}) \operatorname{ch}(\Omega t_{2n+1}).
\end{aligned}$$

Характерные траектории ионов с параметрами a и q в окрестностях границы стабильности $a_0(q)$, рассчитанные с помощью соотношений (2.10), изображены на рисунке 2.3.

Колебания ионов с массой m_0 , соответствующей границе стабильности $a_0(q)$, являются периодическими с ограниченными значениями $z_{00} \leq z \leq z_0$. Значения координат ионов тяжелых масс с $m > m_0$ во времени не ограничено нарастают и через некоторое количество периодов ВЧ поля достигают границы рабочей области анализатора $z = z_{01}$. Ионы лёгких масс $m < m_0$ совершают колебания по убывающим траекториям и со временем достигают другой границы рабочей области $z = z_{02}$. Таким образом, ионы с массами $m \neq m_0$ в пространстве монополярного масс-анализатора оказываются нестабильными. Рассмотренный механизм масс-селективного разделения заряженных частиц в линейном ВЧ поле осуществляется по одной координате z , т.е. является одномерным.

Для оценки аналитических свойств и расчета аппаратной функции одномерных монополярных масс-анализаторов достаточно исследовать траектории заряженных частиц в окрестностях границы стабильности $a_0(q)$. Траектории ионов могут быть рассчитаны с использованием уравнений (2.10). Некоторые траектории ионов с параметрами a , q вблизи границы $a_0(q)$ показаны на рисунке 2.4. В условиях бесполевого фазового ввода и малого разброса начальных координат ионов $\Delta z/z_0 \ll 1$ причиной нестабильности ионов анализируемой массы являются тепловые скорости v_T ионов. В этом случае ионы можно считать условно стабильными, если их

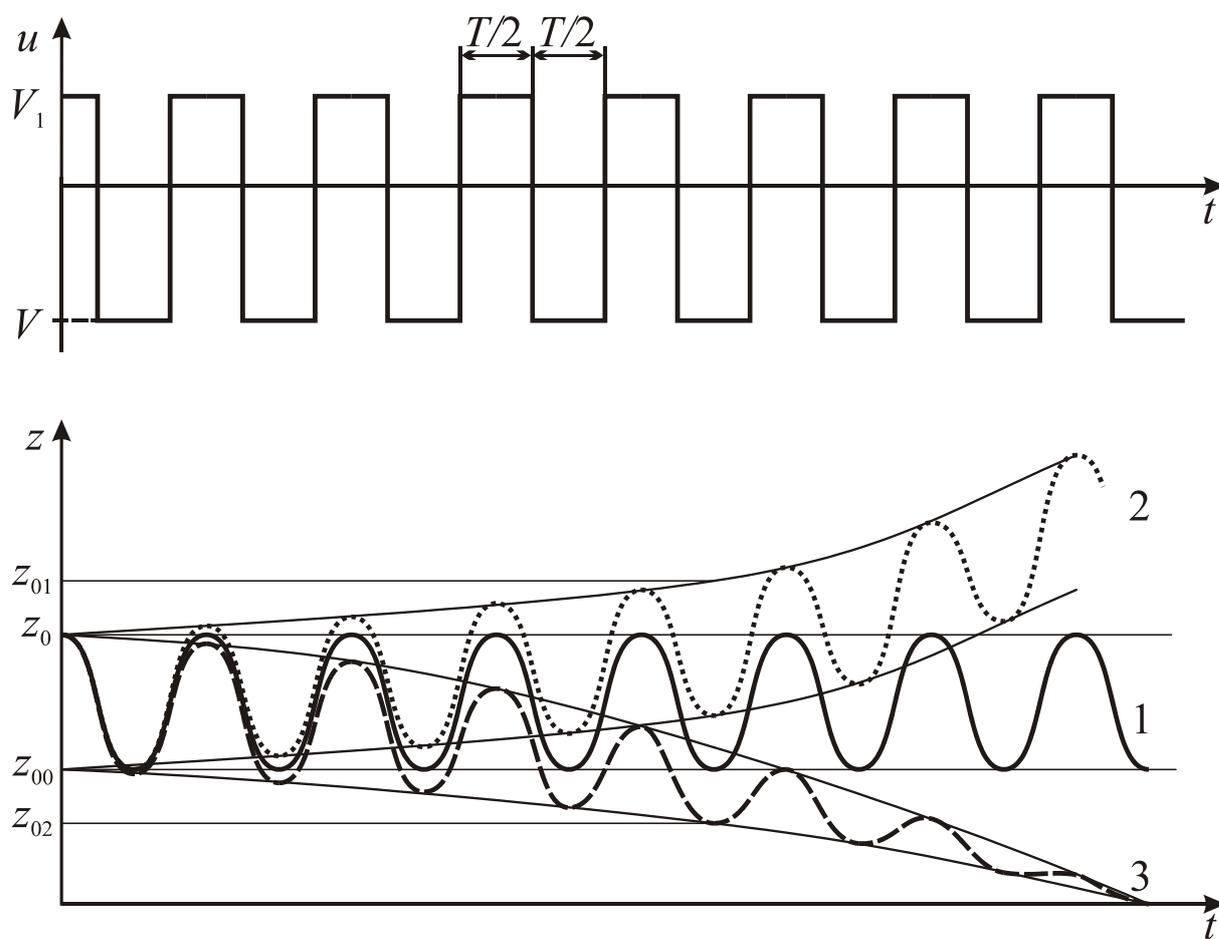
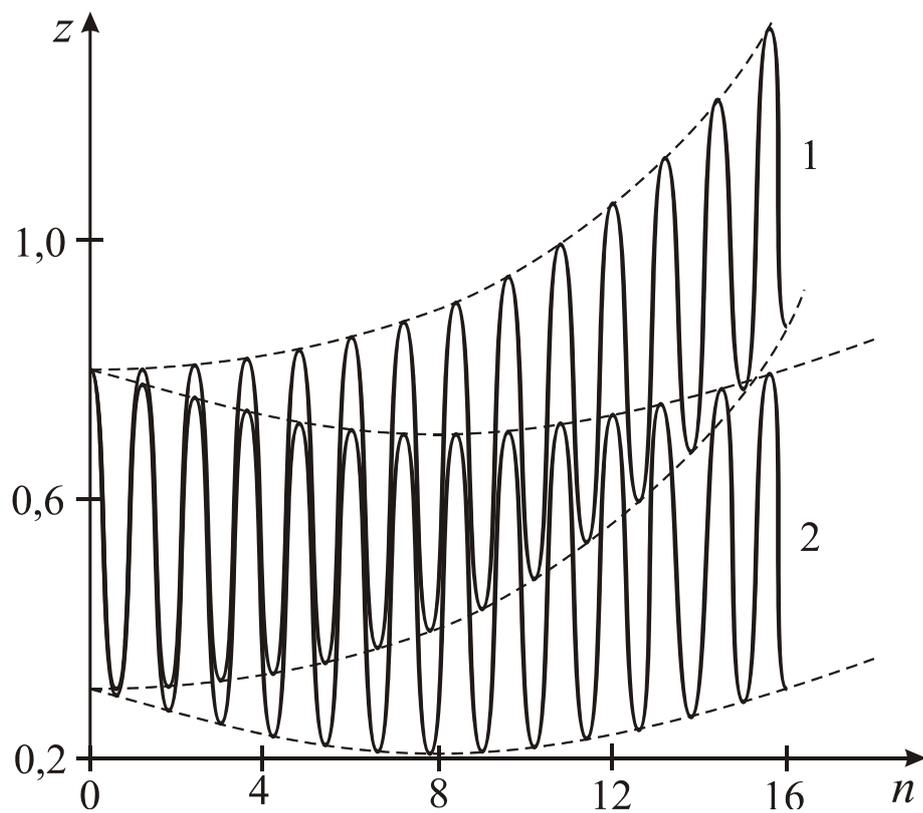
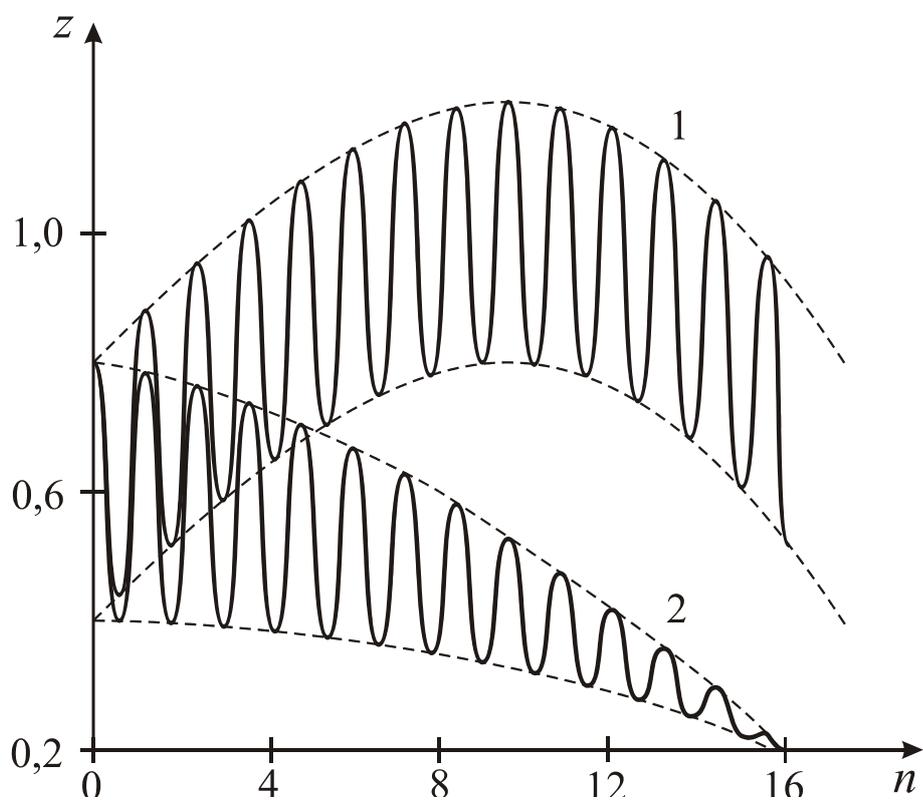


Рисунок 2.3 - Траектории ионов по координате z :

1 - $m=m_0$, 2 - $m>m_0$, 3 - $m<m_0$



а)



б)

Рисунок 2.4 – Траектории ионов и их огибающие в окрестностях границы $a_0(q)$: а) $m/m_0=1,002$; 1 - $v=0$; 2 - $v=v_T$; б) $m/m_0=0,998$; 1 - $v=v_T$; 2 - $v=0$

координаты z в течении n_c периодов ВЧ поля находятся в пределах рабочей области анализатора $z_{02} < z < z_{01}$.

Анализ показывает, что влияние начальных скоростей на траектории анализируемых ионов возрастает с увеличением параметра λ , когда рабочие точки анализируемых ионов приближаются к вершине первой зоны диаграммы стабильности. При фазе ввода $\xi_{02} = \pi/2$ влияние начальных скоростей, как фактора нестабильности анализируемых ионов, оказывается значительнее, чем при фазе $\xi_{01} = 0$.

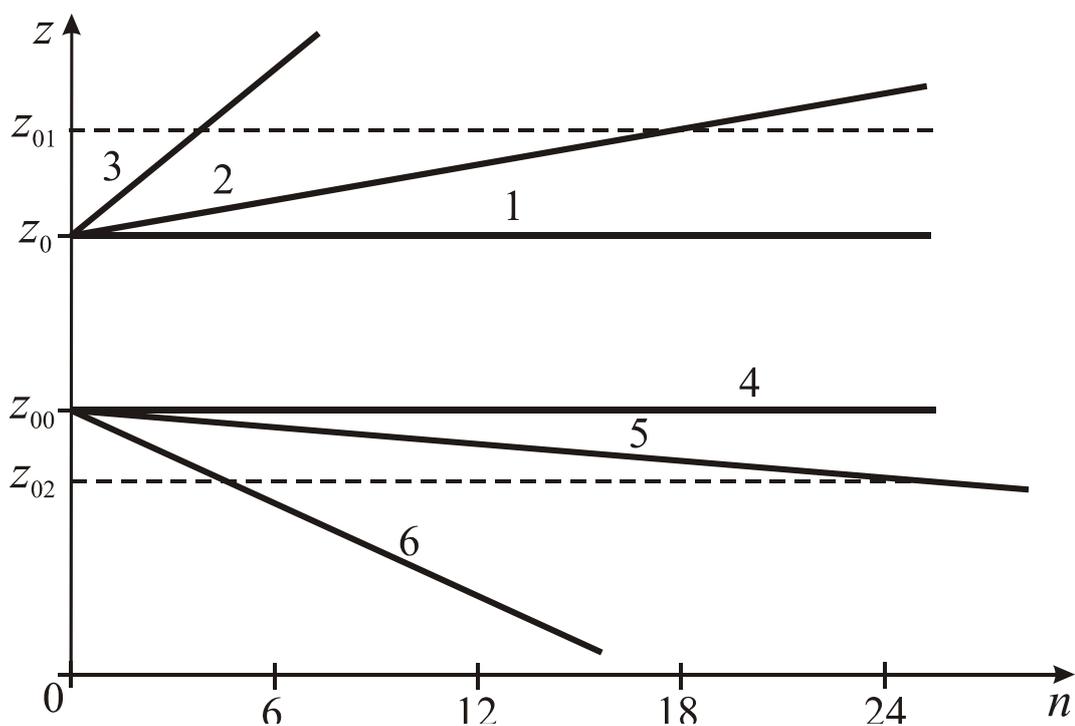
2.3 Моделирование аппаратной функции монополярного гиперболического масс-анализатора ионов

Рабочую область с квадратичным распределением потенциала в трехмерных монополярных масс-анализаторах с некоторой долей приближения можно представить в виде цилиндра, с радиусом r_0 , ориентированного вдоль оси z и ограниченного плоскостями $z = z_{01}$ и $z = z_{02}$. Заряженные частицы считаются стабильными, если в течении n периодов масс-анализа координаты z и r их траекторий находятся в рабочей области анализатора

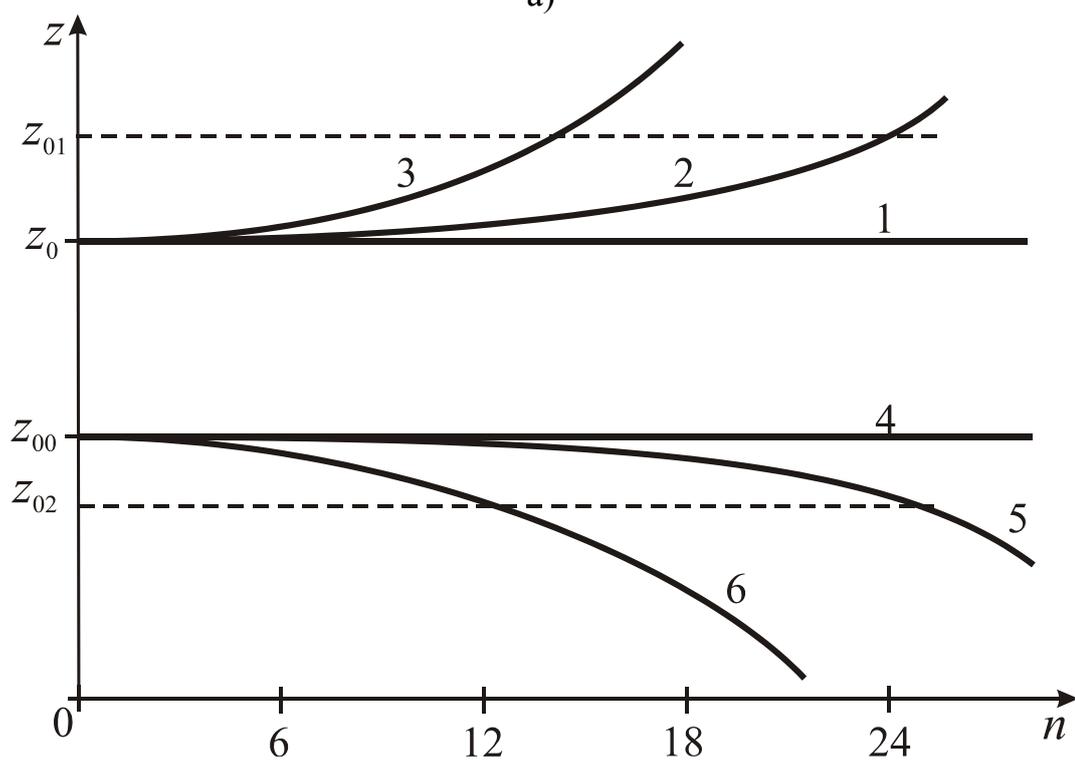
$$z_{02} < z(n) < z_{01}, \quad r(n) < r_1. \quad (2.11)$$

Как видно из рисунка 2.5 огибающие траектории при ненулевых начальных скоростях являются линейными функциями времени, поэтому не все ионы анализируемой массы m_0 в течении n_c периодов ВЧ поля удерживаются в рабочем объеме анализатора. При положительном направлении проекций тепловых скоростей на ось Z некоторые ионы анализируемой массы $m = m_0$ достигают верхней границы $z = z_{01}$ рабочей области, при отрицательном направлении скоростей - нижней границы $z = z_{01}$.

Анализ траекторий показывает, что не все нестабильные ионы с массами $m \neq m_0$ выводятся из рабочей области анализатора за ограниченное число циклов n_c . Для ионов с нулевыми начальными скоростями это происходит из-за ограниченных скоростей изменения огибающих траекторий.



a)



б)

Рисунок 2.5 - Огибающие траектории ионов:

а) анализируемой массы m_0 1 - 3 при $v_0=0, 0,5v_T, v_T$; 4 - 6 - при $v_0=0; 0,5v_T; v_T$;б) ионов с массами m_0 1 - 3 при $1,007m_0, 1,003m_0$; 4 - 6 с $m_0, 0,999m_0, 0,997m_0$

Это обстоятельство ограничивает разрешающую способность рассматриваемых анализаторов.

Для одномерных монополярных гиперболоидных масс-анализаторов, как и для фильтров масс и ионных ловушек, справедливо соотношение, связывающее число периодов ВЧ n_c с разрешающей способностью R

$$n_c = g_0 \sqrt{R}, \quad (2.12)$$

где коэффициент g_0 , зависящий от параметра рабочей линии. Зависимости коэффициента g_0 от λ приведены на рисунке 2.6. Скорость анализа ионов по массам при одномерной монополярной сортировке ионов возрастает с увеличением глубины колебаний $c_m = z_0/z_{00}$. Объясняется это тем, что при больших значениях c_m движение ионов по координате z в положительные и отрицательные полупериоды ВЧ напряжения происходит в сильно различающихся по величине электрических полях, что способствует укоренному изменению амплитуд колебаний нестабильных ионов.

Для имеющих практический интерес значений параметров $0,2 < \lambda < 0,34$ и $1,1 < c_0 < 1,2$ величина коэффициента g_0 в формуле (2.12) лежит в пределах $0,2 < g_0 < 0,6$. Для гиперболоидных масс-анализаторов других типов величина коэффициента g_0 оказывается существенно большей - 3,0 для фильтра масс и 2,5 для ионной ловушки. Это означает, что монополярный анализатор имеет более высокую скорость разделения ионов по массам по сравнению с другими гиперболоидными анализаторами.

Соотношения (2.10) позволяют вычислять граничные значения начальных скоростей v_{\max} и v_{\min} , при которых ионы данной массы m в течении времени n_c циклов ВЧ поля удерживаются в рабочей области анализатора. Зависимости $v_{\max}(m)$ и $v_{\min}(m)$ образуют область удержания ионов

$$v_{\max}(m) > v_0 > v_{\min}(m). \quad (2.13)$$

Границы области удержания ионов, полученные путём численного решения уравнений (2.2), приведены на рисунках 2.7 и 2.8.

С увеличением числа периодов масс-анализа n_c диапазон скоростей сужается и число удерживаемых в анализаторе ионов с массой m_0 умень-

шается. Поэтому следует ожидать обратно пропорциональную зависимость чувствительности анализатора от числа периодов масс-анализа n_c .

Области удержания ионов дают представление о разрешающей способности одномерного монополярного анализатора. Расчеты показывают, что области удержания ионов являются замкнутыми. Замкнутый характер областей удержания соответствует ограниченной протяженности массовых пиков, что является важным свойством одномерного монополярного анализатора (ОМА), вытекающим из особенностей одномерного масс-селективного разделения заряженных частиц в монополярном ВЧ поле при фазовом вводе ионов.

С помощью областей удержания можно также сравнить эффективность разделения ионов по массам при фазах ввода ξ_{01} и ξ_{02} (рисунок 2.8). Сравнение областей удержания при различных значениях ξ_0 показывает, что начальная фаза ввода не влияет на скорость разделения ионов по массам. Протяженность областей удержания $\xi_2 - \xi_1$ по оси масс для фаз ввода ξ_{01} и ξ_{02} оказывается одинаковой, но при $\xi_{01} = 0$ диапазон скоростей удерживаемых ионов оказывается шире, что соответствует бóльшей чувствительности анализатора по сравнению с режимом ввода в фазе $\xi_{02} = \pi/2$.

Полное представление об аналитических свойствах масс-анализаторов дает их аппаратная функция – форма массовых пиков. Аппаратная функция ОМА может быть получена путем интегрирования по скорости областей удержания ионов. Количество ионов массы m , удерживаемых в анализаторе, зависит от диапазона начальных скоростей $v_{\min} \dots v_{\max}$ и распределения частиц по скоростям.

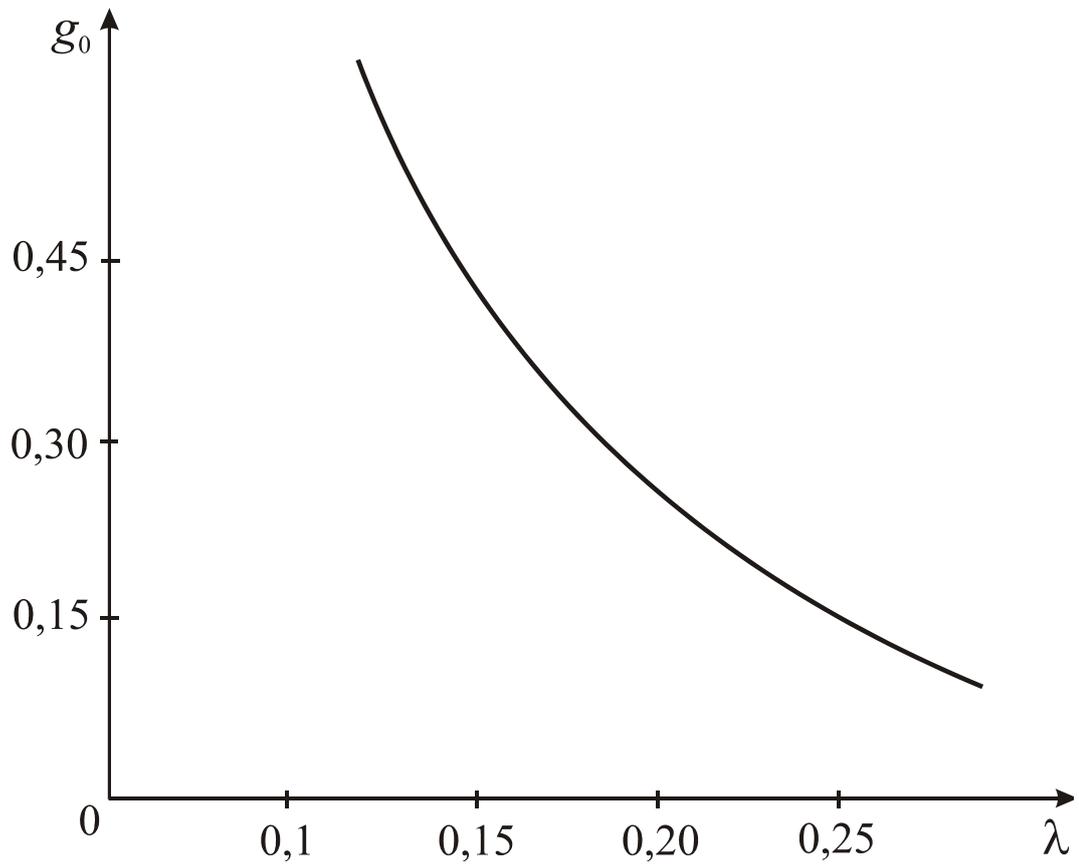


Рисунок 2.6 - Зависимость коэффициента g_0 от параметра рабочей линии λ

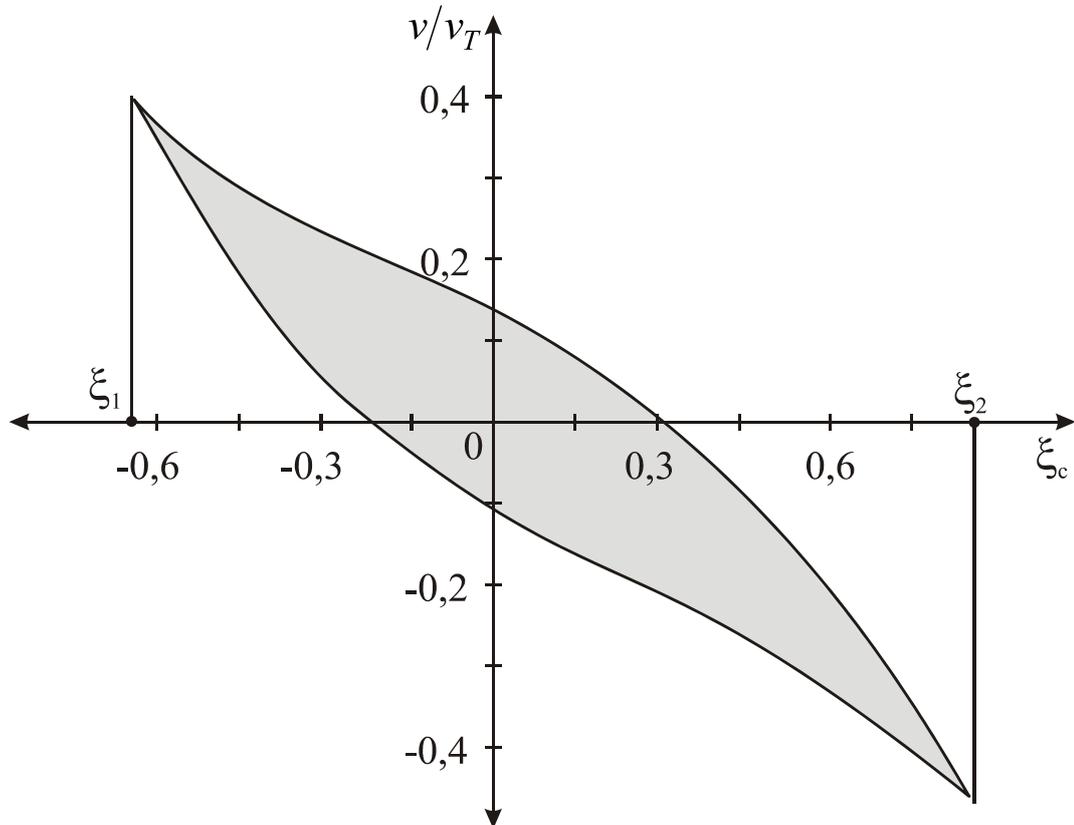


Рисунок 2.7 - Область удержания ионов в монополярном анализаторе

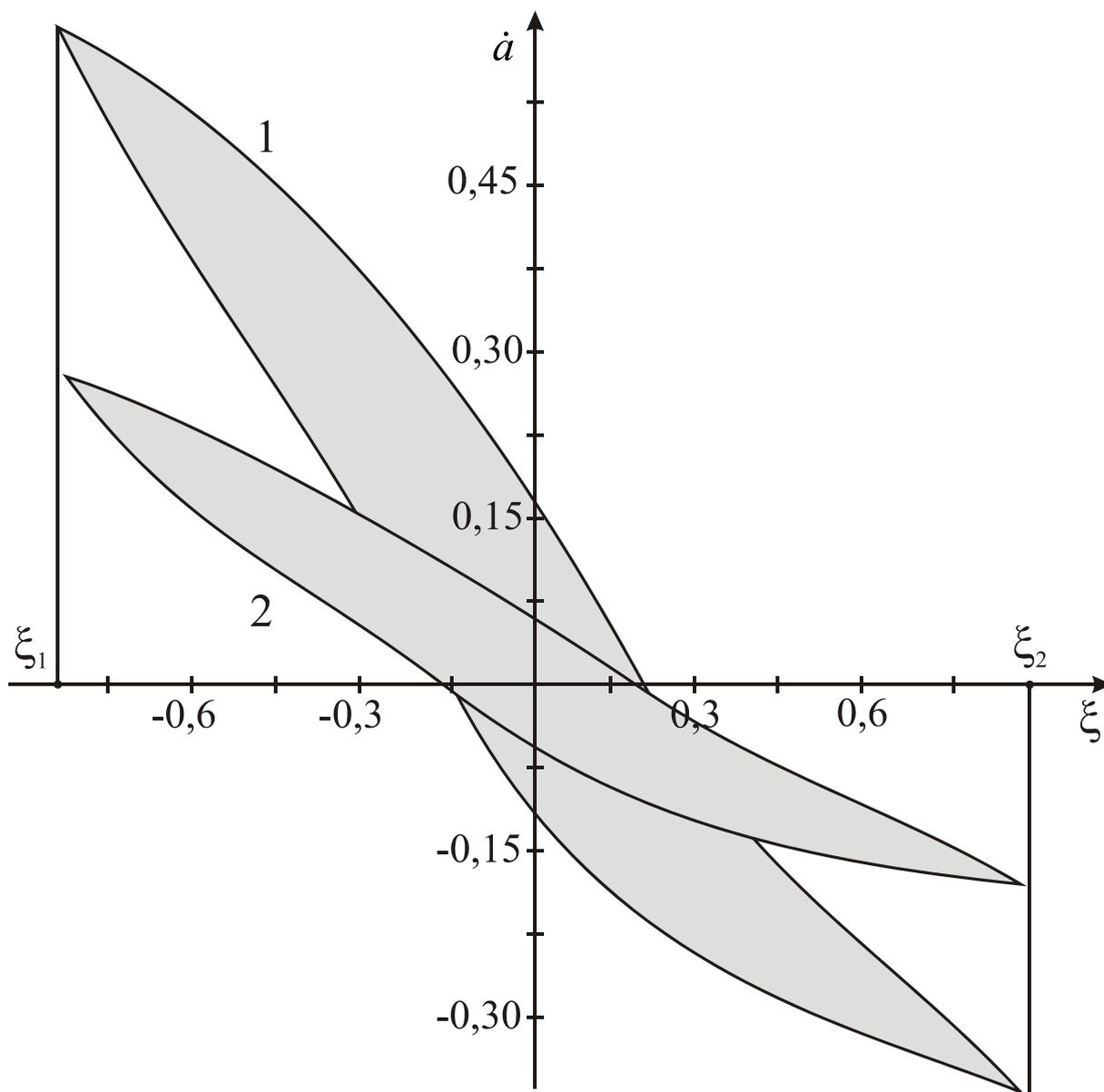


Рисунок 2.8 - Область удержания ионов при фазах ввода: 1 - ξ_{01} , 2 - ξ_{02}

При фазовом бесполовом вводе начальные скорости ионов v_0 в основном определяются их тепловым движением. Проекции тепловых скоростей на ось Z распределены по гауссовскому закону

$$p(v) = \frac{1}{v_T \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{v^2}{2v_T^2}\right), \quad (2.14)$$

где $v_T = \sqrt{3kT/m}$ - среднеквадратичное значение тепловой скорости ионов. Используя граничные скорости $v_{\min} \dots v_{\max}$ в качестве пределов интегрирования получим выражения для массовых пиков (аппаратную функцию) ОМА

$$\eta(\xi) = \frac{1}{v_T \sqrt{2\pi}} \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} \exp\left(-\frac{v^2}{2v_T^2}\right) dv = F(a_1) - F(a_2), \quad (2.15)$$

где $F(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^a \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx$ - интеграл вероятности, $a_1 = v_{\min}/v_T$, $a_2 = v_{\max}/v_T$ -

нормированные скорости. После замены переменной вида

$$\Delta M = \Delta m / m = \xi_c^2 / \gamma^2 n_c^2 \quad (2.16)$$

выражение (2.15) преобразуется в аппаратную функцию $\eta(M)$ одномерного монополярного масс-анализатора.

Массовые пики, рассчитанные с использованием значений соотношений (2.15, 2.16) представлены на рисунке 2.9, а, б. Для оценки точности аналитических расчетов аппаратной функции по формуле (2.15) было проведено компьютерное моделирование процессов разделения ионов по массам в монополярных гиперболоидных масс-анализаторах с импульсным ВЧ питанием. При моделировании для получения каждой расчетной точки массовых пиков использовалась совокупность из $N=5 \cdot 10^3$ ионов с равномерно распределенными в интервалах $\Delta z=0,1z_0$, $\Delta r=r_0$ начальными координатами и тепловыми начальными скоростями. Моделирование осуществлялось путем численного решения уравнений (2.2). Рассчитывались текущие координаты z и r ионов, сравнивались с граничными координатами электродной системы анализатора.

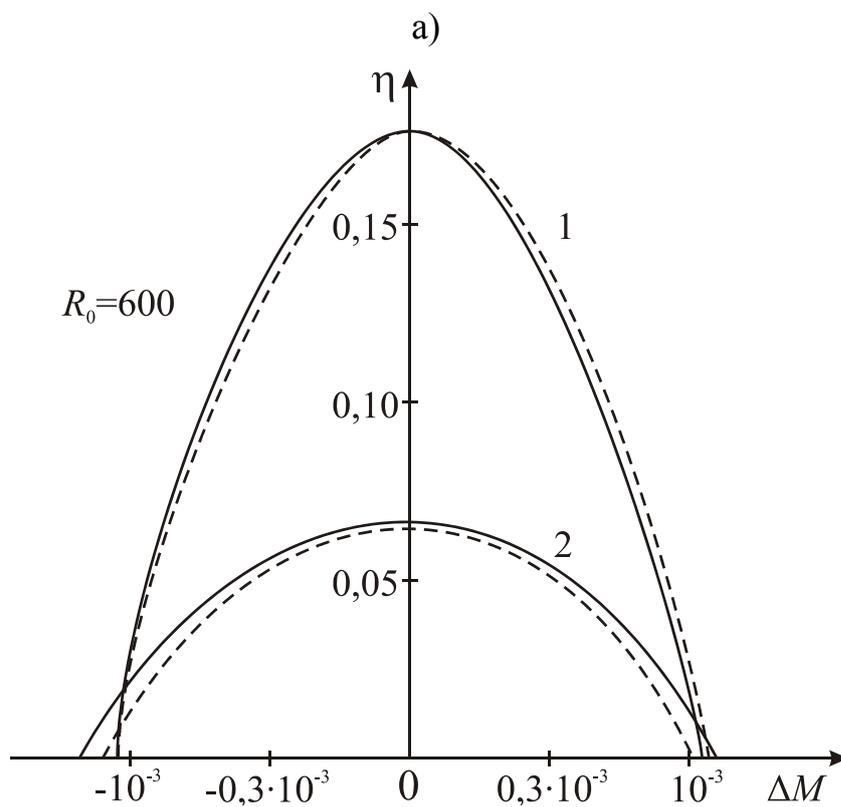
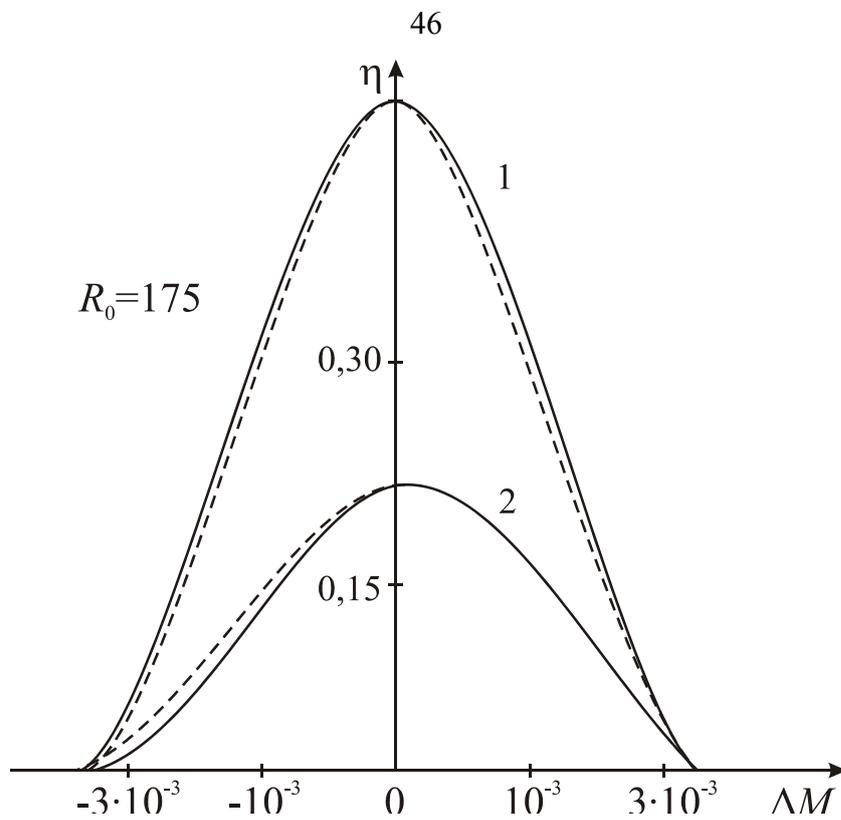


Рисунок 2.9 - Массовые пики одномерного монополярного масс-анализатора при $V=250$ В, $n_c=10$: а, б - $\lambda=0,226$; $0,327$; 1, 2 - фаза ввода $\xi_{01}=0$, $\xi_{02}=\pi/2$; сплошная линия - расчет по формулам, пунктир – моделирование

Определялось относительное число удержанных ионов в каждой расчетной точке. По полученным данным строились зависимости от массы m относительного числа удерживаемых в анализаторе ионов. На рисунке 2.9, а, б результаты моделирования показаны пунктирными линиями.

Результаты аналитических расчетов и моделирования позволяют выделить некоторые свойства одномерной монополярной сортировки в линейных электрических ВЧ полях:

- массовые пики ОМА строго ограничены по оси масс и разрешающая способность масс-анализатора R_0 может быть определена по нулевому уровню;

- при увеличении параметра λ рабочие точки анализируемых ионов перемещаются вверх по границе, растет глубина колебаний c_m , что соответствует увеличению разрешающей способности масс-анализатора;

- количество удерживаемых ионов анализируемой массы m_0 при фазе ввода $\xi_{01}=0$ оказывается в 2...2,5 раза больше, чем при фазе ввода $\xi_{02}=\pi/2$.

2.4 Аналитические свойства монополярных гиперболоидных масс-анализаторов ионов

Для значений нормированных скоростей $a_{\min}, a_{\max} < 0,5$ выражение (2.15) может быть упрощено, если интеграл вероятности аппроксимировать линейной функцией вида

$$F(a) \approx 0,5 + 0,4a. \quad (2.17)$$

При этом выражение (2.15) преобразуется к виду

$$\eta(\xi_c) \approx 0,4(v_{\max} - v_{\min}) / v_T. \quad (2.18)$$

Используя это соотношение для оценки относительной чувствительности ОМА, получим упрощенное выражение

$$\eta(0) \cong \frac{0,8(c_0 - 1)}{\Psi_0 v_T n_c}, \quad (2.19)$$

где $c_0 = z_{01}/z_0 = z_{00}/z_{02}$, Ψ_0 – параметр зависящий от фазы ввода.

Результаты моделирования и расчетов, выполненных по формулам (2.19), приведены на рисунке 2.10 в виде зависимостей относительной чувствительности ОМА от числа периодов ВЧ поля. Общий характер зависимости гиперболический. С увеличением n_c граничные скорости $|v_{\min}|$ и v_{\max} ионов анализируемой массы m_0 уменьшаются и число удерживаемых ионов в рабочей области $z_{01} < z < z_{02}$ убывает. Кривые на рисунке 2.10 показывают, что чувствительность ОМА при фазе ввода ξ_{01} , по сравнению с фазой ξ_{02} оказывается в два раза выше. Пунктиром на рисунке 2.10 кривая 3 построена по результатам моделирования. Характер кривых 1 и 3 совпадает, а расхождения объясняются тем, что аналитические выражения (2.19) не учитывают разброс начальных координат ионов, тогда как при моделировании задается область начальных координат по осям z и r . При увеличении параметра c_0 диапазон скоростей $v_{\min} \dots v_{\max}$ расширяется и в соответствии с (2.18), чувствительность возрастает. Однако при этом разрешающая способность анализатора снижается. Более полное представление об аналитических свойствах ОМА дают зависимости чувствительности от разрешающей способности

$$\eta = \eta_0 / \sqrt{R_0}, \quad (2.20)$$

где коэффициент η_0 определяется фазой ввода ионов.

Расчитанные по формуле (2.20) зависимости относительной чувствительности от разрешающей способности ОМА при двух фазах ввода показаны на рисунке 2.11. Кривые построены при фиксированных значениях числа периодов сортировки n_c . Изменение разрешающей способности масс-анализатора достигалось изменением наклона рабочей линии λ . Результаты расчетов и численного моделирования показывают, что в режиме одномерного монополярного разделения ионов по массам разрешающая способность $R_0 > 10^3$ достигается уже при числе периодов сортировки $n_c = 10$. При этом доля удерживаемых ионов анализируемой массы составляет 0,08 при фазе ввода ξ_{02} и 0,2 при фазе ввода ξ_{01} .

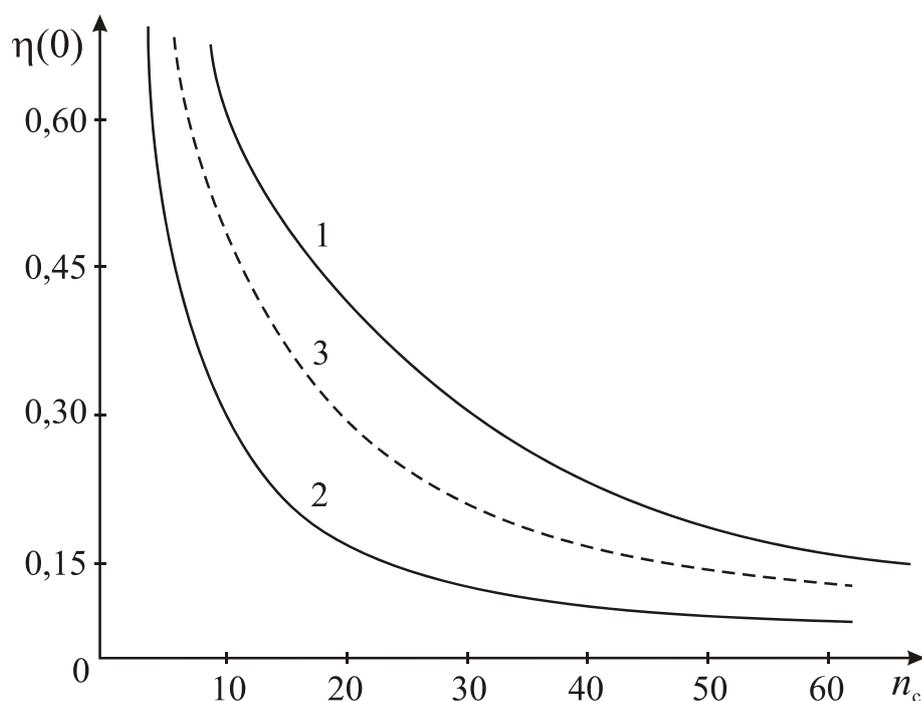


Рисунок 2.10 - Зависимость относительной чувствительности ОМА от числа периодов ВЧ: $\lambda=0,2$; $c_0=1,1$; $V=250$ В; 1, 2 – расчет n_0 (2.18) для ξ_{01} и ξ_{02} , пунктир 3 - моделирование для ξ_{01}

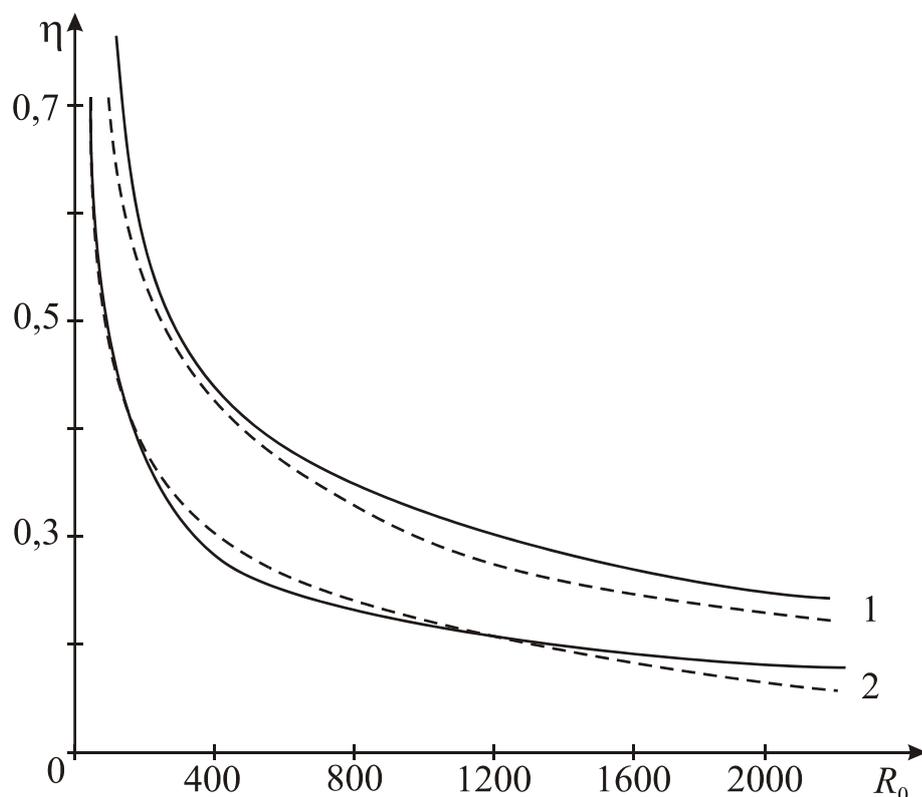


Рисунок 2.11 - Зависимость относительной чувствительности ОМА от разрешающей способности при $V=250$ В, $n_c=25$: 1 - $\xi=\xi_{02}$, 2 - $\xi=\xi_{01}$; сплошные линии расчет по формуле (2.19), пунктир - моделирование на ЭВМ

Полную оценку свойств масс-анализатора при изменении числа периодов сортировки можно получить с помощью параметра эффективности [16]

$$\nabla = R\eta.$$

Для ОМА имеем

$$\nabla = p_0 n_c, \quad (2.21)$$

где $p_0 = \eta_0 c_m / 4,5\sqrt{c_0 - 1}$, $c_m = c_{\max}/c_{\min}$ – глубина колебаний ионов.

Из (2.21) видно, что эффективность анализатора возрастает при увеличении числа периодов масс-анализа. Поэтому время анализа желательно увеличивать. В реальных масс-анализаторах с гиперболоидными электродными системами из-за нелинейных искажений поля при больших n_c справедливость соотношения (2.21) может нарушаться.

По виду зависимости $\nabla(n_c)$ можно сравнить различные виды гиперболоидных масс-анализаторов. По данным [22] зависимость эффективности ионной ловушки от числа периодов ВЧ оценивается как

$$\nabla \sim 1/n_c,$$

для фильтра масс

$$\nabla = \text{const}.$$

Пропорциональная зависимость (2.21) для ОМА позволяет повышать его эффективность масс-анализа путём увеличения времени анализа.

Свойства гиперболоидных масс-анализаторов так же можно оценить по зависимостям их относительной чувствительности от разрешающей способности. Для фильтра масс и ионной ловушки эти зависимости описываются функциями вида [22]

$$\eta_{\text{ил}} \sim \frac{1}{R\sqrt{R}}, \quad \eta_{\text{фм}} \sim \frac{1}{R}.$$

Для ОМА согласно (2.20) имеем

$$\eta \sim \frac{1}{R}.$$

Последняя зависимость является более предпочтительной, так как снижение чувствительности при увеличении разрешающей способности у ОМА происходит не так быстро, как в случае ФМ и ИЛ. Это объясняется относительно малым разбросом начальных координат ионов по оси z , образующихся в ОМА в оптимальную фазу ВЧ поля.

Более полная информация об эффективности разделения ионов по массам в ОМА, учитывающая разброс начальных координат частиц по осям X и Y , получена в процессе компьютерного моделирования. При моделировании рассчитывались траектории движения $5 \cdot 10^3$ ионов с равномерно распределенными в объеме $\Delta r = \pm 0,1 r_0$, $\Delta z = 0,1 z_{01}$ начальными координатами и нормально распределенными тепловыми начальными скоростями. По множествам траекторий движения ионов построены массовые пики и определены аналитические параметры монополярных гиперболоидных анализатора. Результаты моделирования представлены на рисунке 2.12. Общей закономерностью для массовых пиков является их конечная протяженность по массам, что объясняется ограниченностью областей удержания ионов в монополярном анализаторе. По результатам обработки массовых пиков построены зависимости аналитических параметров ОМА.

На рисунке 2.13 приведены зависимости разрешающей способности ОМА по нулевому уровню массовых пиков R_0 от числа периодов масс-анализа n_c . Зависимости параметров λ и c_0 имеют квадратичный характер, что согласуется с аналитическим выражением (2.12). По результатам моделирования значения коэффициента g_0 имеют бóльшие значения, чем в (2.12), так как при моделировании учитывался разброс начальных координат и скоростей ионов. На рисунке 2.14 показаны зависимости коэффициента g_0 от параметра c_0 , построенные по аналитическим формулам и результатам моделирования. Более реальной является оценка коэффициента $g_0 = 1 \dots 1,2$ полученная при компьютерном моделировании. Она показывает, что скорость масс-анализа при одномерном монополярном разделении ионов по массам в 2...2,5 раза выше, чем в фильтре масс и ловушке ионов.

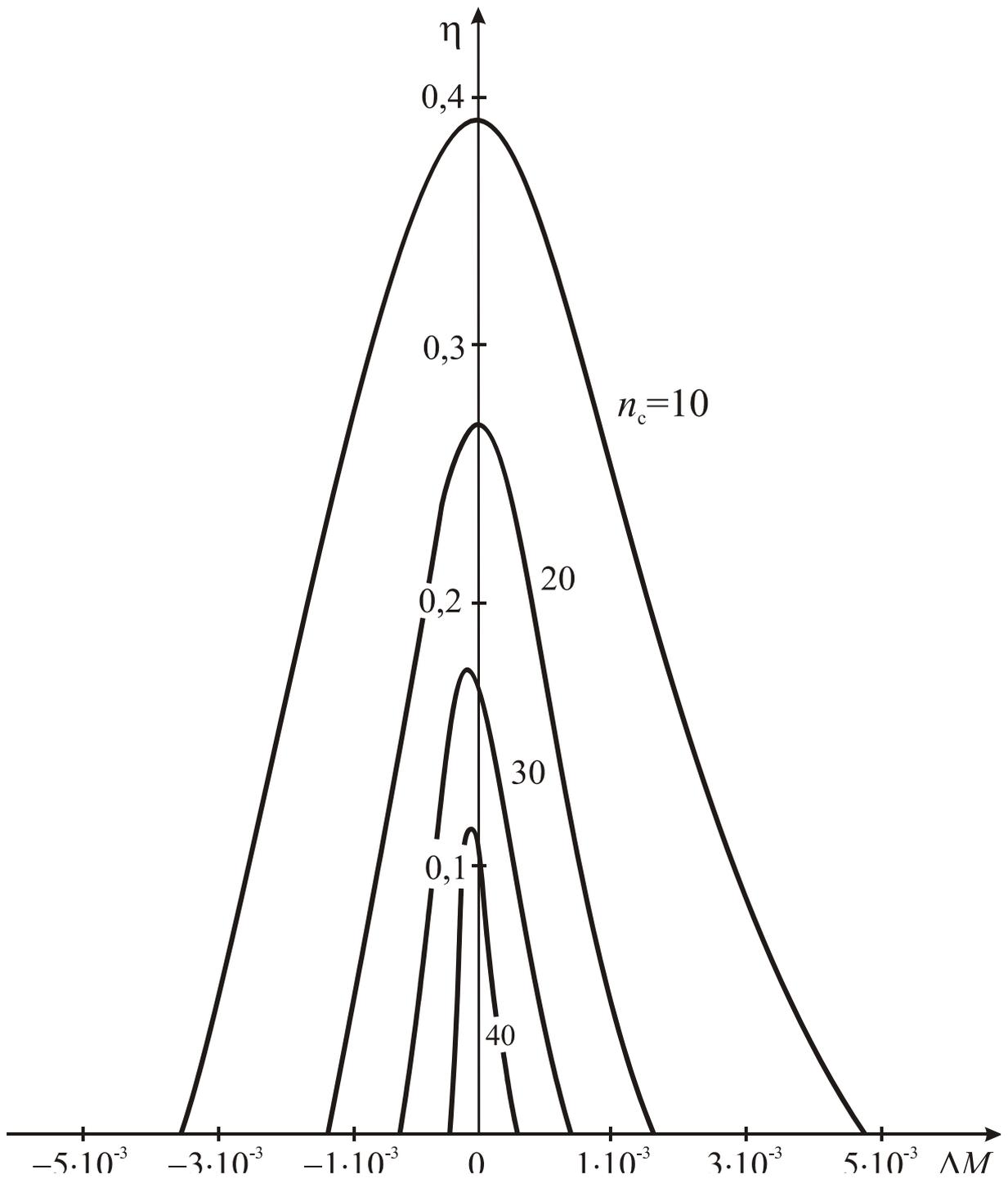


Рисунок 2.12 - Массовые пики одномерного монополярного масс-анализатора $\lambda=0,2$; $V=500$ В; $\Delta x=0,15r_0$; $\Delta z=0,02z_{01}$; $\varepsilon=0,3$; $c_0=1,25$; $\xi=\xi_{01}$

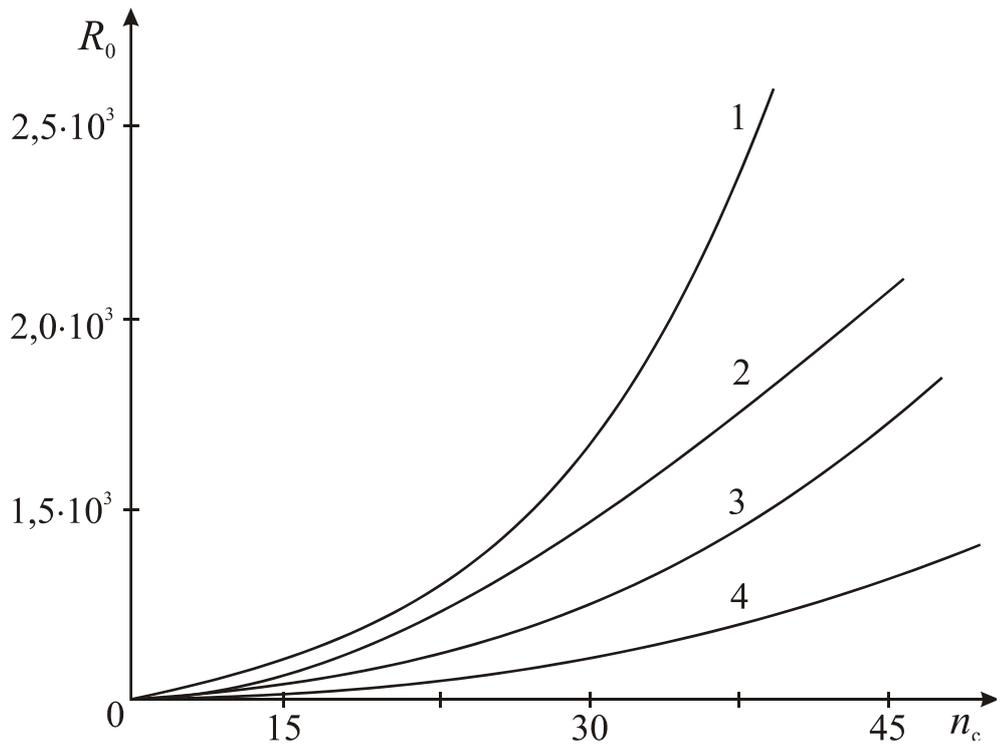


Рисунок 2.13 - Зависимости разрешающей способности от числа периодов сортировки: 1, 2 - $\lambda=0,25$; 3, 4 - $\lambda=0,2$; 1-4 - $c_0=1,25$; 1,28; 1,15; 1,35

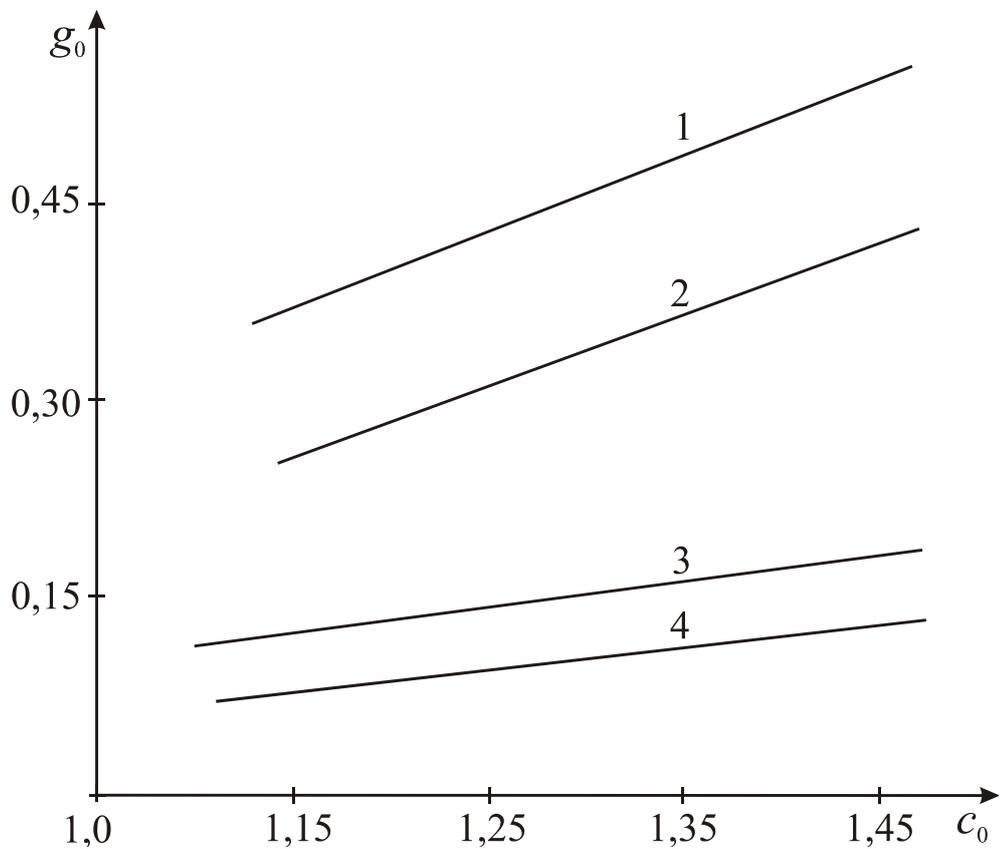


Рисунок 2.14 - Зависимости коэффициента g_0 от параметра c_0 : 1, 2 - $\lambda=0,2$; 0,25 - моделирование; 3, 4 - $\lambda=0,2$; 0,25 - расчет.

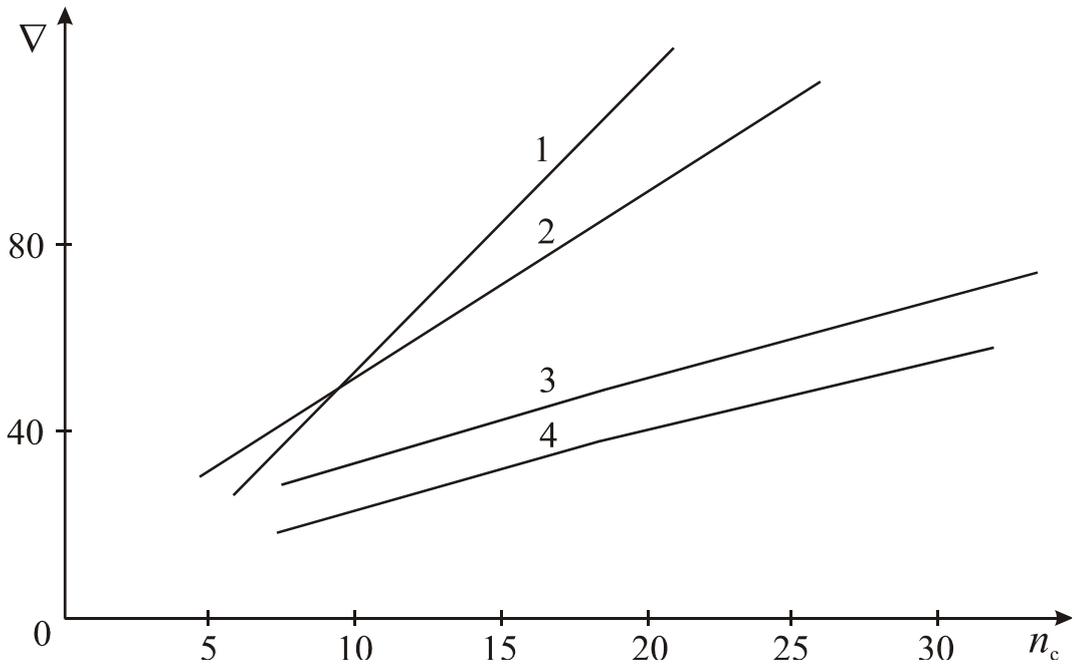


Рисунок 2.15 – Зависимости эффективности одномерного монополярного анализатора от числа периодов сортировки:

1, 2 - $\lambda = 0,25$; 3, 4 - $\lambda = 0,2$; 1-4 $c_0 = 1,14, 1,28, 1,15, 1,3$

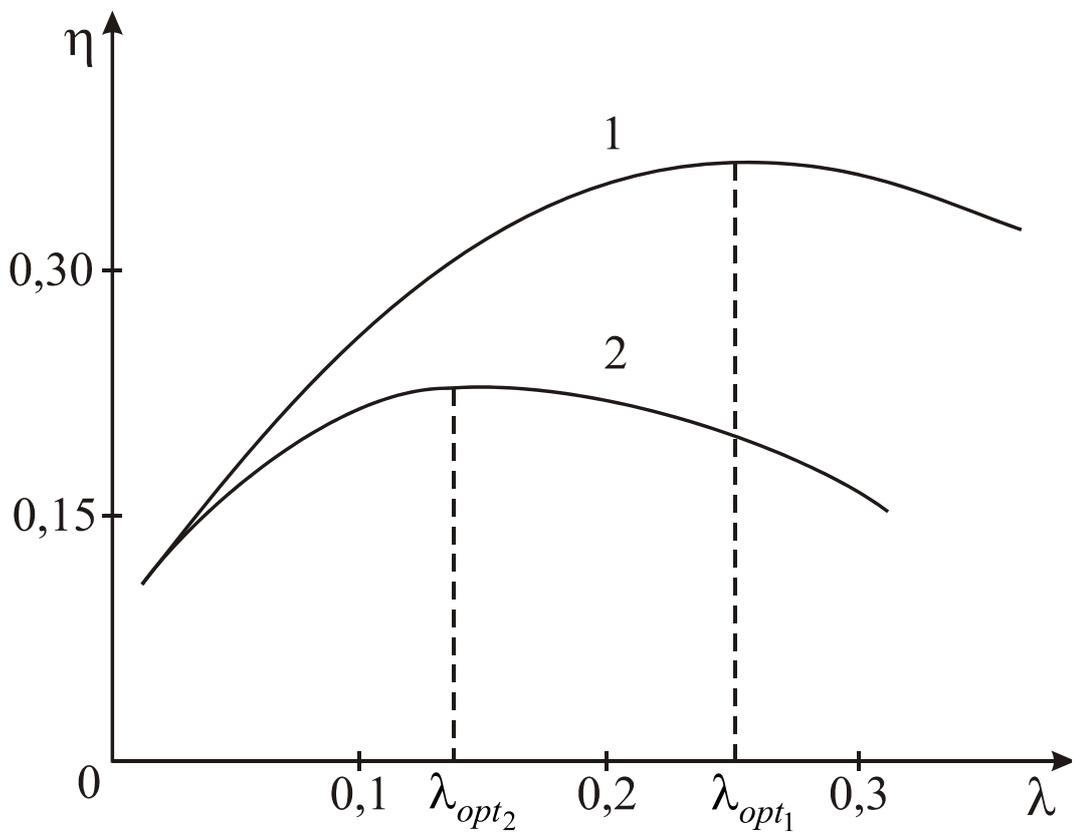


Рисунок 2.16 - Зависимости чувствительности одномерного монополярного масс-анализатора от параметра λ : 1, 2 - ξ_{01}, ξ_{02}

На рисунке 2.15 по результатам моделирования построены зависимости эффективности ОМА от числа периодов сортировки n_c , которые имеют линейный характер, что согласуется с выражением (2.21). Эффективность ОМА так же зависит от параметров анализатора c_0 и λ .

Параметр сортировки λ при заданной разрешающей способности можно оптимизировать по максимуму чувствительности анализатора, так как в зависимости от λ эффективность удержания анализируемых ионов и скорость вывода из анализатора ионов нестабильных масс имеют различные тенденции. Для определения оптимальных значений параметра λ на основе компьютерной модели были получены зависимости $\eta(\lambda)$ при $R_0 = \text{const}$. Для фаз ввода ξ_{01} и ξ_{02} эти зависимости изображены на рисунке 2.16. Оптимальные параметры рабочей линии λ для фаз ввода ξ_{01} и ξ_{02} составляют $\lambda_{opt1} = 0,25$, $\lambda_{opt2} = 0,14$. Максимумы кривых на рисунке 2.16 не ярко выраженные и изменение параметра рабочей линии в широких пределах $0,1 < \lambda < 0,3$ не вызывает существенного изменения чувствительности ОМА. Поэтому режимы работы масс-анализатора могут выбираться также с учетом других факторов, влияющих на эффективность работы прибора в целом.

2.5 Выводы к главе 2

1. В монополярных пространствах с трёхмерным квадратичным распределением ВЧ потенциала осуществим режим разделения ионов по массам вдоль одной координаты z .

2. Одномерный режим масс-сепарации ионов в монополярных гиперболоидных анализаторах целесообразно осуществлять при импульсном ВЧ питании анализаторов и фазовом вводе ионов при фазах $\xi_{01} = 0$ и $\xi_{02} = \pi/2$.

3. Свойства частных решений уравнений Маттье позволяют использовать для описания движения заряженных частиц в линейных ВЧ полях огибающие минимумов и максимумов их траекторий.

4. Область удержания при одномерном режиме разделения ионов по массам в монополярных анализаторах с квадратичным распределением потенциала являются замкнутыми. Скорость анализа ионов по массам в ОМА по сравнению с фильтрами масс и ионными ловушками увеличивается в 2...2,5 раза.

5. Чувствительность одномерных монополярных анализаторов с увеличением разрешающей способности снижается медленнее (пропорционально $1/\sqrt{R}$), чем у фильтров масс ($1/R$) и ионных ловушек ($1/R\sqrt{R}$). При этом эффективность ОМА увеличивается пропорционально числу периодов сортировки ионов.

Глава 3. Моделирование электрических полей в монополярных гиперболоидных масс-анализаторах ионов

3.1 Монополярные гиперболоидные масс-анализаторы ионов

Режим одномерного разделения ионов по массам в монополярных гиперболоидных анализаторах реализуется в переменных полях с трёхмерным распределением потенциала вида

$$\varphi(x, y, z) = \frac{\Phi_0}{2z_{01}^2} (x^2 + y^2 - 2z^2). \quad (3.1)$$

Так как анализатор осесимметричный, удобно использовать цилиндрическую систему координат

$$\varphi(z, r) = \frac{\Phi_0}{2z_{01}^2} (r^2 - 2z^2).$$

Разделение ионов по массам вдоль одной координаты z осуществляется в трёхмерных ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала в полусфере $z \geq 0$. Ограничение рабочего пространства сортировки ионов по координате z позволяет использовать упрощенные конструкции масс-анализаторов, состоящих из двух гиперболических электродов [29]. Одномерное монополярное масс-селективное разделение ионов эффективней осуществлять в трёхмерных анализаторах с осесимметричными электродными системами:

1. В трёхмерных гиперболоидных анализаторах электрическое поле по оси сортировки Z оказывается в два раза сильнее, чем в двумерном анализаторе, что способствует повышению чувствительности ОМА.

2. В трёхмерном ВЧ поле заряженные частицы в процессе одномерного однополярного масс-селективного разделения совершают по осям X и Y колебания с ограниченными амплитудами и удерживаются в рабочем объеме анализатора.

3. В трехмерных анализаторах эффективнее реализуются различные схемы ввода и вывода ионов.

Квадратичное распределение потенциала вида (3.1) в монополярном пространстве $z > 0$ создается с помощью двух осесимметричных гиперболоидных электродов, описываемых функцией вида

$$z = \sqrt{r^2/2 + z_{0i}^2},$$

где z_{0i} – минимальное расстояние электродов от начала координат. Возможные варианты электродных систем, для формирования трехмерного квадратичного распределения потенциала в монополярном пространстве показаны на рисунке 3.1.

Размеры рабочей области анализатора по оси сортировки Z определяется параметрами электродов $z_{01} < z < z_{02}$. Для трёхмерного монополя $z_{02} = 0$ и нижний электрод представляет собой конус с образующей $z = z/\sqrt{2}$.

В режиме монополярного разделения ионов по массам глубина колебаний анализируемых ионов по координате r не превышает $c_m < 3$ и в этом случае для формирования рабочей области анализатора целесообразнее использовать гиперболический конденсатор (рисунке 3.1, б). Электроды осесимметричного гиперболоидного конденсатора описываются выражениями

$$z_1(r) = \sqrt{r^2/2 + z_{01}^2}, \quad z_2(r) = \sqrt{r^2/2 + z_{02}^2}. \quad (3.2)$$

Параметры z_{01} и z_{02} , являющиеся минимальными расстояниями электродов от начала координат, должны удовлетворять условию

$$z_{01}/z_{02} = c_0^2 c_m. \quad (3.3)$$

Радиус r_1 рабочей области гиперболоидного конденсатора при заданном значении параметра c_0 ограничивается кривизной нижнего электрода

$$r_1 = z_{02} \sqrt{2(c_0^2 - 1)}. \quad (3.4)$$

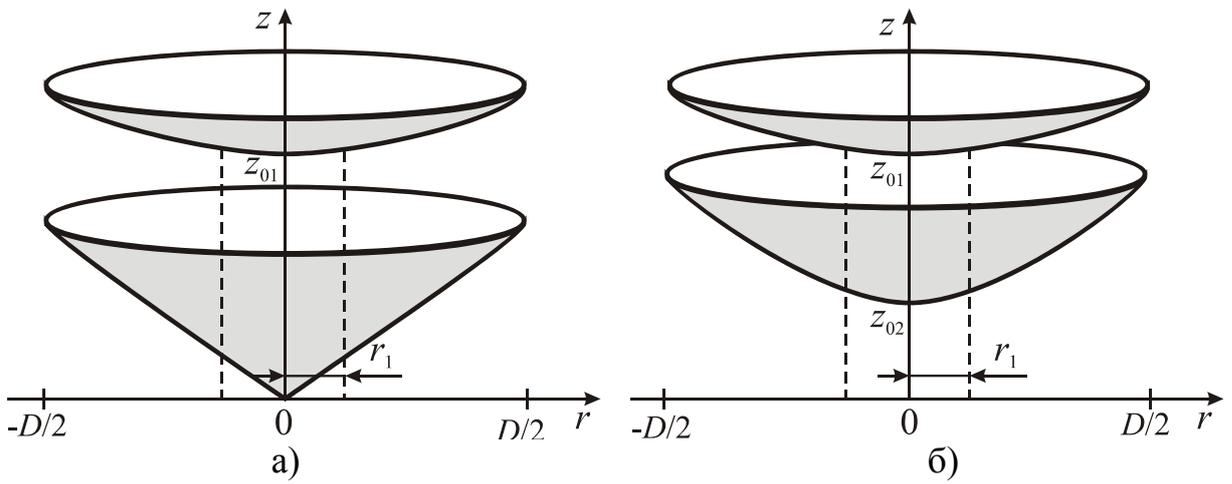


Рисунок 3.1 - Моноплярные анализаторы с трехмерным квадратичным распределением потенциала:

а) трехмерный монополю; б) трехмерный гиперболоидный конденсатор

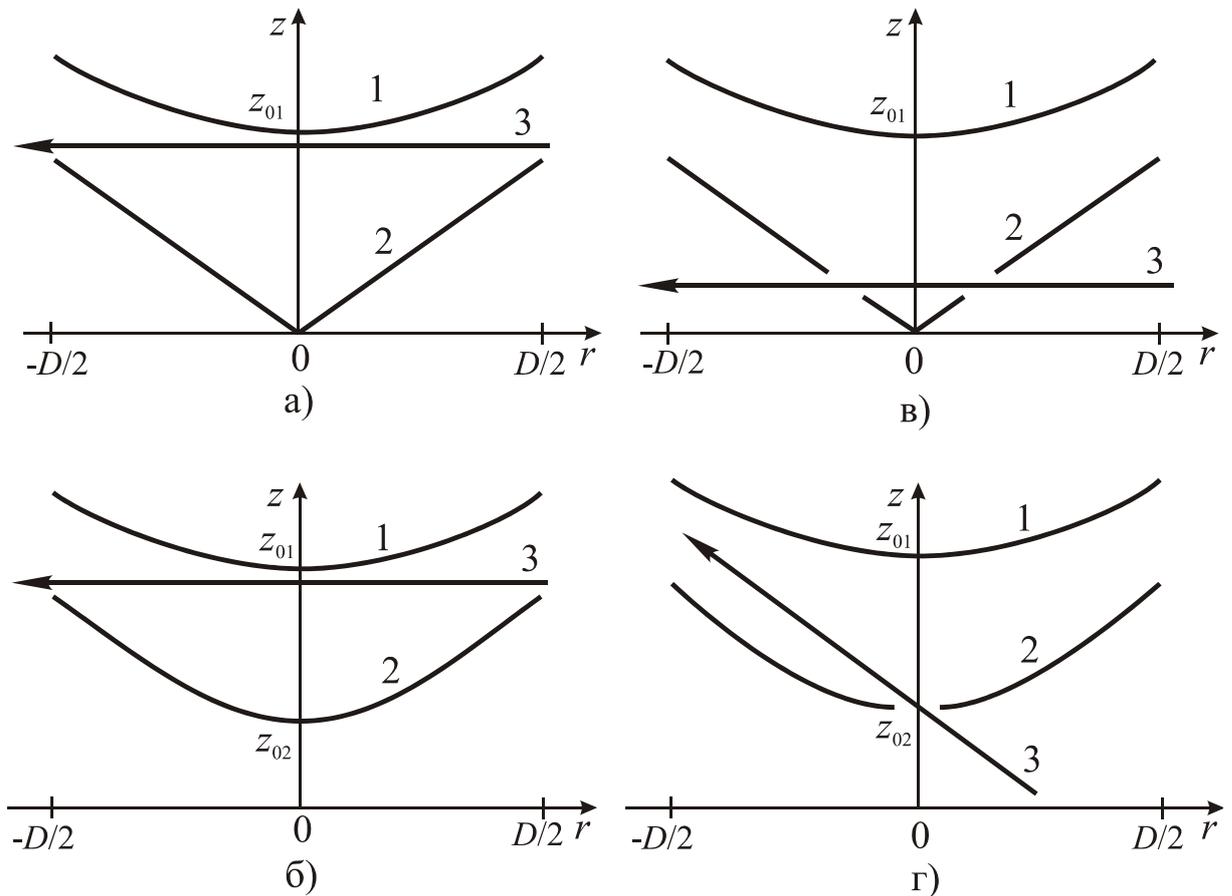


Рисунок 3.2 - Схемы ввода электронных ионизирующих потоков в трехмерные моноплярные анализаторы:

1, 2 – гиперболоидные электроды; 3 – ионизирующие электроны

Трехмерный монополь и гиперболоидный конденсатор создают идеальное поле с квадратичным распределением потенциала в рабочем объеме при неограниченном диаметре D электродов. В анализаторах с конечным размером D из-за краевых эффектов возникают искажения электрического поля. Поэтому основная задача при определении геометрии гиперболоидных монополярных анализаторов заключается в достижении наибольшей точности квадратичного распределения потенциала в рабочей области при ограниченном размере D электродов. При определении геометрии монополярных анализаторов так же должны быть решены задачи ввода и вывода ионов.

Известно, что в ИЛ электронные потоки вводятся в осевом или продольном направлениях [43, 32]. При этом из-за бомбардировки электродов потоком ионизирующих электронов возможно образование на поверхностях полеобразующих электродов диэлектрических пленок. В процессе работы диэлектрические пленки заряжаются и искажают потенциальный рельеф электродов, что приводит к быстрой деградации параметров масс-спектрометров и снижению их срока работы без вскрытия и очистки поверхностей электродов [30]. Одним из способов устранения или ослабления процесса образования пленок является полное или частичное исключение попадания ионизирующих электронов на рабочие поверхности электродов. Схемы ввода ионизирующих потоков электронов на рисунке 3.2 отвечают этому требованию, так как они обеспечивают свободное прохождение ионизирующих электронов в межэлектродном пространстве.

Условие свободного пропускания электронных потоков накладывает на геометрию анализатора определенные ограничения. При фазе ввода $\xi_0 = \pi/2$, когда начальные координаты ионов соизмеримы с параметром анализатора $z_0 \approx z_{01}$, условие свободного прохождения ионизирующих электронов в межэлектродном пространстве ограничивает диаметр величиной [29]

$$\begin{aligned}
 D &\leq 2\sqrt{2}(z_{01} - d_3) - \text{для трехмерного монополя,} \\
 D &\leq 2\sqrt{2}\left((z_{01} - d_3)^2 - z_{02}^2\right) - \text{для гиперболоидного конденсатора,}
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

где d_3 – толщина ленточного потока ионизирующих электронов. При фазе $\xi_{01}=0$ начальные координаты ионов $z_0 \approx 0,3z_{01}$ и ввод ионизирующих электронов осуществляется через отверстия в нижнем электроде. При этом параметр D электродов может определяться без учета условия (3.5).

Оптимизация параметров гиперболоидных анализаторов с монополярным рабочим пространством $z \geq 0$ осуществлялась на основе компьютерного моделирования электрических полей в электродных системах с ограниченными размерами и численного решения уравнений движения ионов в монополярных ВЧ полях со слаболинейными составляющими. В качестве критерия оценки качества электрических полей исследуемых анализаторов использовалось нормированное отклонение потенциала в рабочей области от идеального квадратичного распределения

$$\delta_\varphi(z, r) = \frac{\varphi_P(z, r)}{\varphi_0} - \frac{r^2 - 2z^2}{z_0^2}.
 \tag{3.6}$$

Моделирование электрических полей осуществлялось с помощью компьютерных программ, основанных на методах сеток и граничных элементов. Точность расчетов оценивалась путем решения тестовых задач. Погрешность расчетов не превышала величины 10^{-7} , что на 2...3 порядка меньше отклонений распределений исследуемых полей от идеальных.

3.2 Оптимизация параметров монополярных гиперболоидных анализаторов

При ограниченных размерах электродов и выполнении условий свободного прохождения ионизирующих электронов оптимизацией геометрических и электрических параметров монополярных гиперболоидных анализаторов отклонения распределения потенциала в рабочей области от

квадратичного могут быть минимизированы. Наиболее эффективным способом оптимизации в данном случае является численное решение уравнения Лапласа при изменении граничных условий и нахождений их оптимальных значений.

У трехмерного монополя (рисунок 3.1, а), состоящего из конусного и гиперболического электродов, для выполнения условия (3.5) диаметр конуса не должен превышать величины $D \leq 2,5z_{01}$. Диаметр D_1 верхнего гиперболического электрода не ограничен и может быть определен в процессе моделирования по минимуму отклонения поля в рабочей области анализатора от идеального. Рабочую область анализатора ограничим цилиндром с радиусом $r_p = 0,1D$. Допустимую погрешность потенциала $\delta_{\varphi 0}$ определим исходя из требуемой разрешающей способности масс-анализатора R_0 . С учетом существования производственно-технологических и эксплуатационных погрешностей электродных систем можно считать, что $\delta_{\varphi 0} = 0,1/R_0$. Результаты моделирования распределения потенциала в трехмерном монополе при различных размерах D, D_1, z_{01} , приведены на рисунке 3.3 в виде зависимостей погрешности распределения потенциала δ_{φ} от нормированного радиуса r/D сечения анализатора. При уменьшении параметра z_{01} электроды сближаются и отклонения поля в рабочей области анализатора из-за краевых эффектов уменьшаются. В предельном случае $D/z_{01} = 2,5$, удовлетворяющему условию (3.5), погрешность распределения потенциала (кривая 2 на рисунке 3.3) не превышает величины $\delta_{\varphi} < 8 \cdot 10^{-4}$. При этом достижимая разрешающая способность анализатора составляет $R_0 = 125$.

При выполнении условия (3.5) оптимальное соотношение диаметров составляет $D_1/D = 0,82$. Погрешность распределения потенциала δ_{φ} в различных сечениях анализатора для этого случая представлена на рисунке 3.3, кривая 3. В рабочей области $r < 0,1D$ погрешность распределения не превышает величины $\delta_{\varphi} \leq 2 \cdot 10^{-4}$, что соответствует достижимой разрешающей способности $R_0 = 500$.

Линейность поля в трехмерном монополе может быть повышена ра-

циональным решением проблемы граничной области анализатора. При выполнении условия (3.5) размеры граничной области электродной системы с неопределенным распределением потенциала оказываются значительными. Расстояние между краями гиперболоидного и конусного электродов составляет $0,44z_{01}$. Незамкнутая граничная область ограничивает точность поля в рабочей области анализатора и на поле в анализаторе оказывают влияние конструктивные элементы масс-спектрометра – вакуумная камера, устройства ввода и вывода ионов. Проблема частично решается с помощью экрана на границе электродной системы. Близким к оптимальному является экран в форме усеченного конуса, образующая которого проходит через края конусного и гиперболоидного электродов (рисунок 3.4). Потенциал экранирующего электрода φ_3 может быть установлен в пределах $0 \leq \varphi_3 \leq \varphi_0$. Для простоты ВЧ питания анализатора желательно экранирующий электрод соединить с конусным ($\varphi_3=0$) или гиперболоидным ($\varphi_3=\varphi_0$) электродами. Но в этих случаях распределение потенциала в рабочей области сильно отличается от квадратичного. Характер изменения знака погрешности от отрицательного при значениях $\varphi_3 \approx 0$ к положительному при $\varphi_3 \approx \varphi_0$ указывает на существование оптимального значения потенциала $\varphi_{3, \text{опт.}}$.

Для определения величины $\varphi_{3, \text{опт.}}$ по результатам моделирования были построены зависимости погрешности δ_φ от потенциала экранирующего электрода в различных сечениях монополярного анализатора (рисунок 3.6). Зависимости при всех значениях отношения r/D имеют выраженный минимум. Оптимальное значение потенциала на экранирующем электроде одинаково для всех сечений анализатора $\varphi_{3, \text{опт.}} = 0,52\varphi_0$. При оптимальном значении $\varphi_{3, \text{опт.}}$ в рабочей области анализатора с радиусом $r=0,125D$ погрешность распределения потенциала не превышает величины $\delta_\varphi = 5 \cdot 10^{-5}$. Это соответствует достижимой разрешающей способности в несколько тысяч.

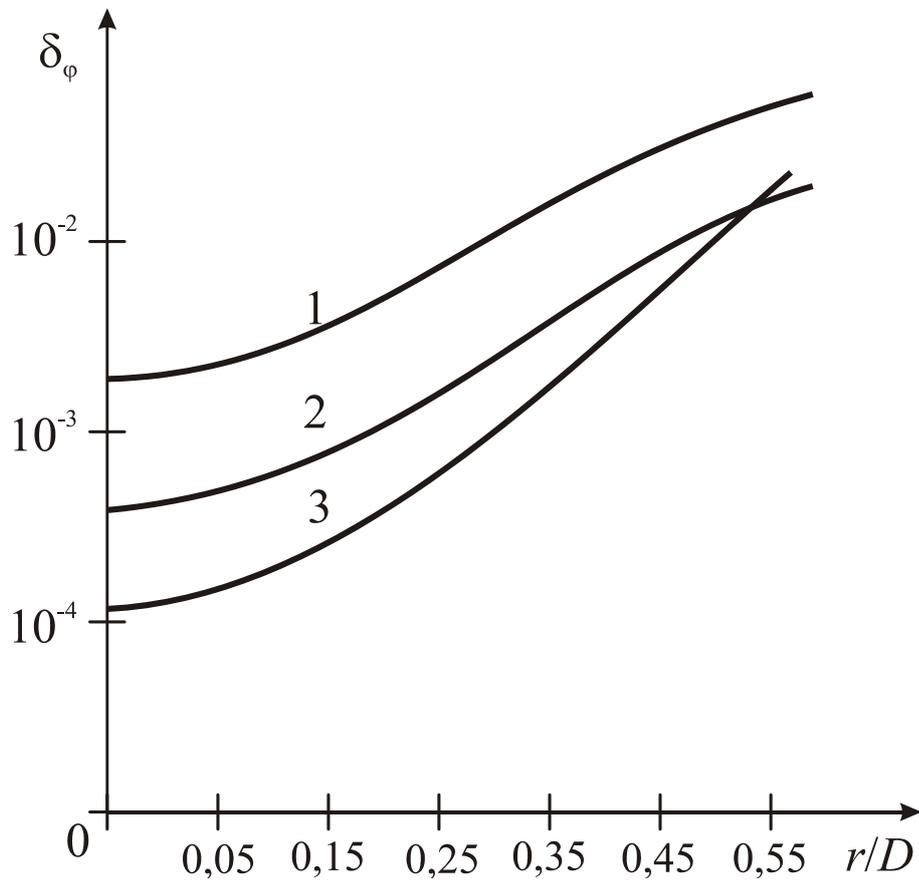


Рисунок 3.3 - Зависимости погрешности распределения потенциала в трехмерном монополе от радиуса сечения анализатора:

1, 2 – $D_1/D=1$, $D/z_{01}=2, 2,5$; 3 – $D_1/D=0,82$, $D/z_{01}=2$

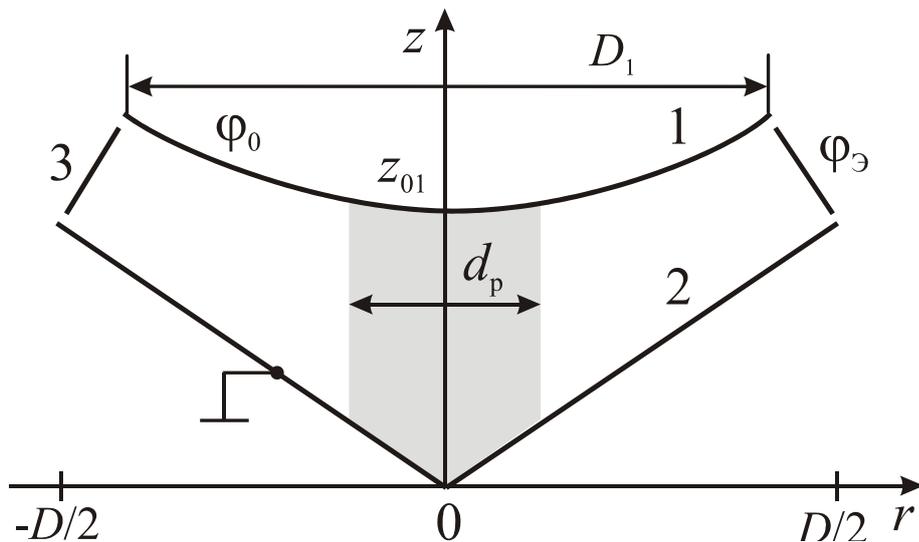


Рисунок 3.4 - Схема электродной системы трехмерного монополя с экранирующим электродом: 1, 2, 3 – гиперболоидный, конусный и экранирующий электроды

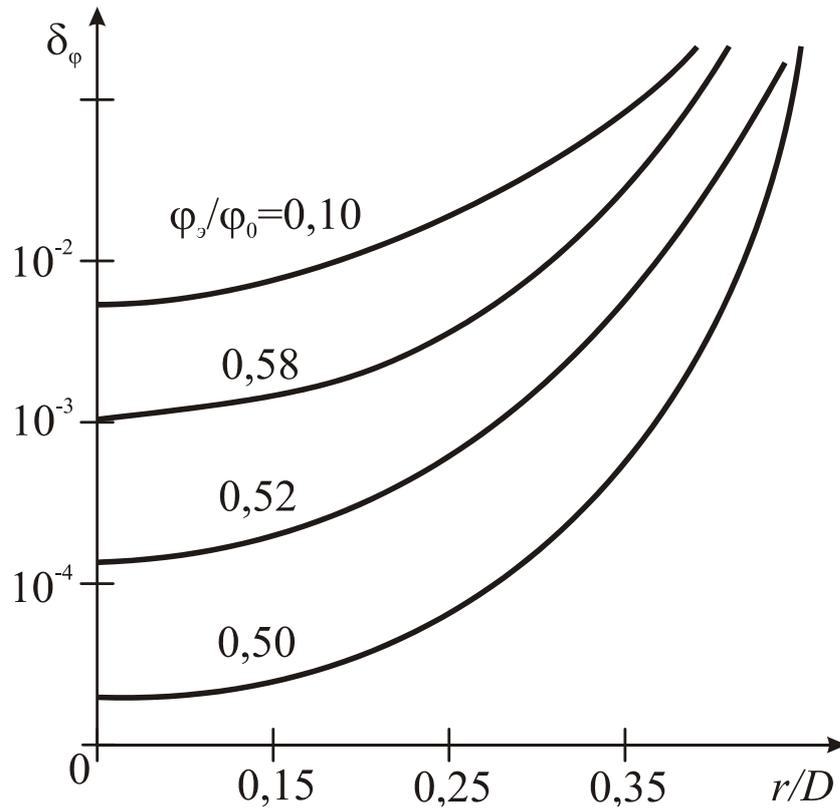


Рисунок 3.5 - Зависимости погрешности распределения потенциала от размера рабочей области трехмерного монополя при различных потенциалах на экранирующем электроде

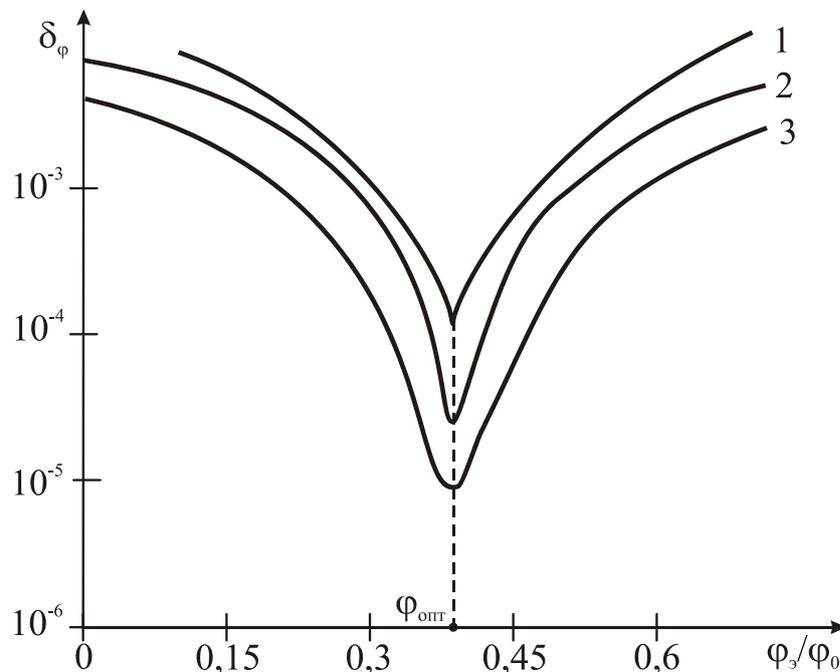


Рисунок 3.6 - Зависимости погрешности распределения потенциала от потенциала экранирующего электрода в трех сечениях анализатора:

1, 2, 3 – $2r/D=0,25; 0,125; 0$

Другим вариантом монополярного анализатора с трёхмерным квадратичным распределением потенциала является гиперболоидный конденсатор, электродная система которого состоит из двух гиперболоидных электродов с минимальными расстояниями от начала координат r_{01} , r_{02} (рисунок 3.1, б). Использование такого масс-анализатора позволяет повысить точность распределения потенциала в рабочей области и улучшить форму его массовых пиков. Учитывая, что оптимальные режимы в ОМА реализуются при глубине колебаний $c_m \leq 2,7$ параметры гиперболоидного конденсатора определены в соотношении $r_{01}/r_{02} = 0,32$. Моделировались электрические поля в анализаторах с двумя гиперболоидными электродами одинакового диаметра $D_1 = D$ (рисунок 3.1, б), с двумя гиперболоидными электродами диаметрами $D_1 = 0,82D$ и конусным экранирующим электродом (рисунок 3.7).

В первом случае задача заключалась в минимизации погрешности δ_ϕ квадратичного распределения потенциала в рабочей области $r < 0,1D$ при максимальном значении $D = 2,36z_{01}$, удовлетворяющем условию (3.5). Зависимости погрешности распределения потенциала в различных сечениях анализатора для этого случая приведены на рисунке 3.8, кривая 1. В рабочей области анализатора $r \leq 0,125D$ погрешность не превышает величину $\delta_\phi \leq 4 \cdot 10^{-4}$.

Сопоставление результатов моделирования на рисунках 3.3 и 3.8 показывает, что при одинаковых параметрах z_{01} и D точность поля в гиперболоидном конденсаторе по сравнению с трёхмерным монополем оказывается на порядок выше из-за меньшего межэлектродного расстояния. Линейность поля гиперболоидного конденсатора, как и в трёхмерном монополе, зависит от отношения диаметров электродов D_1/D_2 , так как оно определяет геометрию краевой области анализатора. При моделировании установлено, что минимум погрешности распределения потенциала в рабочей области гиперболоидного конденсатора достигается при отношении диаметров $D_1/D_2 = 0,85$. Зависимости погрешности δ_ϕ для этого случая приведены на

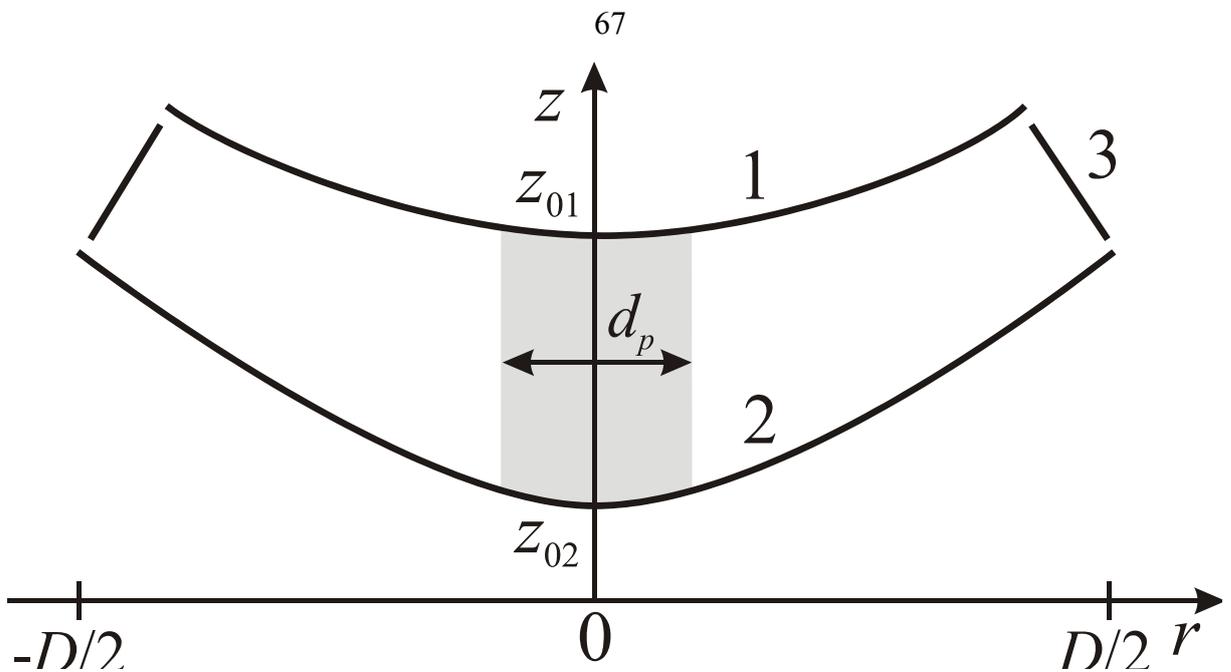


Рисунок 3.7 - Схема электродной системы трехмерного гиперболоидного конденсатора с экранирующим электродом: 1, 2 – гиперболоидный электроды; 3 – экранирующий электрод

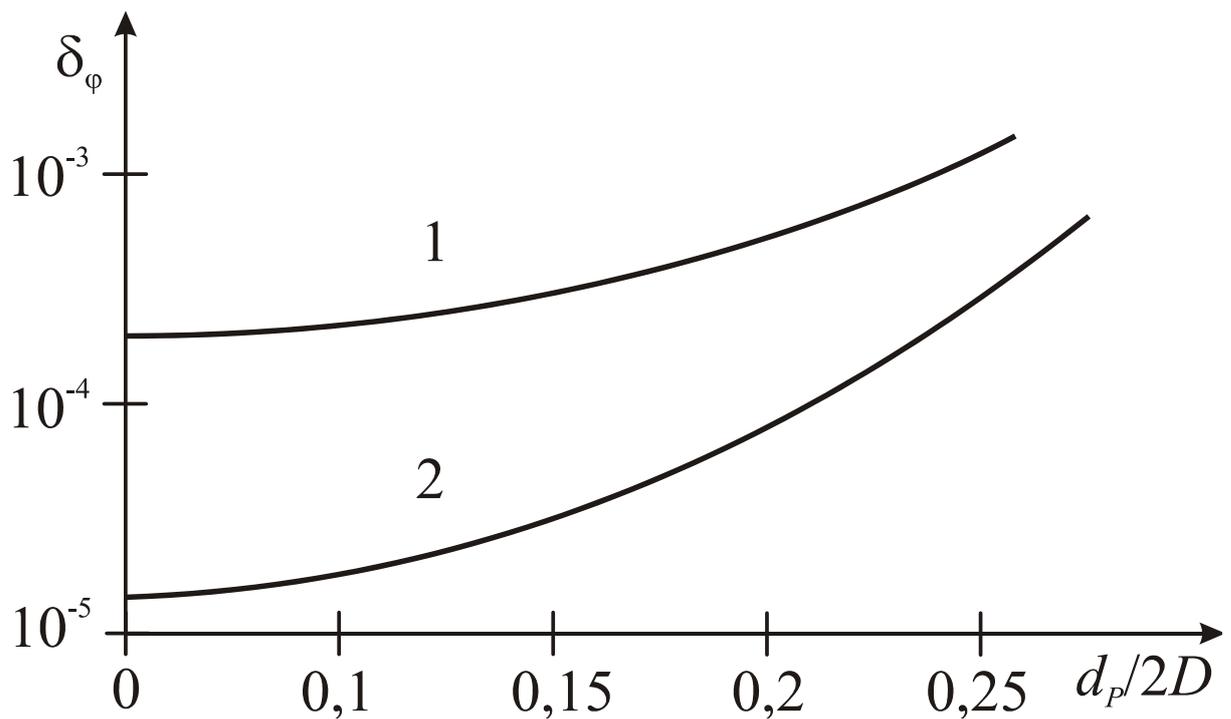


Рисунок 3.8 - Зависимости погрешности распределения потенциала от размера рабочей области трехмерного гиперболоидного конденсатора с параметрами: $r_{01}/r_{02}=0,32$; $r_{01}/D=0,42$; 1 – $D_1=D_2$; 2 – $D_1=0,84D_2$

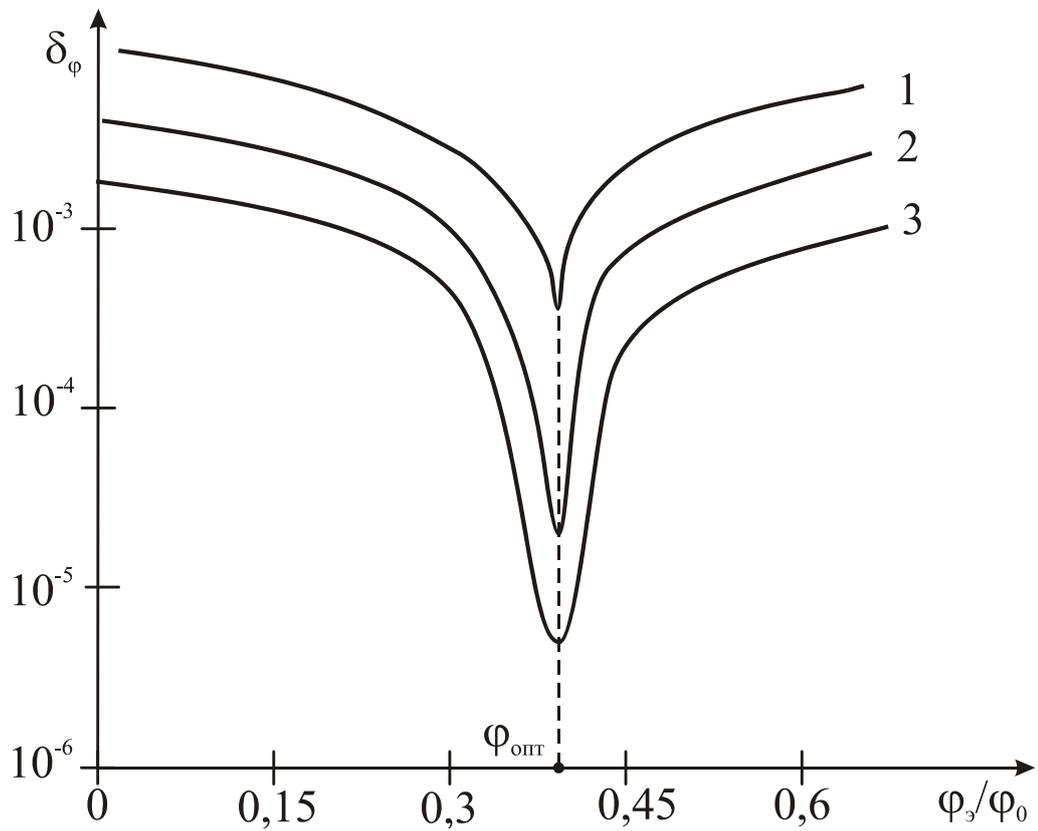


Рисунок 3.9 - Зависимости погрешности распределения потенциала от потенциала экранирующего электрода в различных сечениях анализатора:

1-3 – $r/D=0; 0,1; 0,2$

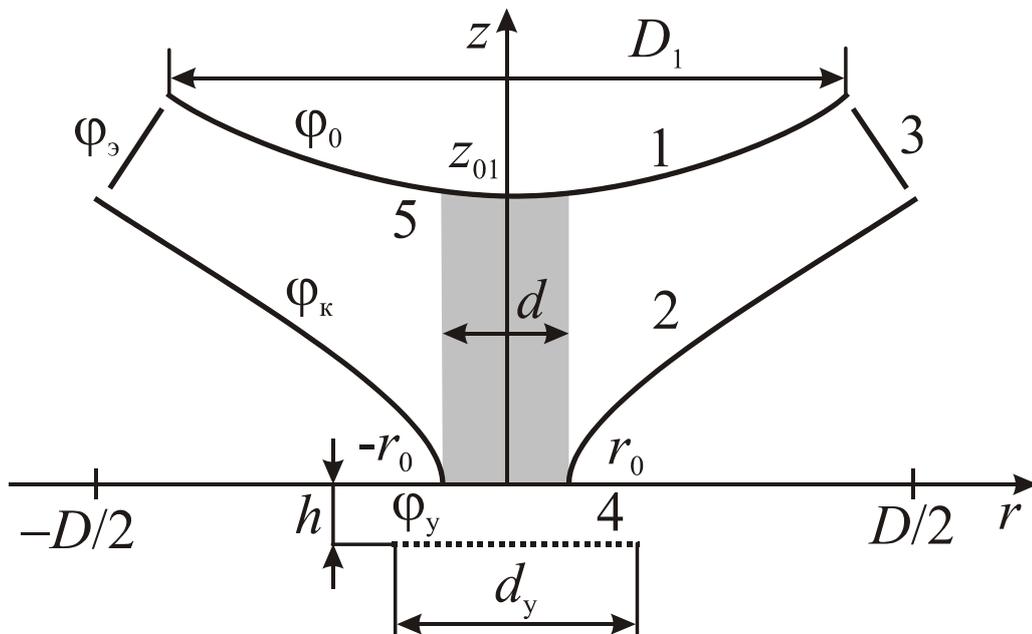


Рисунок 3.10 - Схема электродной системы МИЛ:

1, 2 – торцевой и кольцевой гиперболоидные электроды; 3, 4 – экранирующий и корректирующий электроды; 5 – рабочая область анализатора

рисунке 3.8, кривая 2. При оптимальном отношении D_1/D погрешность в рабочей области снижается до уровня $\delta_\varphi \leq 4 \cdot 10^{-5}$.

Путём моделирования исследовалось поле в гиперболоидном конденсаторе с экраном в форме усеченного конуса расположенного по границам электродной системы (рисунок 3.7). На распределение потенциала в анализаторе в значительной мере оказывает влияние потенциал экранирующего электрода $\varphi_э$. Результаты моделирования представленные на рисунке 3.9 позволяют определить оптимальное значение потенциала $\varphi_{э.опт.} = 0,52\varphi_0$ и оценить достижимую в этом случае погрешность распределения потенциала $\delta_\varphi \leq 8 \cdot 10^{-6}$. Из трёх рассмотренных вариантов анализаторов гиперболоидный конденсатор с экранирующим электродом с оптимальным значением потенциала $\varphi_{э.опт.} = 0,52\varphi_0$ точность поля оказывается наивысшей и соответствует достижимой решающей способности $R = 1,2 \cdot 10^4$.

3.3 Оптимизация параметров гиперболоидных масс-анализаторов типа монополярной ионной ловушки

При образовании ионов электронным ударом в рабочих объёмах анализаторов на полеобразующих поверхностях электродов образуются диэлектрические пленки. Диэлектрические пленки заряжаются и искажают эквипотенциальный рельеф полеобразующих электродов. Возникающие при этом нелинейные искажения поля существенно снижают аналитические параметры гиперболоидных масс-спектрометров [32]. Влияние диэлектрических пленок можно существенно ослабить при использовании внешнего ввода ионов, когда заряженные частицы образуются за пределами рабочего объема анализатора, а затем транспортируются в рабочий объём анализатора.

Внешний ввод ионов вдоль координаты r неэффективен из-за значительных скоростей v_b ионов, приобретаемых при их транспортировке в ра-

бочие области анализатора. Более эффективным оказывается внешний ввод ионов вдоль оси z , при котором скорости заряженных частиц могут быть снижены до тепловых с помощью тормозящих импульсов, подаваемых на торцевые электроды анализаторов [49]. Внешний ввод ионов в монополярные масс-анализаторы вдоль оси z реализуется через отверстия в конусном или гиперболическом электродах. При этом в области отверстия возникают нелинейные искажения поля и размер рабочего пространства анализатора по оси Z сокращается на величину диаметра отверстия d . Поэтому осуществлять внешний ввод ионов в гиперболоидный монополь или конденсатор оказывается нецелесообразным. Более эффективным в этом случае оказывается гиперболоидный масс-анализатор, образованный из трёхмерной ионной ловушки путём её ограничения полусферой $z \geq 0$. При этом масс-анализатор приобретает форму монополярной ионной ловушки (МИЛ) с отверстием диаметром $d=2r_0$ в кольцевом электроде (рисунок 3.10). Через образовавшееся в кольцевом электроде отверстие можно осуществлять ввод и вывод ионов. Линейность поля в рабочей области анализатора может быть повышена с помощью экрана, установленного по краям гиперболоидных электродов. За отверстием в кольцевом электроде расположен полупрозрачный корректирующий электрод с потенциалом ϕ_y , который может использоваться так же для управления процессами ввода и вывода ионов.

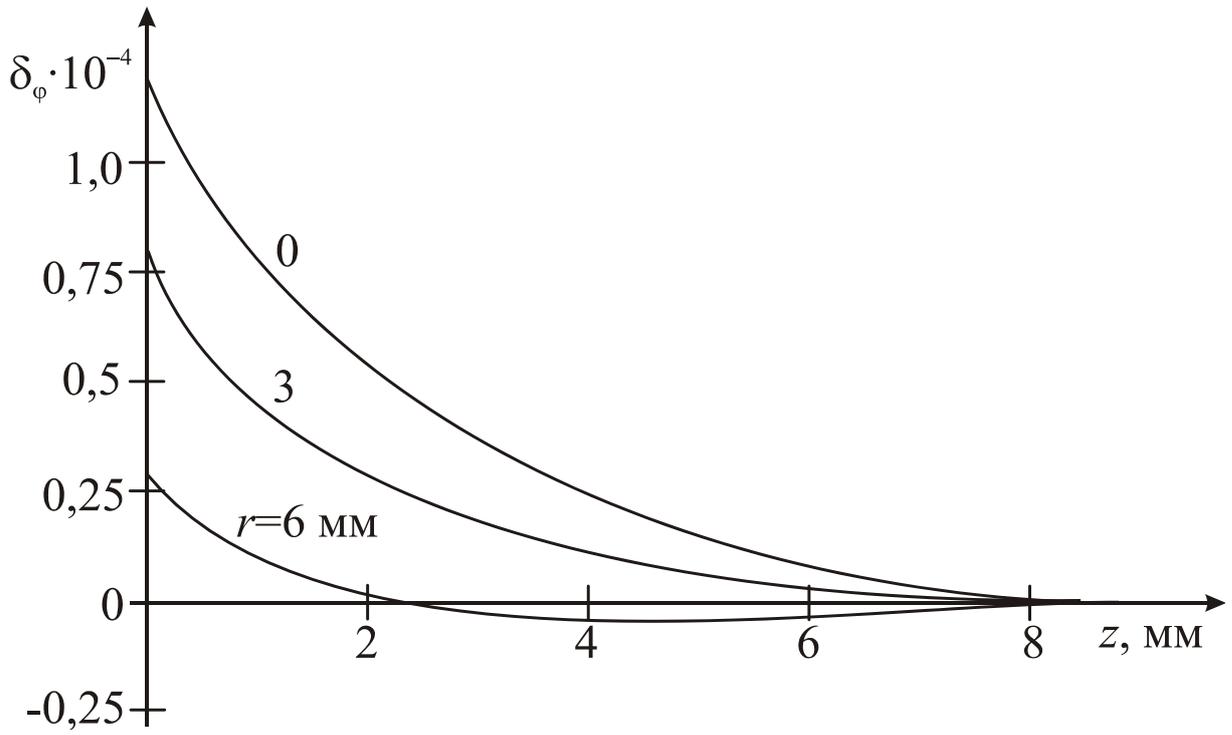
Рабочий объем МИЛ имеет форму цилиндра диаметром d , ограниченного плоскостями $z=0$, $z=z_{01}$. Из-за отверстия в кольцевом электроде поле в рабочем объеме анализатора существенно отличается от линейного. Для оценки нелинейных искажений поля и их минимизации было проведено численное моделирование распределения потенциала в МИЛ при вариации её геометрических и электрических параметров.

На рисунке 3.11 показаны зависимости отклонений потенциала δ_ϕ от квадратичного вдоль оси z для МИЛ с параметрами $z_{01}=32$ мм, $r_0=6$ мм при $\phi_k=\phi_y=-0,0175\phi_0$. Рабочий объем анализатора можно условно разбить

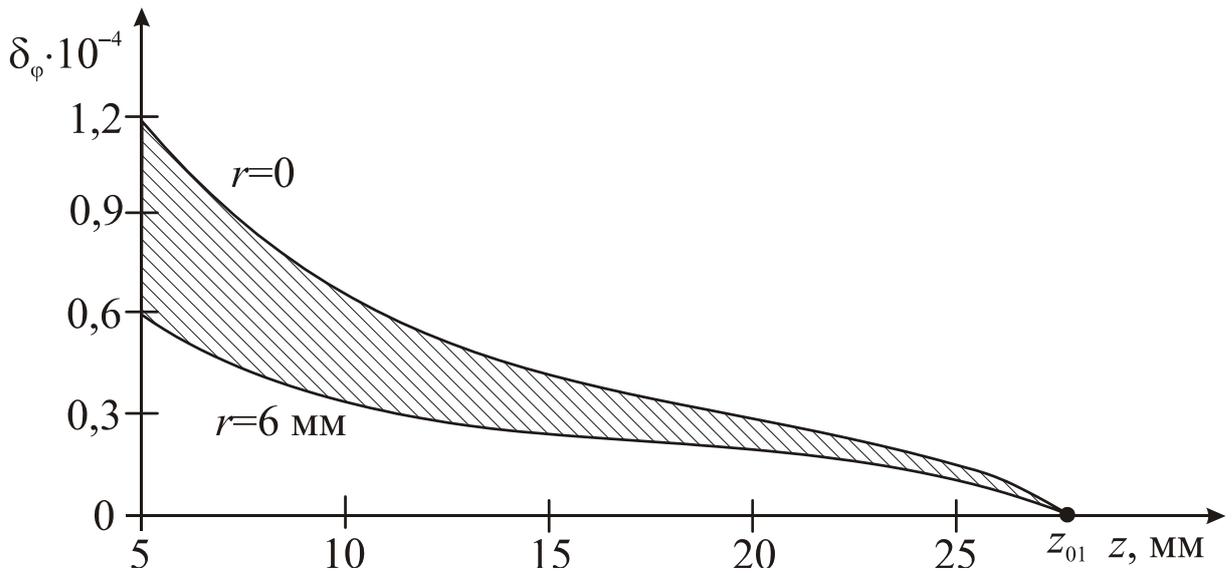
на две области: $0 \leq z/z_{01} \leq 0,25$ – область нелинейного поля, где распределение потенциала существенно отличается от квадратичного; $0,25 \leq z/z_{01} \leq 1$ – область точного поля, где отклонения потенциала не превышает величину $2,5 \cdot 10^{-4}$. Нелинейная область ограничивает глубину колебаний анализируемых ионов величиной $c_m < 3,2$. Разрешающая способность МИЛ в режиме монополярной сортировки ионов вдоль одной координаты будет определяться погрешностью распределения потенциала в области точного поля. Задача минимизации погрешности δ_ϕ решалась путем оптимизации геометрических и электрических параметров МИЛ. К геометрическим параметрам анализатора относится диаметр d отверстия в кольцевом электроде 2, диаметр d_y корректирующего электрода 4, его расстояние h от кольцевого электрода, к электрическим параметрам – потенциалы ϕ_3 и ϕ_4 на экранирующем 3 и корректирующем 4 электродах (рисунок 3.10).

На рисунке 3.12 представлены зависимости погрешности распределения потенциала на оси $r=0$ и на границе $r=6$ мм области точного поля от параметра h . Как видно из графиков существуют оптимальные значения параметра $h_{\text{опт}}=0,18z_{01}$, при котором погрешность поля достигает минимального значения $\delta_{\phi,\text{мин.}}=1,25 \cdot 10^{-4}$. Зависимости погрешности δ_ϕ от диаметра d_y корректирующего электрода имеют монотонно убывающий характер (рисунок 3.13), приближаясь к минимальному уровню $\delta_{\phi,\text{мин.}}$. При $d_y=z_{01}$ точность поля изменяется незначительно, поэтому диаметр корректирующего электрода целесообразно брать соизмеримым с размером анализатора $d_y=z_{01}$.

Для оптимизации геометрии МИЛ важна зависимость погрешности поля от диаметра d отверстия в кольцевом электроде. Для увеличения чувствительности масс-анализатора и эффективного ввода-вывода ионов диаметр отверстий желательно увеличивать. При этом область нелинейного поля расширяется и увеличивается погрешность распределения потенциала



а)



б)

Рисунок 3.11 - Отклонение потенциала от квадратичного распределения в зависимости от координаты z : а) в области нелинейного поля; б) в области точного поля

в области точного поля. Оценить влияние диаметра отверстий d на точность поля можно по результатам моделирования на ЭВМ (рисунок 3.14). Зависимости $\delta_\phi(d)$ аппроксимируются степенной функцией 3-го порядка

$$\delta_\phi = \delta_0 (d/z_{01})^3, \quad (3.7)$$

где значения коэффициента δ_0 на оси ($r=0$) и на границе ($r=6$ мм) рабочего объема анализатора соответственно равны $7,5 \cdot 10^{-3}$ и $3,7 \cdot 10^{-3}$.

Снижения погрешности распределения потенциала в области точного поля можно так же достигнуть изменением конфигурации корректирующего электрода. На рисунке 3.15 представлен один из вариантов конструкции управляющего электрода с цилиндром. Расчеты показывают, что дополнение плоского корректирующего электрода цилиндрическим при одинаковых параметрах h и d_y , снижает погрешность δ_ϕ в области точного поля примерно в 1,5 раза.

На распределение потенциала в рабочей области анализатора так же оказывают влияние электрические параметры анализатора – потенциалы на экранирующем $\phi_э$ и корректирующем ϕ_y электродах. Параметр $\phi_э$ экранирующего электрода влияет только на распределение потенциала в области точного поля. Зависимости погрешности δ_ϕ от координаты z в сечениях $r=0$ и $r=6$ области точного поля показаны на рисунке 3.16. Характер изменений распределения погрешности δ_ϕ от потенциала экранирующего электрода $\phi_э$ позволяет определить оптимальное значение $\phi_{э.опт.}$.

Для нахождения $\phi_{э.опт.}$ по результатам моделирования построена зависимость погрешности δ_ϕ от параметра $\phi_э$ (рисунок 3.17). Как видно из графика оптимальное значение потенциала экранирующего электрода составляет $\phi_{э.опт.} = 0,3\phi_0$. Формирование потенциала $\phi_э$ может быть осуществлено с помощью резисторно-ёмкостного делителя напряжения торцевого электрода.

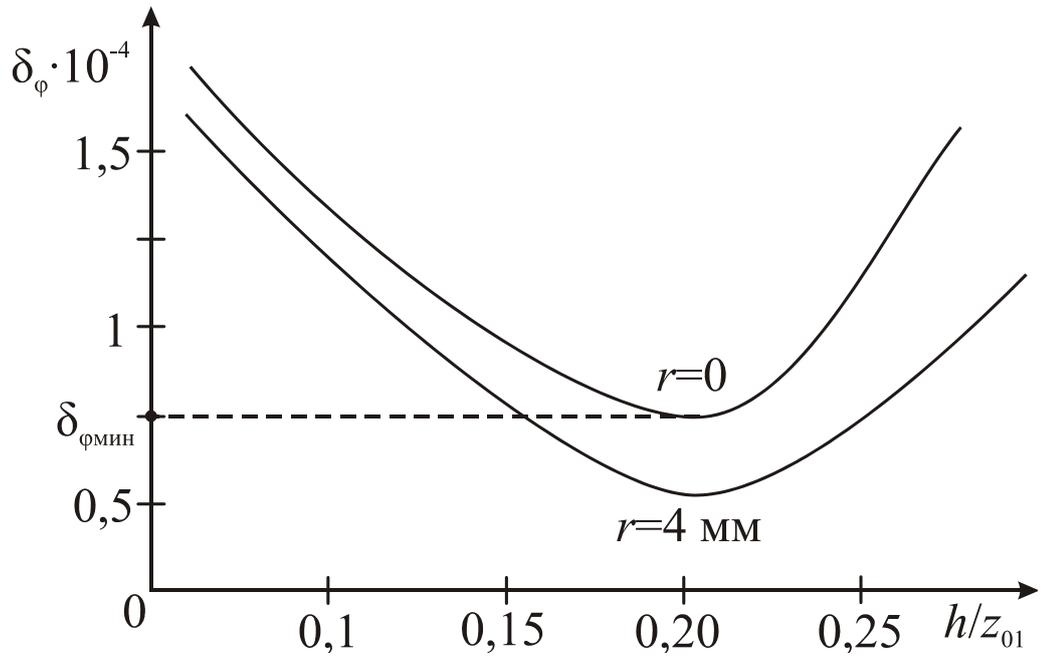


Рисунок 3.12 - Зависимости погрешности распределения потенциала в области точного поля от расстояния между кольцевым и корректирующим электродами. $d=0,15z_{01}$; $d_y=z_{01}$; $\varphi_y=\varphi_k$; $\varphi_э=0,2\varphi_0$

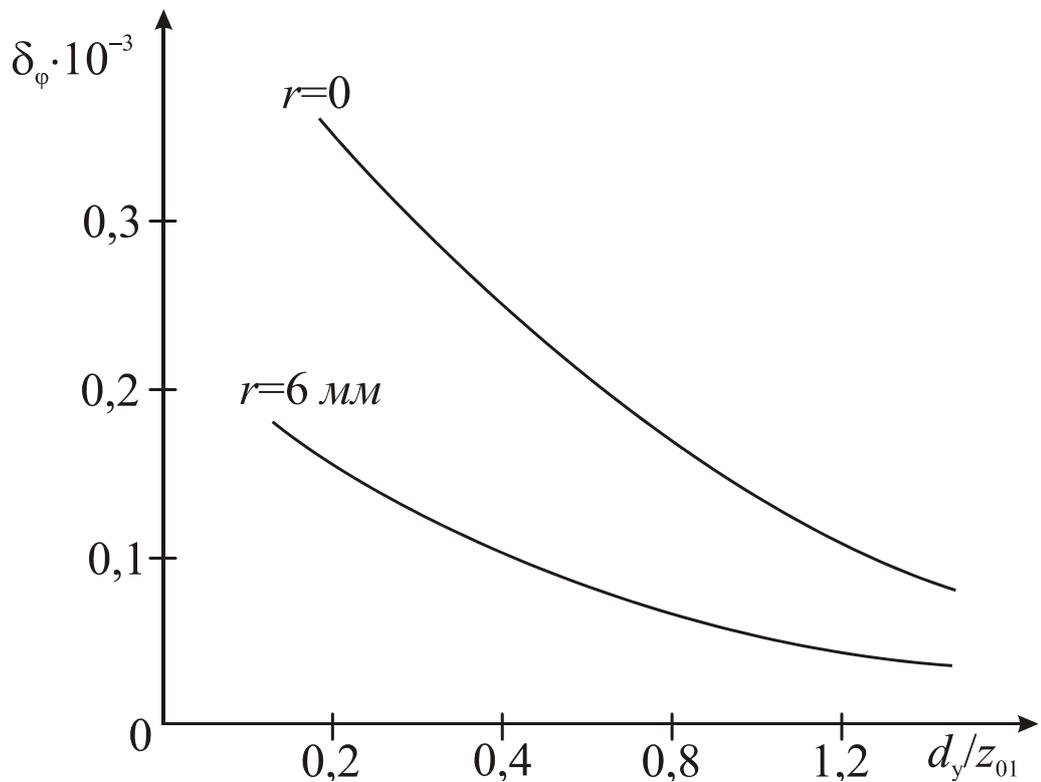


Рисунок 3.13 - Зависимости погрешности распределения потенциала в области точного поля от диаметра корректирующего электрода.

$$d=0,15z_{01}; h=0,1z_{01}; \varphi_y=\varphi_k; \varphi_э=0,2\varphi_0$$

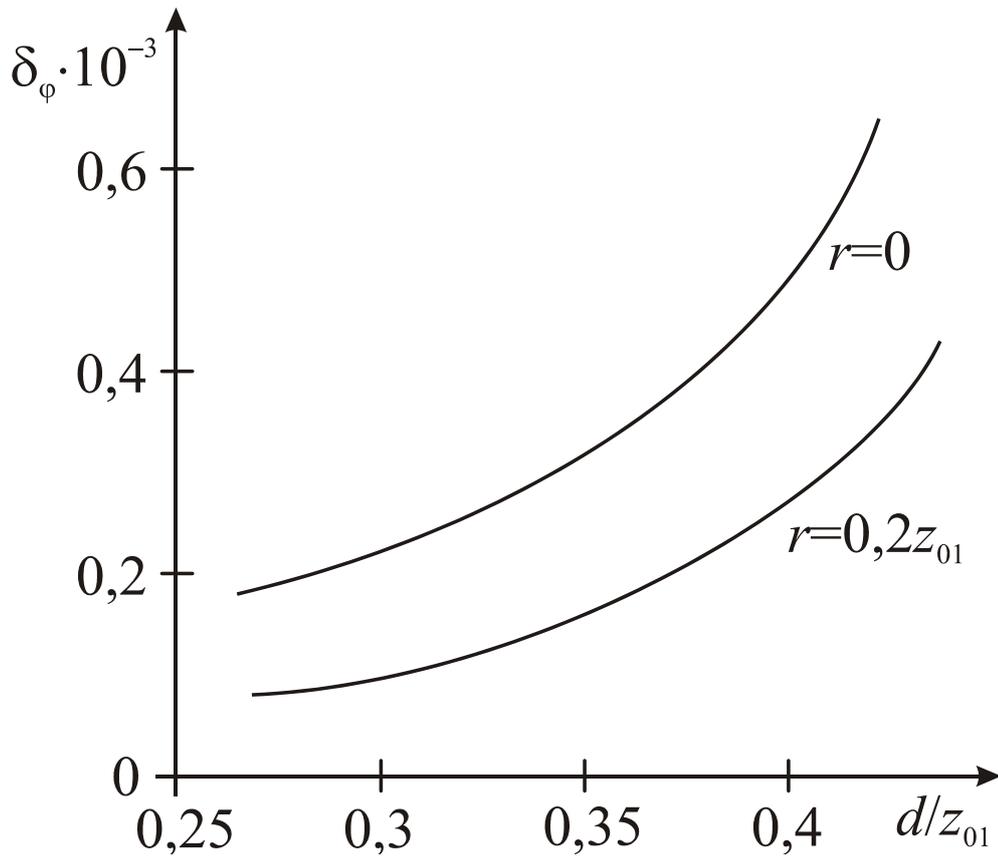


Рисунок 3.14 - Зависимости погрешности распределения потенциала в области точного поля от диаметра отверстия в кольцевом электроде.

$$d_y = z_{01}; \quad h = 0,25z_{01}; \quad \varphi_y = \varphi_k; \quad \varphi_\varepsilon = 0,2\varphi_0$$

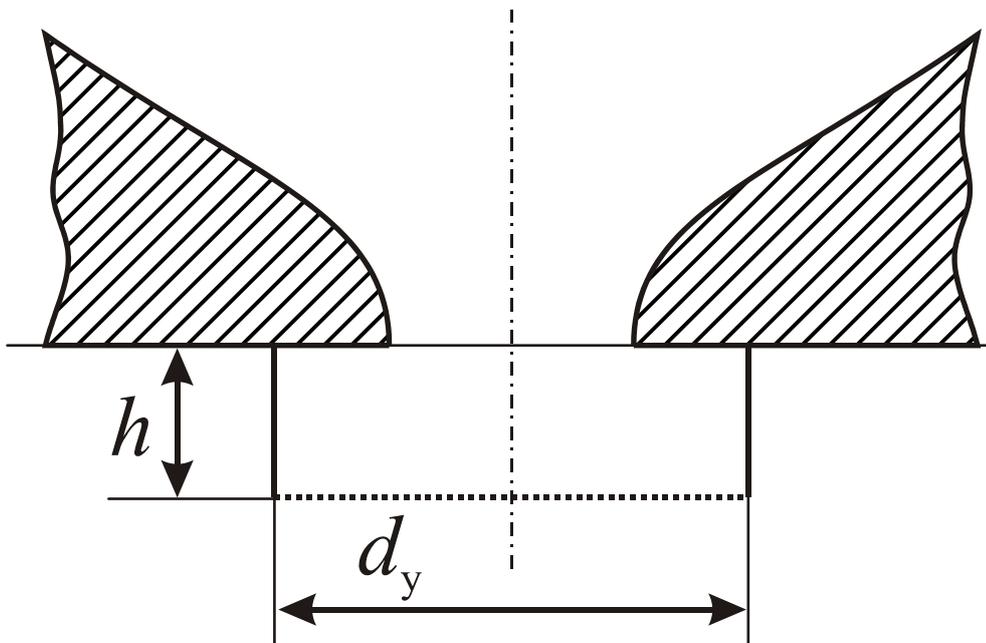
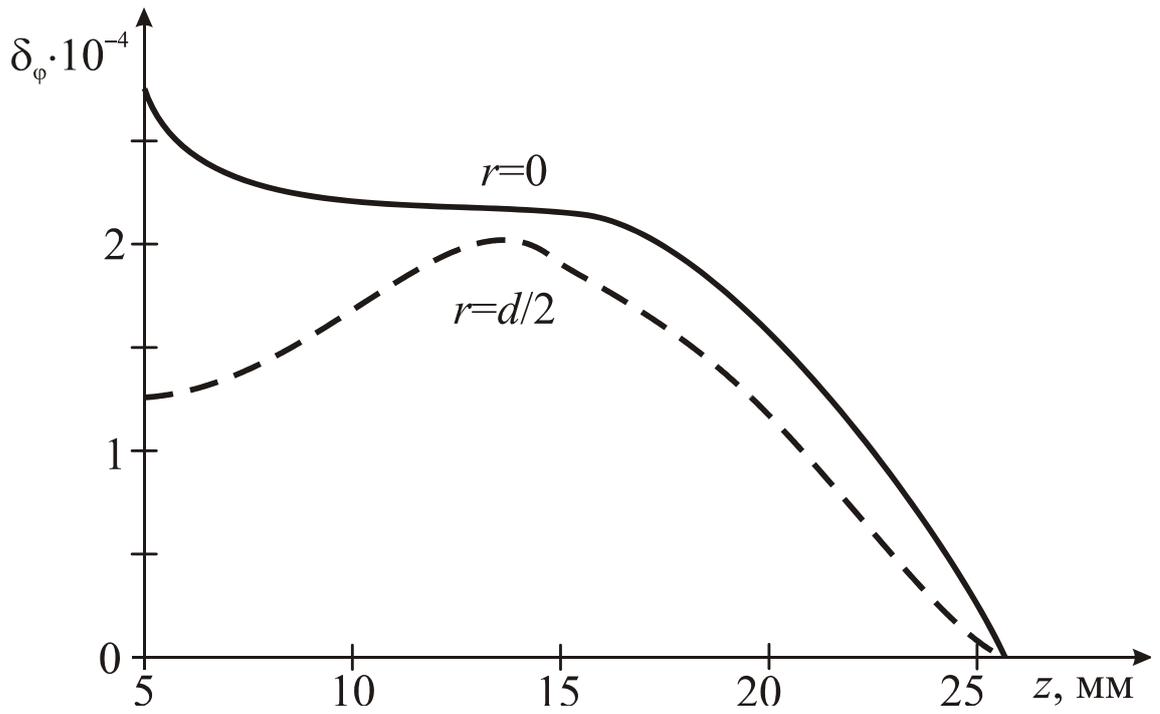
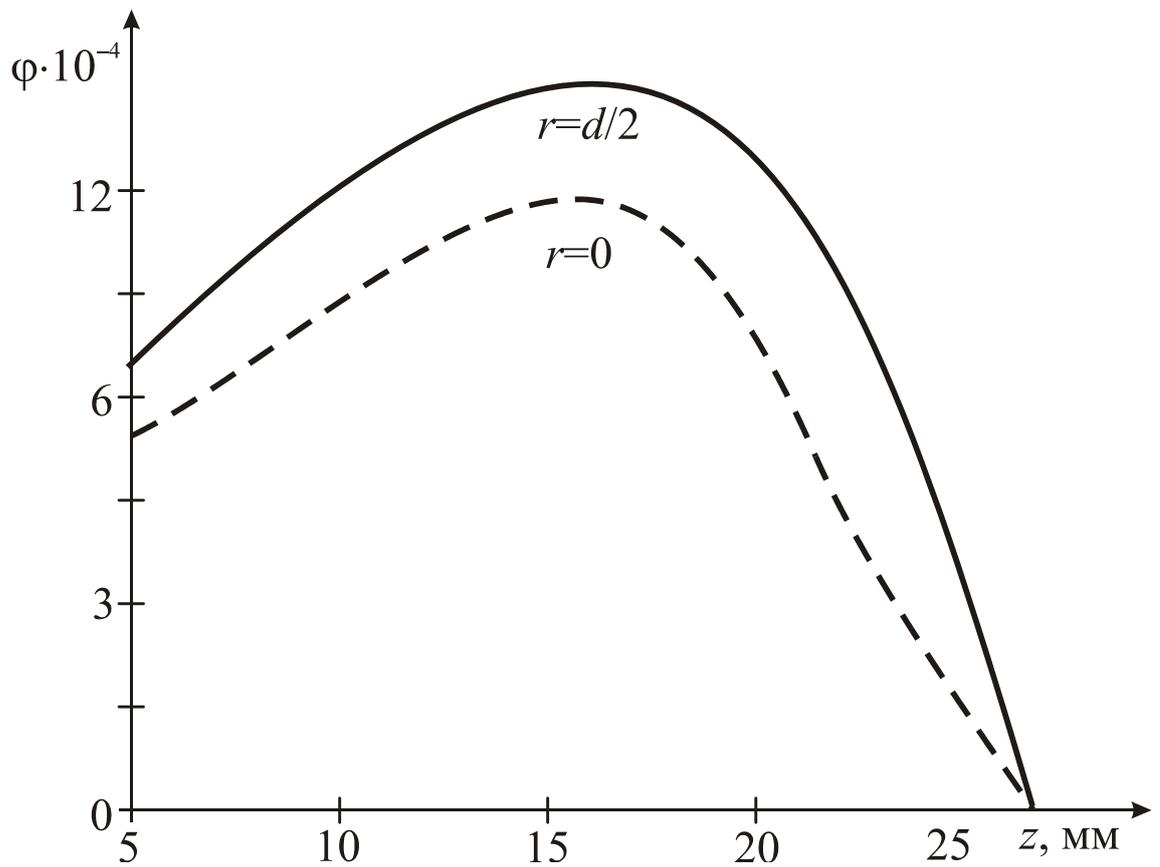


Рисунок 3.15 - Схема конструкции корректирующего электрода с цилиндрическим экраном



a)



б)

Рисунок 3.16 - Зависимости отклонения распределения потенциала от квадратичного в МИЛ: а) для $\varphi_3=0,25\varphi_0$; б) для $\varphi_3=-0,25\varphi_0$

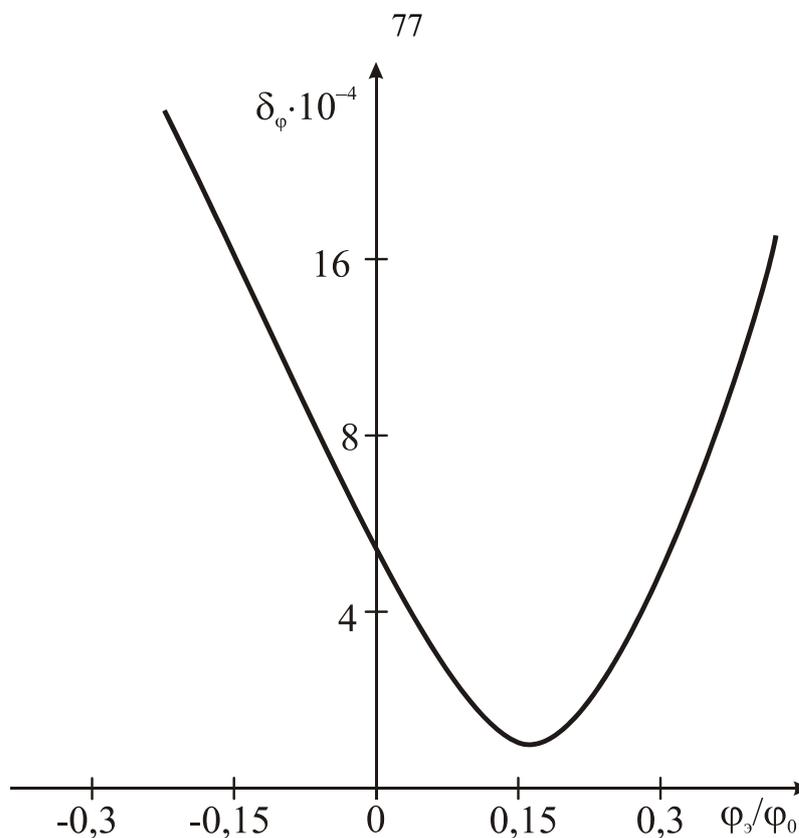


Рисунок 3.17 - Зависимости погрешности распределения в области точного поля от потенциала на экранирующем электроде.

$$h=0,25z_{01}; d_y=z_{01}; \varphi_y=\varphi_k; d=0,17z_{01}$$

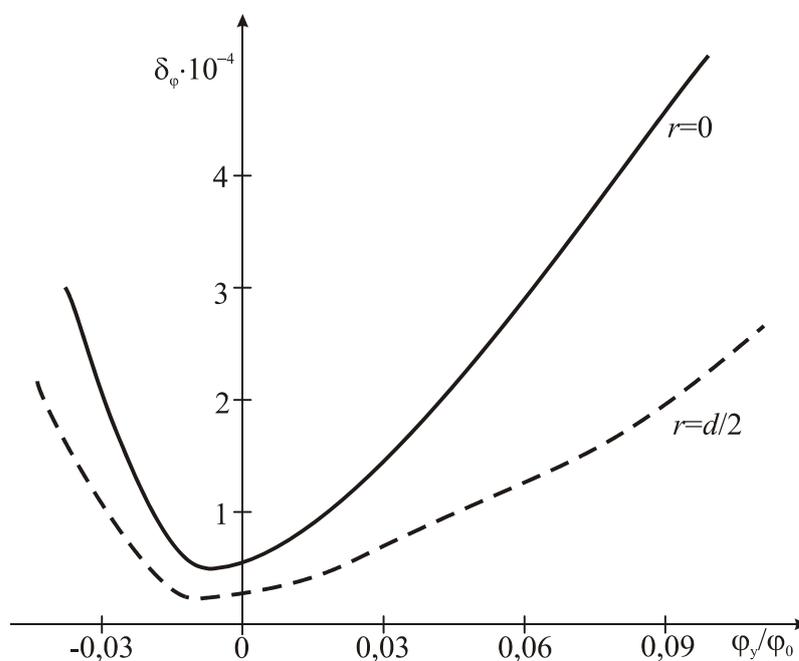


Рисунок 3.18 - Зависимость погрешности распределения потенциала в области точного поля от потенциала управляющего электрода с цилиндрическим экраном.

$$h=0,25z_{01}; d_y=0,9z_{01}; \varphi_s=0,3\varphi_0; d=0,18z_{01}$$

Напряжение на корректирующем электроде φ_y изменяет распределение потенциала как в области нелинейного, так и в области точного поля. Для достижения высокой разрешающей способности потенциал φ_y должен определяться из условия наименьшей погрешности δ_φ в области точного поля. По результатам моделирования построены зависимости погрешности δ_φ от потенциала управляющего электрода φ_y (рисунок 3.18). Минимум погрешности достигается при $\varphi_{y, \text{опт.}} = -8 \cdot 10^{-3} \varphi_0$. Кривые на рисунке 3.18 построены при оптимальных значениях параметров h , d_y , φ_3 и диаметре отверстия в кольцевом электроде $d = 0,18z_{01}$.

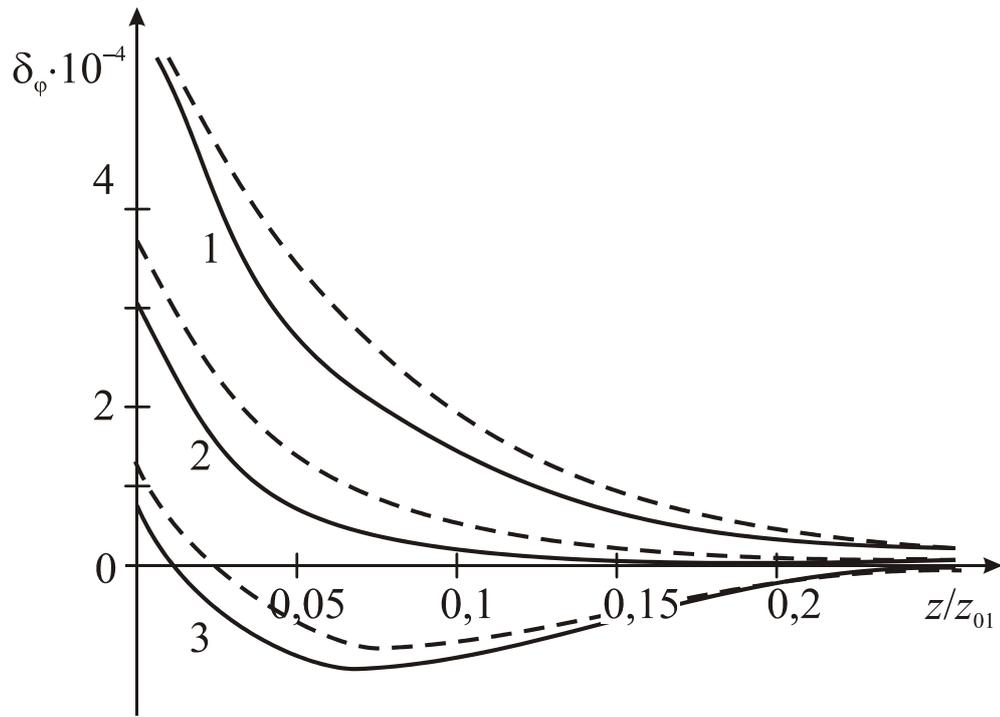
Считая влияние различных параметров на распределение в МИЛ независимыми, достижимую погрешность в области точного поля можно оценить величиной $\delta_{\varphi \text{ мин}} = 0,85 \cdot 10^{-4}$. Это соответствует разрешающей способности в несколько тысяч.

Для осуществления внешнего фазового ввода ионов в МИЛ важное значение имеет распределение потенциала в области нелинейного поля (вблизи отверстия в кольцевом электроде). Отклонение потенциала от квадратичного в области нелинейного поля $0 \leq z \leq 0,3z_{01}$, а также в области корректирующего электрода $-0,25z_{01} \leq z$ для случая плоского корректирующего электрода при $\varphi_k = \varphi_y = -0,018\varphi_0$, приведены на рисунке 3.19.

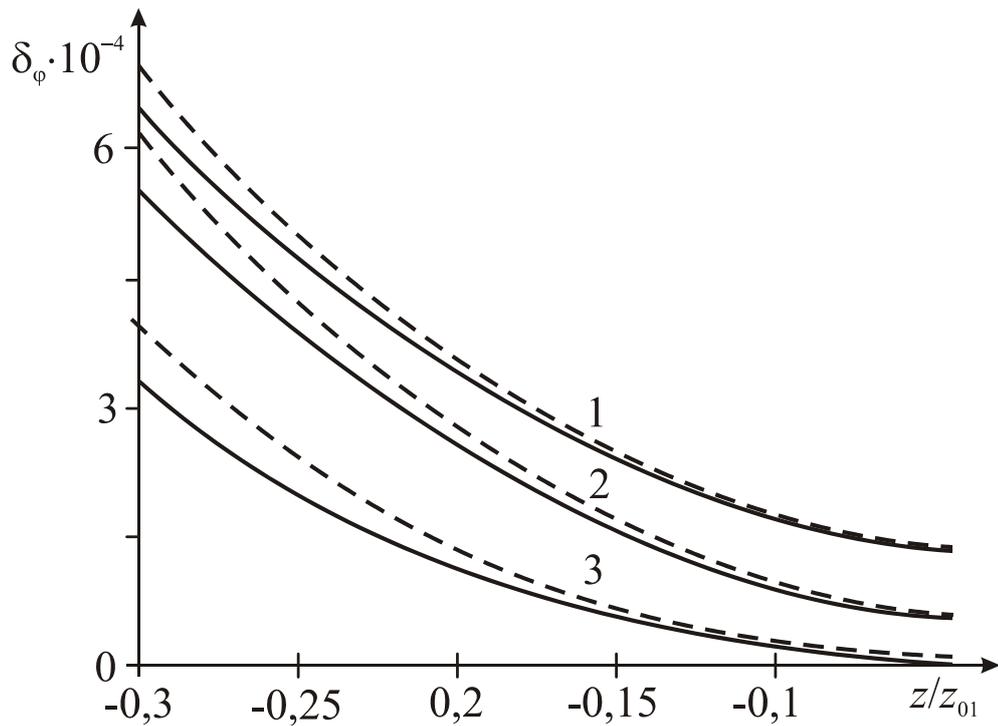
Распределение потенциала в области нелинейного поля можно представить в виде суммы идеального квадратичного и функций искажений

$$\varphi(z, r) = \varphi_0 \frac{z^2 - r^2/2}{z_{01}^2} + \varphi_0 \cdot \Delta\Phi(r, z), \quad (3.8)$$

где $\Delta\Phi(r, z)$ – нормированная функция отклонения распределения потенциала от квадратичного. Для расчета траекторий ионов в МИЛ с учетом искажений в области нелинейного поля в качестве модели отклонений распределения потенциала от квадратичного была использована полиномиальная функция вида [38]



а)



б)

Рисунок 3.19 - Распределение отклонения потенциала от квадратичного:
 а) в области нелинейного поля, б) в области управляющего электрода,
 1-3 в сечениях $r/z_{01}=0; 0,09; 0,18$ при $h=0,025z_{01}$; $d_y=z_{01}$; $d=0,18z_{01}$; $\phi_э=0,3\phi_0$,
 сплошные – кривые компьютерное моделирование, пунктир – аппроксимация

ция

$$\Delta\Phi(r, z) = \sum_{p=1}^N A_p \sum_{n=0}^{p/2} \frac{(-1)^n P!(z-a)^{p-2n} r^{2n}}{(n!)^2 2^{2n} (p-2n)!}, \quad (3.9)$$

где A_p и a – коэффициенты, зависящие от параметров d , d_y , h_1 анализатора и потенциала ϕ_y . При использовании (3.9) траектории ионов рассчитывались путём численного решения системы нелинейных уравнений

$$\begin{cases} \frac{d^2 z}{d\xi^2} + (a + 2q\Psi(\xi + \xi_0)) \left(z + \frac{\partial\Delta\Phi}{\partial z} \right) = 0, \\ \frac{d^2 r}{dt^2} + \left(\frac{a}{2} + q\Psi(\xi + \xi_0) \right) \left(r + \frac{\partial\Delta\Phi}{\partial r} \right) = 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

По результатам компьютерного моделирования для МИЛ с плоским корректирующим электродом (рисунок 3.10) с параметрами $h=0,25z_{01}$, $d_y=z_{01}$, $\phi_k=\phi_y=-0,0175\phi_0$, $\phi_3=0,3\phi_0$ получена аппроксимация отклонения распределения потенциала от квадратичного в области сильнонелинейного поля в виде степенного полинома 6-го порядка

$$\Delta\Phi = -0,36 \left(\left(\frac{z}{z_{01}} - a \right)^6 - \frac{15}{2} \left(\frac{z}{z_{01}} - a \right)^4 \frac{r^2}{z_{01}^2} + \frac{45}{8} \left(\frac{z}{z_{01}} - a \right)^2 \frac{r^4}{z_{01}^4} - \frac{5}{16} \frac{r^6}{z_{01}^6} \right), \quad (3.11)$$

где коэффициент $a=0,5375$. Результаты расчетов, выполненные по формуле (3.11), показаны на рисунке 3.19 пунктирными линиями. Невысокая точность аппроксимации (погрешность порядка 20%) является достаточной для исследования процессов в МИЛ при вводе и выводе ионов.

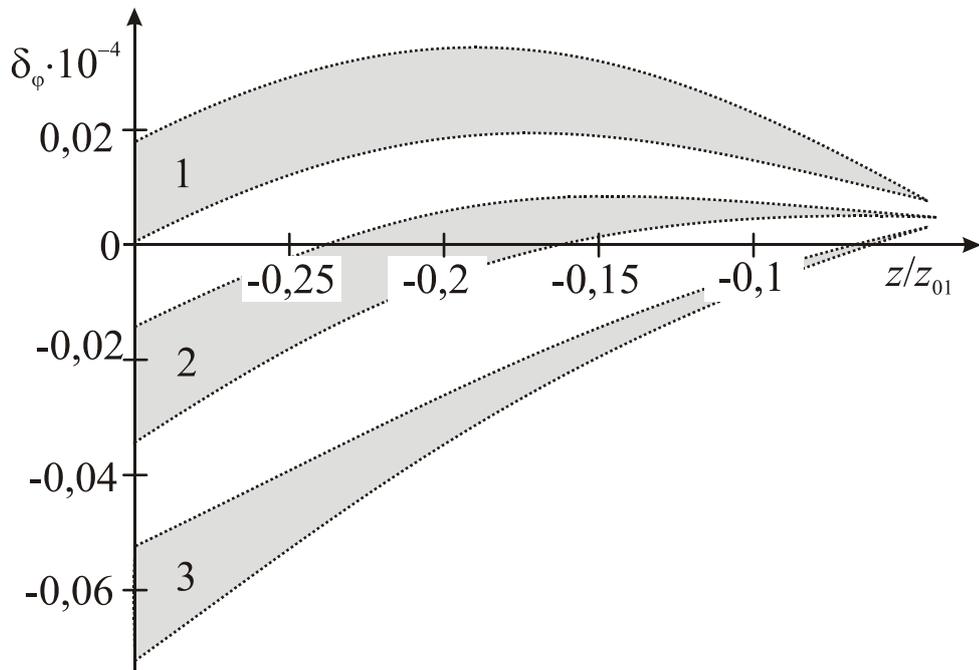
Распределение потенциала в окрестностях отверстия в кольцевом электроде, а так же в области точного поля, в значительной степени зависит от потенциала корректирующего электрода ϕ_y . Это обстоятельство можно использовать для решения задач ввода-вывода ионов, а так же для управления процессом удержания и разделения ионов. На рисунке 3.20 представлены результаты моделирования распределения потенциала в окрестностях отверстия в кольцевом электроде, позволяющие оценить возможности изменения поля в анализаторе под действием потенциала на

корректирующем электроде. При $r/z_0 < 0,1$ функция отклонения потенциала определяется в основном составляющей полинома шестой степени

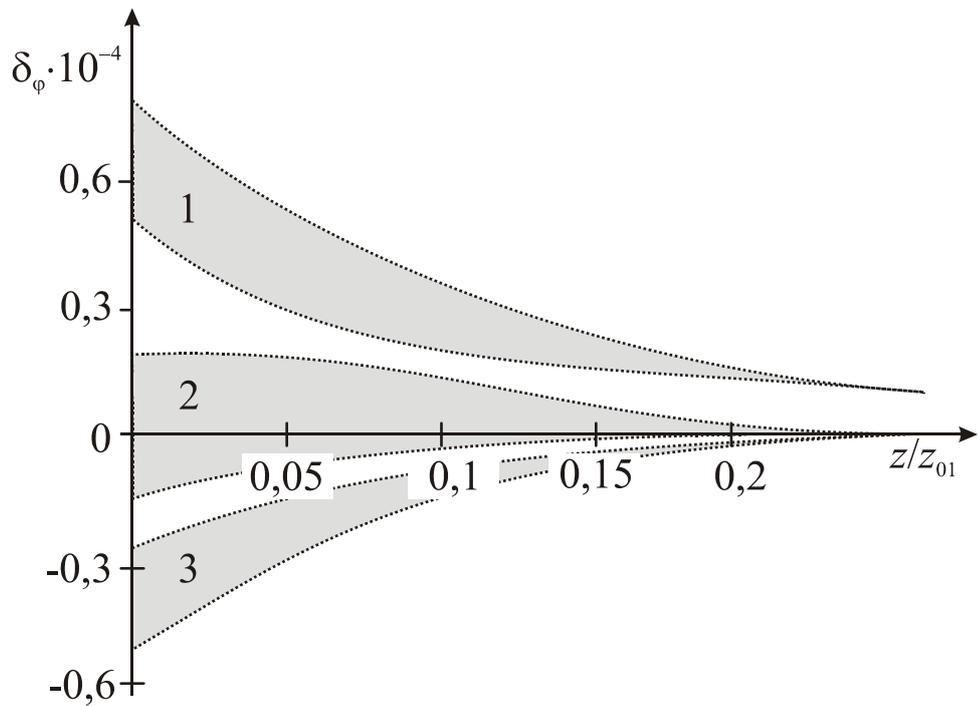
$$\Delta\Phi(z) \cong A_6 \left(z/z_{01} - a \right)^6. \quad (3.12)$$

По результатам моделирования построена зависимость коэффициента A_6 от величины потенциала корректирующего электрода (рисунок 3.21). Как видно из рисунка 3.21 зависимости уровня отклонений распределения потенциала от квадратичного для $\varphi_k > 0$ и $\varphi_k < 0$ в первом приближении можно считать линейными.

Для расширения области точного поля трехмерного монополярного анализатора вдоль оси z исследовалась ионная ловушка с кольцевым электродом, ограниченным плоскостью $z = -h_1$ (рисунок 3.22). Удлинение анализатора в направлении оси z способствует расширению области точного поля со стороны ее нижней границы $z_{\text{мин}}$. Выводы о целесообразности расширения рабочей области МИЛ вдоль оси z можно сделать на основе результатов моделирования, представленных на рисунках 3.23, 3.24. Кривые погрешности распределения в области точного поля МИЛ показывают, что удлинение кольцевого электрода в направлении оси z на 10% снижает погрешность распределения в области точного поля в два раза. Дальнейшее увеличение размера h_1 не снижает погрешность δ_φ , поэтому оптимальной можно считать величину $h_{1 \text{ опт}} = 0,1z_{01}$. Для этого значения на рисунке 3.24 построены зависимости погрешности δ_φ от потенциала корректирующего электрода. Для всех сечений оптимальным значением потенциала является $\varphi_{y \text{ опт}} = 0,015\varphi_0$. Увеличение размера кольцевого электрода по оси z позволяет так же ослабить влияние потенциала корректирующего электрода на распределение потенциала в области точного поля $z \geq 0,31z_{01}$ (кривая 3 на рисунке 3.24).



а)



б)

Рисунок 3.20 - Отклонения распределения потенциала от квадратичного. а – в области корректирующего электрода, б – в области нелинейного поля, при потенциалах на управляющем электроде 1-3 $\varphi_y/\varphi_0 = 0,07; 0; -0,018$ при $h=0,025z_{01}; d_y=z_{01}; d=0,18z_{01}; \varphi_y = 0,3\varphi_0$. Верхняя граница зон для 1÷2 соответствует $r=0$, нижняя граница соответствует $r=0,125 z_{01}$, для 3 – наоборот

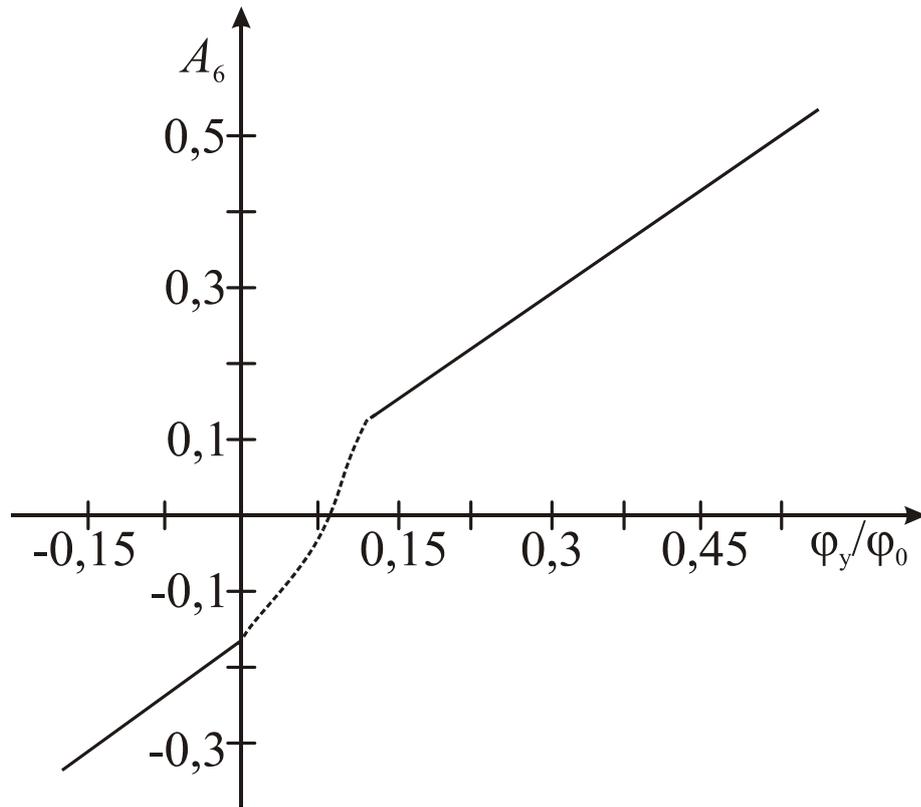


Рисунок 3.21 - Зависимость коэффициента A_6 аппроксимирующего полинома от потенциала корректирующего электрода

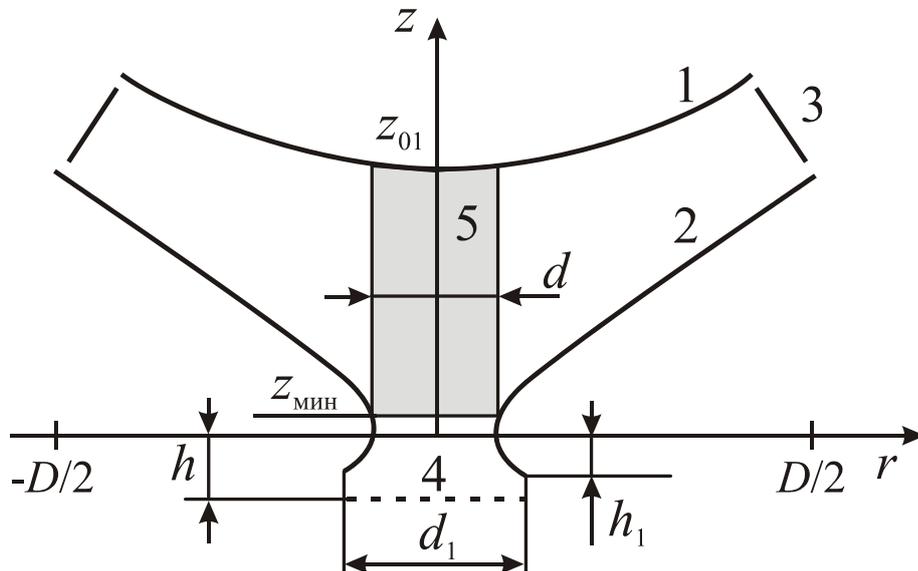


Рисунок 3.22 - Схема электродной системы ограниченной ионной ловушки с расширенной по оси Z областью точного поля 1–4 – торцевой, кольцевой, экранирующий и управляющий электроды, 5 – область точного поля

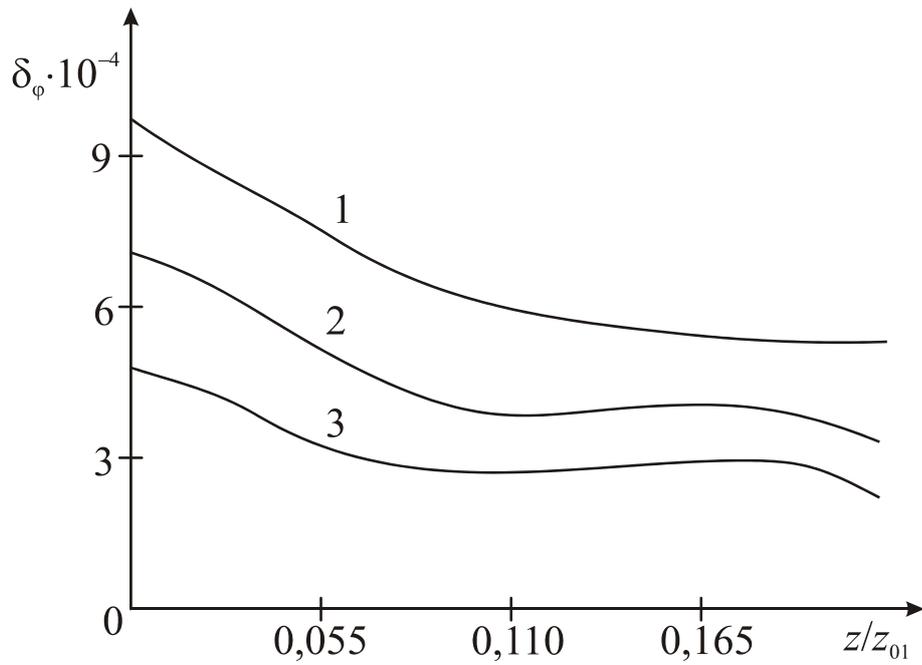


Рисунок 3.23 - Зависимости погрешности распределения потенциала в МИЛ от параметра удлинения h_1 : 1-3 для границ точного поля, $z_{\text{мин}}/z_0=0,156; 0,22; 0,31$

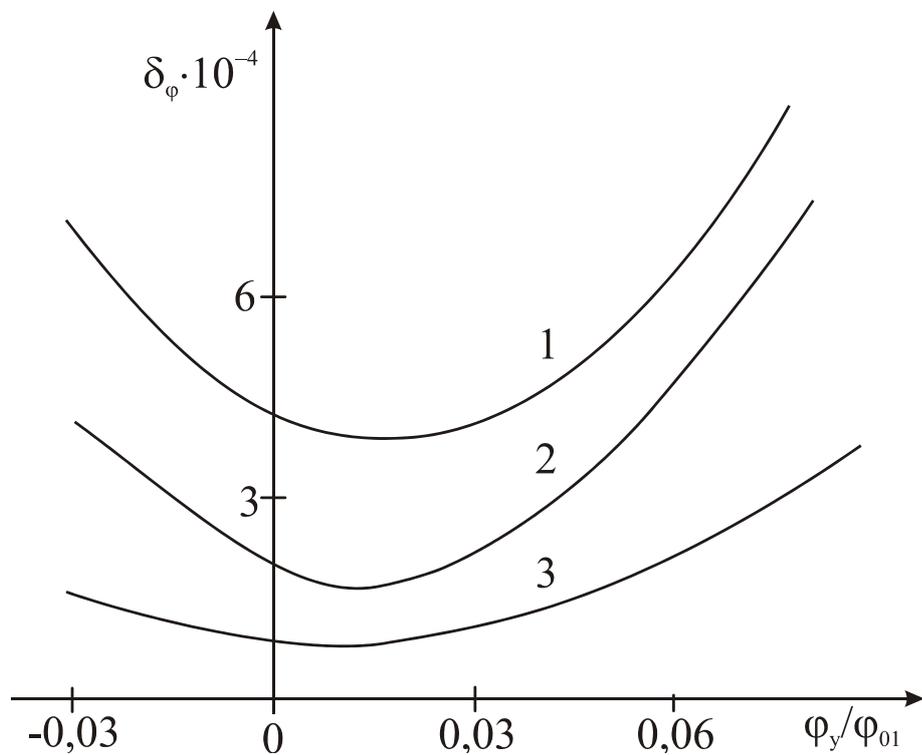


Рисунок 3.24 - Зависимости погрешности распределения потенциала в областях точного поля в МИЛ с $h_1=0,125z_0$ от потенциала корректирующего электрода 1-3 – $z_{\text{мин}}/z_0=0,156; 0,22; 0,31$

3.4 Выводы к главе 3

1. Рабочие области с монополярным трехмерным квадратичным распределением потенциала создаются в осесимметричных трехмерных монополярных анализаторах - гиперболоидном конденсаторе и монополярной ионной ловушке. Линейность поля повышается с помощью установки экранирующих электродов в форме усеченных конусов на границах электродных систем и оптимизации потенциалов на них.

2. При оптимальных значениях геометрических и электрических параметров гиперболоидных монополя и конденсатора отклонения распределения потенциала в рабочей области от квадратичного не превышают уровня $\delta_\varphi < 10^{-4}$, что соответствует достижимой разрешающей способности $R > 10^3$.

3. Конструкция электродной системы монополярной ионной ловушки позволяет через отверстие в кольцевом электроде осуществить внешний ввод, управлять процессами вывода и разделения заряженных частиц по массам.

Глава 4. Разделение ионов по массам в монополярных гипер- болоидных масс-анализаторах с нелинейными отклонениями поля

4.1 Особенности траекторий движения ионов в монополярных гипер- болоидных масс-анализаторах со слаболинейными отклонениями поля

Аналитические параметры гиперболоидных масс-анализаторов ионов во многом определяются точностью квадратичного распределения потенциала в их рабочей области. Известно [95], что идеальное квадратичное распределение потенциала создается в двумерных или трехмерных квадрупольных анализаторах с неограниченными размерами гиперболоидных электродов. Поле в реальных анализаторах искажается из-за краевых эффектов, погрешностей изготовления и сборки электродных систем, образования на рабочих поверхностях электродов диэлектрических пленок, асимметрии ВЧ питающих напряжений.

В виду сложности задача оценки влияния слабонелинейных отклонений поля на процессы разделения ионов по массам решалась численными методами путём анализа траекторий движения заряженных частиц в трёхмерных анализаторах с распределением потенциала вида (3.8)

В качестве модели отклонений поля использовалась полиномиальная функция вида (3.9) [12, 96]. При значениях коэффициентов мультипольных составляющих $A_p < 10^{-2}$ отклонения принято считать слабонелинейными. Для реальных анализаторов значения мультипольных коэффициентов находятся в пределах $10^{-5} \dots 10^{-2}$. Траектории ионов в слабонелинейных полях рассчитывались путём численного решения системы нелинейных дифференциальных уравнений 2-го порядка (3.10)

При осуществлении режимов разделения ионов по массам вдоль оси Z амплитуды колебаний ионов по оси R оказывается значительно меньше размера анализатора $r_m \ll z_{01}$. Известно [97], что отклонения распределения

потенциала от квадратичного имеют существенное значение на периферии электродной системы. Вблизи оси Z члены высших порядков быстро уменьшаются. Поэтому при оценочных расчетах достаточно учитывать нелинейность поля вдоль оси Z , полагая в (3.9) $r=0$.

В линейных ВЧ полях вблизи границ стабильности траектории ионов можно представить в виде произведения медленно изменяющихся во времени огибающих $Z(t)$ и ВЧ заполнения с частотами, близкими к $\omega_k=k\omega/2$ [40]

$$\begin{aligned} z_a(t) &= Z(t) \cdot ce_k(t), \\ z_b(t) &= Z(t) \cdot se_k(t), \end{aligned} \quad (4.1)$$

где $ce_k(t)$, $se_k(t)$ – периодические решения k -го порядка уравнений (2.2), определяющие вид и частоту ω_k ВЧ заполнения. При $k=0$ периодическое решение нулевого порядка (2.6) можно представить в виде постоянной величины и периодической с периодом $2\pi/\omega$ функции $e_0(t)$

$$ce_0(t) = 1 + e_0(t), \quad (4.2)$$

где $e_0(t) \cong \sum_{i=0}^n A_i \cos i\omega t$. При $q \rightarrow 0$ функция $e_0(t)$ приближается к гармонической с частотой ω

$$e_0(t) \cong -\frac{1}{2}q \cos \omega t. \quad (4.3)$$

При этом траектории движения ионов у границ стабильности $a_0(q)$ будут описываться функцией вида

$$z(t) = Z(t)(1 + e_0(t)). \quad (4.4)$$

Огибающие ионов с начальными параметрами $z_0 \neq 0$ и $v_0 = 0$, как функции номера и периода ВЧ у границы $a_0(q)$, описывается

$$\begin{aligned} Z(n) &= z_0 \cos \omega_1 n \text{ для } m < m_0, \\ Z(n) &= z_0 \operatorname{ch} \omega_1 n \text{ для } m > m_0. \end{aligned} \quad (4.5)$$

На границах стабильности, когда $\Delta m = 0$ и параметр $\omega_1 = 0$, огибающие траекторий являются постоянными функциями $Z(n) = z_0$.

В нелинейных полях нестабильность траекторий ионов в строгом смысле может нарушаться. В этом случае полезно использовать понятие условно нестабильных ионов с массой $m > m_c$, где m_c – масса ионов с периодическими траекториями в нелинейном поле. В отличие от линейных полей, где масса m_0 ионов с периодическими траекториями зависит от размера анализатора z_{01} и параметров ВЧ питания, в слабонелинейном поле масса m_c является так же функцией координат ионов [31].

В режиме монополярного разделения ионов по массам у границы стабильности $a_0(q)$ наибольший интерес представляют траектории движения ионов с начальными координатами $z_0 \neq 0$ и скоростями $v_0 = 0$. Характерные траектории ионов для этого случая показаны на рисунке 4.1. Относительно малый уровень в (4.4) знакопеременной с частотой ВЧ составляющей $Z(t)e_0(t)$ на фоне медленно изменяющейся с периодом $T_0 \sim 1/\sqrt{\Delta m}$ компоненты $Z(t)$ позволяет для анализа колебаний в нелинейном поле использовать квазилинейную модель. При малой глубине колебаний $c_m < 1,5$ в пределах нескольких периодов ВЧ, когда $Z(t)$ почти постоянна, поле в окрестности координаты $z=Z$ можно аппроксимировать линейной функцией

$$E_z(Z) \cong \frac{2U}{z_{01}^2} \left(1 + \frac{A_p p}{z_{01}^{p-2}} Z^{p-1} \right) z. \quad (4.6)$$

Уравнение движения ионов в этом случае будет иметь вид

$$\frac{d^2 z}{dt^2} \cong \frac{2Ue}{m z_{01}^2} \left(1 + \frac{A_p p}{2} \left(\frac{Z}{z_{01}} \right)^{p-2} \right) z. \quad (4.7)$$

В “малосигнальном режиме” колебаний с $c_m \rightarrow 1$ (4.7) можно рассматривать, как уравнение Матье-Хилла. Первое слагаемое в правой части (4.4) определяет массу m_0 ионов с периодическими траекториями в линейном поле. Второе слагаемое является поправкой к m_0 , учитывающий нелинейные компоненты поля. В соответствии с (4.7) для каждого значения координаты z можно определить текущее значение массы $m_c(z)$, соответствующее периодической траектории

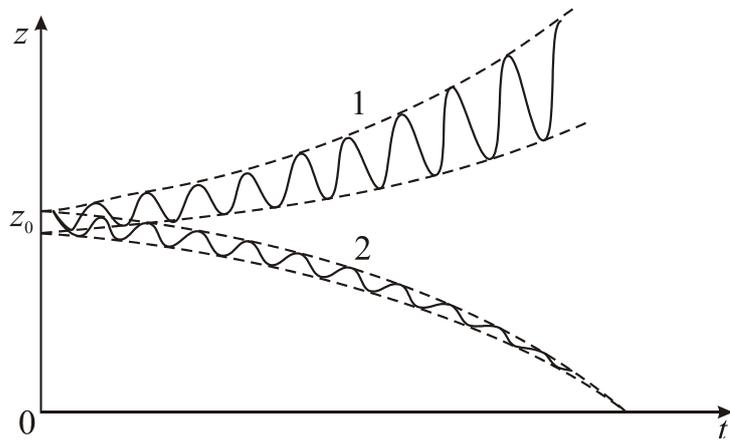


Рисунок 4.1 - Траектории движения ионов по координате z в окрестностях границы стабильности $a_0(q)$ при $z_0 > 0$, $v_0 = 0$; 1 – $m > 0$, 2 – $m < 0$

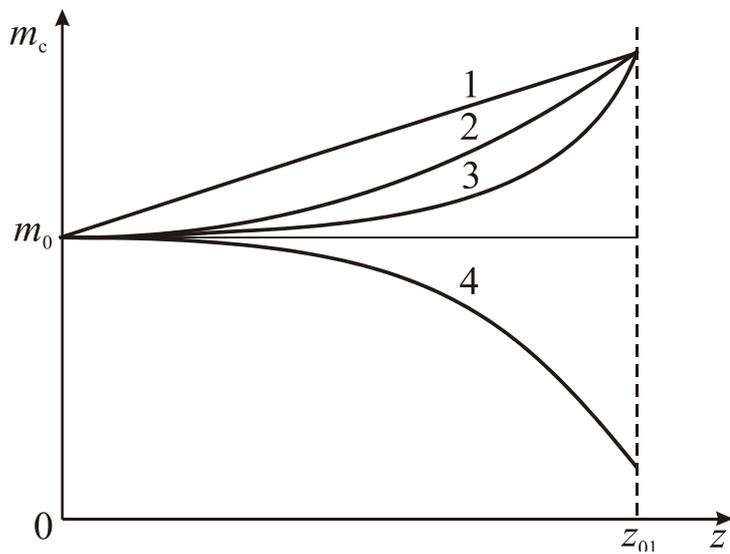


Рисунок 4.2 - Зависимости параметра m_c от координаты z при мульти-
польных отклонениях поля 1, 2 – порядка $p=3$, 4, $A_p > 0$; 3, 4 – порядка $p=6$,
 $A_6 > 0$ и $A_6 < 0$

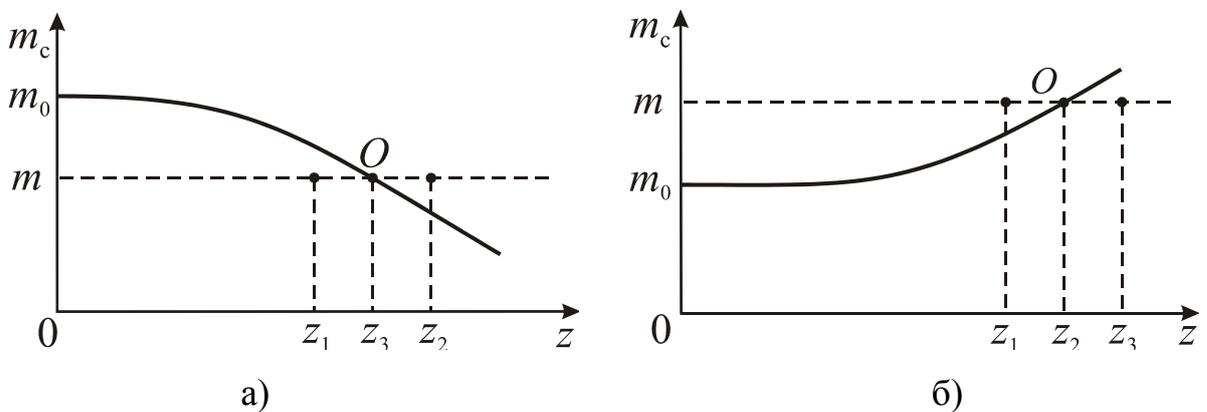


Рисунок 4.3 – Зависимости граничной массы ионов m_c с периодическими
траекториями от координаты z : а) для $A_p < 0$; б) для $A_p > 0$

$$m_c(z) = m_0 \left(1 + A_p (p-1) \left(\frac{z}{z_{01}} \right)^{p-2} \right). \quad (4.8)$$

При $p=2$ к основному полю добавляется квадратичная составляющая, которая не искажает вид распределения потенциала и параметр m_c не зависит от координаты z

$$m_c = m_0 (1 + A_2). \quad (4.9)$$

В других случаях при $p>2$ величина m_c является функцией координаты z . При этом граница стабильности $a_0(q)$ так же становится зависимой от координаты z . Вид зависимостей $m_c(z)$ при мультипольных отклонениях различного порядка $p>2$ и знака $A_p \neq 0$ для ионов с рабочими точками вблизи границы стабильности $a_0(q)$ показан на рисунке 4.2.

Параметр m_c при сопоставлении их с массой m анализируемых ионов позволяют определять тенденции развития колебательных процессов при добавлении к линейному полю мультипольных составляющих различного порядка и знака.

В нелинейном поле граничная масса m_c является функцией координат, поэтому соотношение между массой m анализируемых ионов и граничной массой m_c в процессе колебаний может изменяться.

При $A_p < 0$, значение граничной массы m_c с ростом координаты z уменьшается (рисунок 4.3, а). Для ионов с массами $m > m_0$ неравенство $m > m_c(z)$ усиливается для возрастающих координат, что способствует увеличению скорости нарастания огибающей траекторий нестабильных ионов. Начальное положение ионов с массами $m < m_0$ относительно граничной кривой $m_c(z)$ зависит от начальных координат частиц. При $z_1 < z_0$ справедливо $m < m_c$ и колебания развиваются в направлении убывания огибающих траекторий, что соответствует стабильному типу колебаний. Для ионов с начальными координатами $z_2 > z_0$ соотношение масс $m > m_c$ определяет возрастающий характер огибающей и колебания будут нестабильными. Таким образом, нелинейные искажения поля отрицательного знака $A_p < 0$ смещают

границы $a_k(q)$ диаграммы стабильности в сторону легких масс на величину $m-m_0$, а само положение границ зависит от начальных координат частиц. Вследствие этого из-за разброса начальных координат ионов минимальная ширина массовых пиков будет ограничена величиной $m_c(z_{01})-m_c(z_{02})$.

При $A_p > 0$, граничная масса m_c с увеличением координаты z возрастает (рисунок 4.3, б). Для ионов с $m < m_0$ стабильный характер траекторий сохраняется, но с ростом начальной координаты увеличивается скорость изменения огибающих из-за увеличения разницы $m_c - m_0$. Для ионов с массами $m > m_0$ направление изменения траекторий на начальном этапе колебаний зависит от начальных координат частиц z_{01} и z_{02} . Траектории ионов с $z_1 < z_0$ имеют возрастающие огибающие $Z_1(n)$, а при $z_2 > z_0$ огибающие $Z_2(n)$ убывают. Спустя некоторое время сортировки огибающие $Z_1(n)$ и $Z_2(n)$ пересекают границу $m_c(z)$ и характер их траекторий изменяется на противоположный. Огибающая $Z_1(n)$ переходит в убывающую, а $Z_2(n)$ в возрастающую. Точка O на рисунке 4.3, б оказывается стабильной и колебания огибающих в ее окрестности будут периодическими. Период и амплитуда колебаний огибающих зависят от массы m , начальных координат z_{01} и z_{02} ионов, параметра сортировки λ , от величины и порядка мультипольного коэффициента A_p .

На рисунке 4.4 представлены огибающие траекторий для различных значений m . Принципиальное изменение в поведении траекторий ионов с $m > m_0$ в нелинейном поле при $A_p > 0$ заключается в том, что колебания перестают быть неустойчивыми в строгом смысле. Даже при малом уровне нелинейных искажений ($A_p < 10^{-4}$) траектории имеют ограниченный характер. Области устойчивых и неустойчивых колебаний на плоскости $a(q)$ оказываются неопределенными. В этом случае можно ввести понятия условной неустойчивости траекторий по достижению огибающими размера z_{01} электродной системы. Условно неустойчивыми будут ионы, максимумы огибающих которых Z_m превысят z_{01} . Тогда достижимая разрешающая способность определится из условия $Z_m(m_0 + \Delta m) = z_{01}$. После достижения оги-

бающими ионов с массами $m_0 + \Delta m$ максимального значения Z_m дальнейшее увеличение времени сортировки не приводит к повышению разрешающей способности анализатора. Его масс-селективные свойства в этом случае определяются зависимостью максимального значения огибающих Z_m от отклонения массы Δm . При $\Delta m/m > 3 \cdot 10^{-3}$ функция $Z_m(\Delta m)$ близка к линейной. Поэтому при нелинейных искажениях $A_p > 0$ следует ожидать снижения разрешающей способности анализатора.

Влияние уровня нелинейных искажений на поведение траекторий ионов тяжелых масс $m > m_0$ при $p=4$ представлено на рисунке 4.5. С увеличением искажений скорость нарастания огибающих траекторий падает и селективные свойства ухудшаются. При $R > 10^3$ существенными искажениями 4-го порядка являются $A_4 \geq 5 \cdot 10^{-4}$. Моделирование показывает, что вес искажений возрастает при увеличении порядка p . Нелинейные искажения положительного знака уменьшают амплитуду колебаний и повышают их стабильность, что способствует увеличению интенсивности массовых пиков.

Случай для $A_p > 0$. Для ионов с $m > m_0$ точка O на рисунке 4.3, б является устойчивой из какой бы области начальных координат ни развивались колебания. Максимальные значения Z_m огибающих слабо зависят от начальных координат ионов. Для малых начальных координат увеличивается время достижения огибающими максимального значения. Разброс начальных координат существенно не изменяет процесс фильтрации ионов тяжелых масс. Для легких ионов $m < m_c(z)$ с огибающими $Z(n) \leq Z_0$ наличие нелинейных искажений с $A_p > 0$ принципиально не изменяет характер колебаний для всех значений начальных координат z_0 . При $z_0 \rightarrow 0$ траектории приближаются к идеальным в поле без нелинейных искажений.

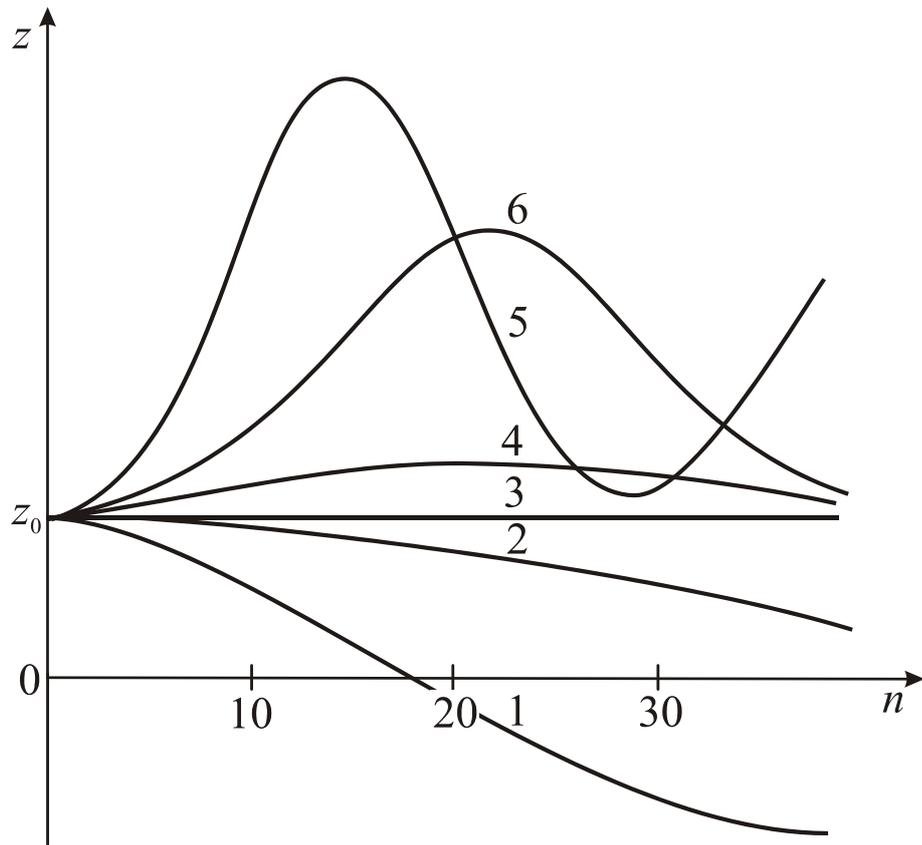


Рисунок 4.4 - Огибающие траекторий в окрестностях границы $a_0(q)$ при $\lambda=0,3$, $\varphi_0=0,25$, $A_4=10^{-3}$, 1-6: $m=1$; 1,001; 1,0016; 1,005; 1,003; 1,01

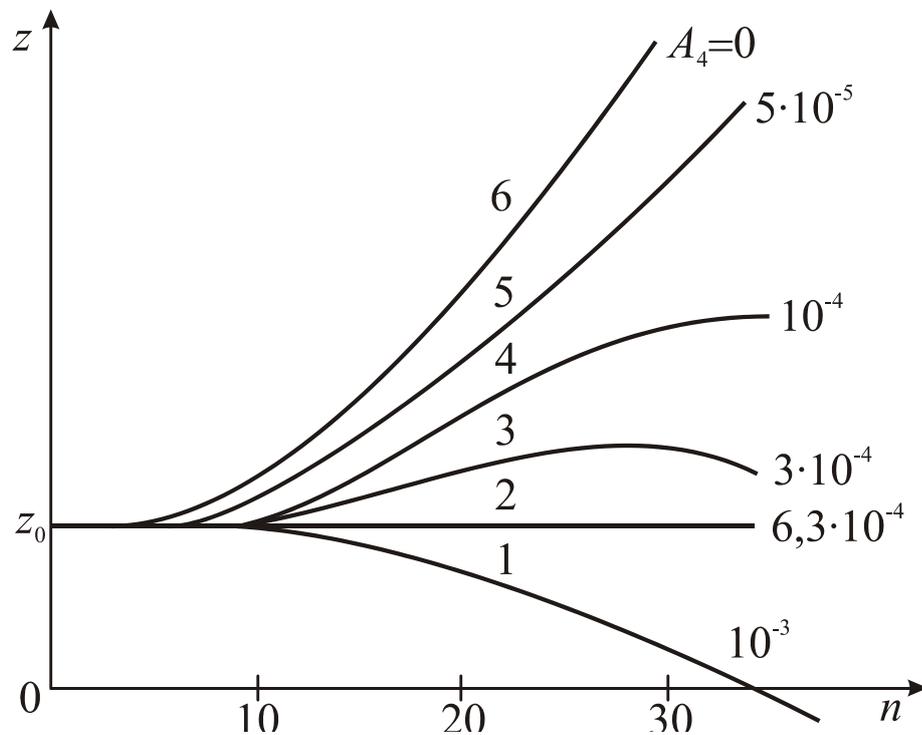


Рисунок 4.5 - Огибающие траекторий при различных уровнях нелинейных искажений. $\lambda=0,3$, $\Delta m/m=1,001$, 1-6: $A_4=1$; $6,3 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-5}$; 0

4.2 Аналитические параметры монополярных гиперболоидных масс-анализаторов со слабонелинейными отклонениями поля

Количественные оценки влияния нелинейных искажений на аналитические параметры монополярных гиперболоидных анализаторов получены путем моделирования процессов разделения ионов по массам в гиперболоидном конденсаторе. Анализатор масс-спектрометра состоял из двух осесимметричных гиперболоидных электродов с минимальными расстояниями от начала координат z_{01} и $z_{02}=0,3z_{01}$. Разделение ионов по удельному заряду осуществлялась вдоль одной координаты z в окрестностях границы $a_0(q)$ диаграммы стабильности. Моделирование заключалось в решении уравнений (3.10) и построении траекторий $5 \cdot 10^3$ ионов с учетом их начальных тепловых скоростей и начальных координат $0,8z_{01} < z_0 < z_{01}$. Относительное число ионов, удержанных в анализаторе, за n периодов сортировки, определяло интенсивность массовых пиков I . Результаты моделирования, приведенные на рисунке 4.6, подтверждают выводы относительно влияния нелинейных искажений на процесс масс-селективного разделения ионов. При $A_p < 0$ пики смещаются в сторону легких масс, уменьшается их интенсивность и снижается разрешающая способность монополярного анализатора. Нелинейные искажения положительного знака $A_p > 0$ увеличивают интенсивность массовых пиков. Искажения более высокого порядка в большей степени влияют на интенсивность массовых пиков и их ширину. При малых уровнях нелинейных искажений $A_4 < 0,5 \cdot 10^{-3}$, $A_3 \leq 10^{-3}$ разрешающая способность несколько возрастает, а затем быстро снижается.

По результатам компьютерного моделирования, представленных на рисунке 4.6, можно установить изменения трёх параметров массовых пиков монополярных гиперболоидных масс-анализаторов, возникающих из-за слабонелинейных отклонений поля:

- смещение пиков положения по шкале масс;

- изменение интенсивности массовых пиков;
- изменение протяженности массовых ионов.

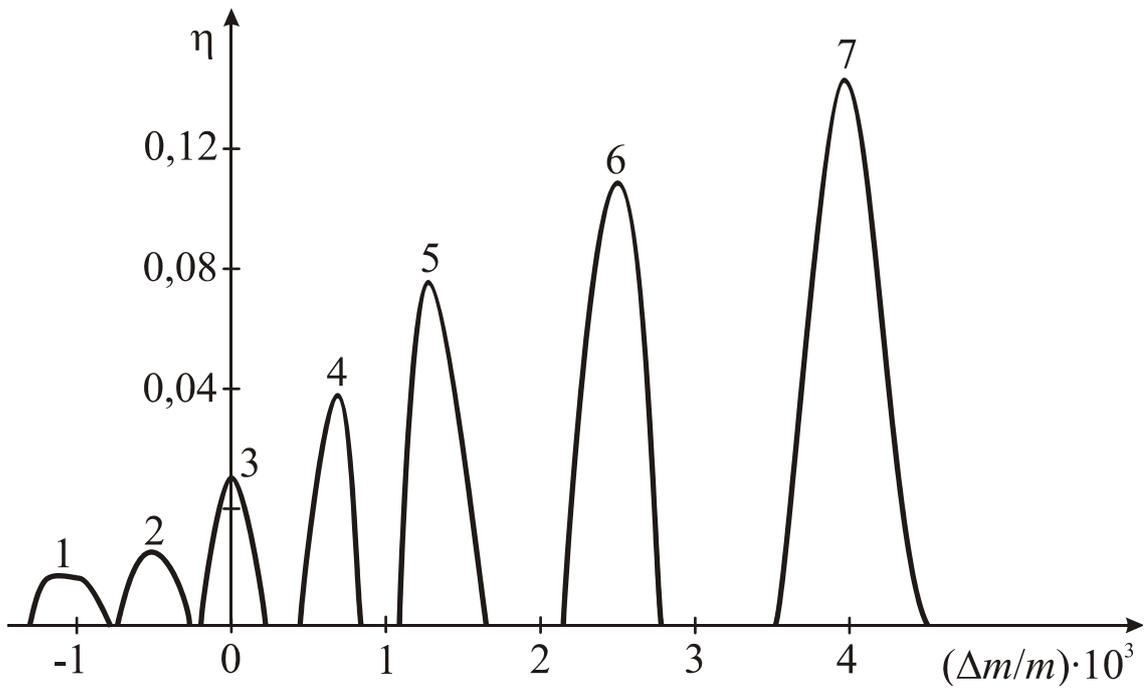
Как следует из анализа результатов моделирования огибающие траекторий ионов с массами $m > m_c$ в слабонелинейном поле в окрестностях границы $a_0(q)$ могут быть периодическими функциями, как кривая 6 на рисунке 4.4, с амплитудой и периодом, зависящим от разности $\Delta m = m - m_c$. По этой причине скорость вывода нестабильных ионов из анализатора снижается, а некоторые ионы тяжёлых масс из диапазона Δm могут быть не выведены из рабочей области. Это означает, что при мультипольных отклонениях поля чётного порядка для $A_p > 0$ следует ожидать снижения разрешающей способности и некоторого увеличения чувствительности монополярных гиперболоидных масс-анализаторов ионов.

Масса m_c ионов с периодическими однополярными траекториями, рассчитываемая по формуле (4.8), является граничной для ионов с нарастающими и убывающими траекториями и определяет положение массовых пиков монополярных анализаторов на шкале масс. Как следует из (4.8) величина m_c зависит от координаты Z , поэтому наличие слабонелинейных составляющих будет приводить и к изменению положения массовых пиков на величину

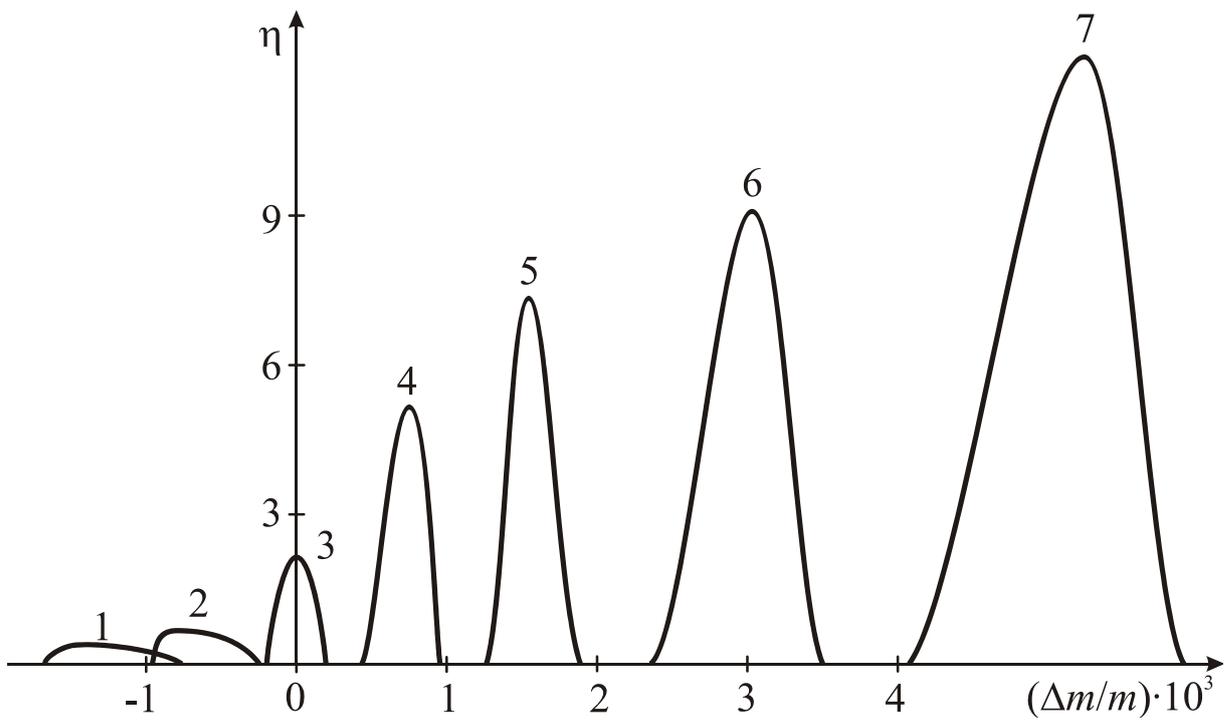
$$\Delta m_c = A_p (p-1) \left(\frac{z_{1max}}{z_{01}} \right)^{p-2} m_0, \quad (4.10)$$

где z_{1max} – максимальное значение координаты периодических траекторий ионов, m_0 – масса ионов с периодическими траекториями в линейном поле.

Величина и направление смещения пиков по шкале масс зависят от значений мультипольных коэффициентов A_p и их порядка. Добавление компонент с $p=2$ изменяет значение поля в $(1+A_2)$ раз и смещает массовые пики на величину $\Delta m_c = (1+A_2)m_0$. Зависимости смещения Δm_c от порядка мультипольных составляющих приведены на рисунке 4.7. При всех порядках мультипольных составляющих поля смещение массовых пиков зависит от максимальных значений параметра z_{1max} периодических траекторий.



а)



б)

Рисунок 4.6 - Массовые пики гиперболоидного конденсатора со слабонелинейными искажениями поля при $\lambda=0,3$, $n_c=35$, $z_1=0,875z_{01}$, $\Delta z=0,05z_{01}$:

а, б – $p=3, 4$; 1-7 – $A_p=-5 \cdot 10^{-4}$; $-2,5 \cdot 10^{-4}$; 0 ; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} ; $2 \cdot 10^{-3}$

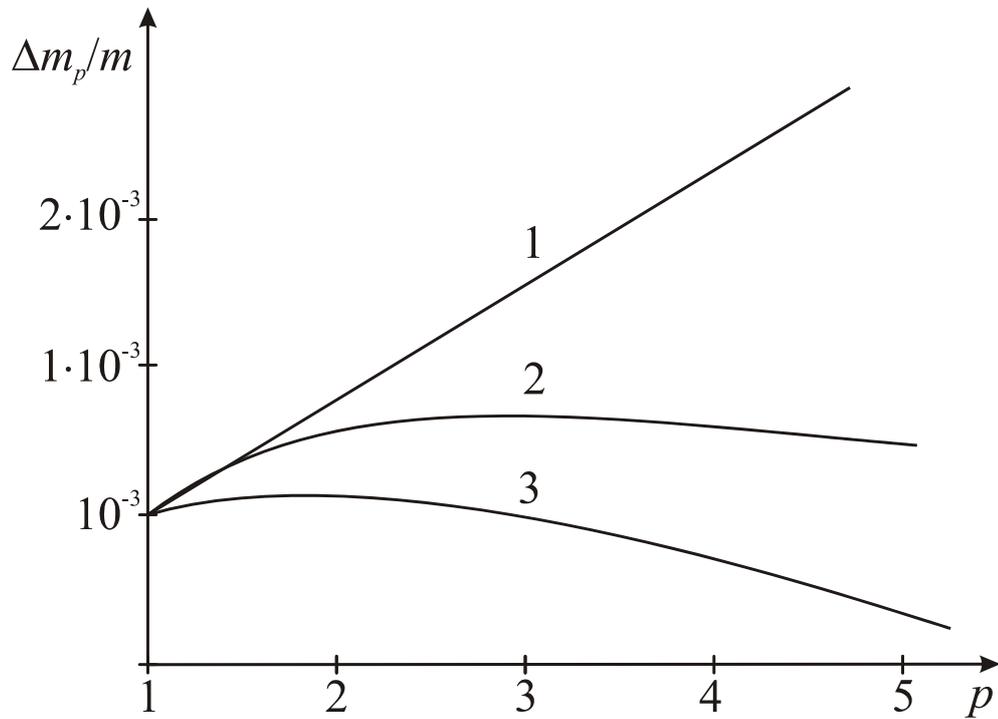


Рисунок 4.7 - Зависимости смещения массовых пиков от порядка мульти-
польных искажений, 1-3 – $z_1=1, 0,8, 0,6$, $A_p=10^{-3}$

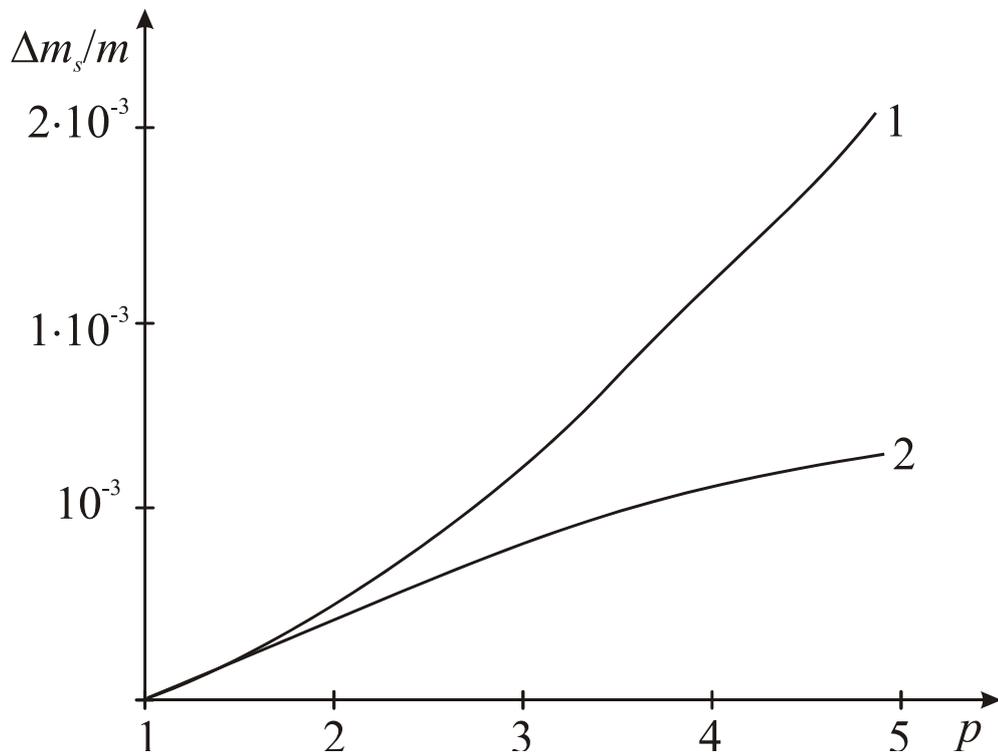


Рисунок 4.8 - Зависимости уширения массовых пиков монополярного ана-
лизатора со слабонелинейным полем из-за разброса начальных координат.

1-2 – $z_{1max}/z_{01}=1; 0,8$; $z_{1min}/z_{01}=0,8; 0,6$; $A_p=10^{-3}$

Из-за степенного характера выражения (4.2) наибольшее отклонение поля монополярных гиперболических электродов от линейного наблюдается вблизи торцевого электрода. При $z_{1max} \approx z_0$ величина смещения Δm_c оказывается пропорциональной порядку p мультипольных составляющих поля (кривая 1 на рисунке 4.7). При малых z_{1max} периодические колебания ионов смещающиеся в область с малым уровнем отклонений поля от линейного и, соответственно, сдвиг массовых пиков Δm_c уменьшается, особенно при мультипольных отклонениях более высокого порядка.

С помощью выражения (4.10) можно оценить влияние начальных координат ионов Δz на разрешающую способность монополярных гиперболических анализаторов со слабонелинейными составляющими поля. Диапазон максимальных значений z_{1max} траекторий стабильных ионов при фазовом вводе определяется разбросом начальных координат $z_{0min} - z_{0max}$.

При подстановке в (4.10) значений z_{0min} и z_{0max} получим выражение для оценки интервала Δm_c , в котором будут находиться центры массовых пиков при различных значениях начальных координат ионов

$$\Delta m_c = A_p (p-1) \frac{z_{0max}^{p-2} - z_{0min}^{p-2}}{z_{01}^{p-2}} m_0. \quad (4.11)$$

Согласно (4.11) разброс начальных координат ионов соответствует расширению массовых пиков на величину Δm_c . Результаты расчетов по формуле (4.11) показаны на рисунке 4.8. Наибольшее расширение массовых пиков из-за нелинейных искажений поля происходит для ионов, периодические колебания которых приближаются к торцевому электроду.

Оценки точности аналитических расчетов по формулам (4.10) и (4.11), а так же интегральных показателей монополярных гиперболических масс-анализаторов ионов – разрешающей способности и относительной чувствительности, получены при обработке результатов компьютерного моделирования траекторий 5000 ионов с равномерно распределенными в диапазоне Δz начальными координатами, тепловыми начальными скоро-

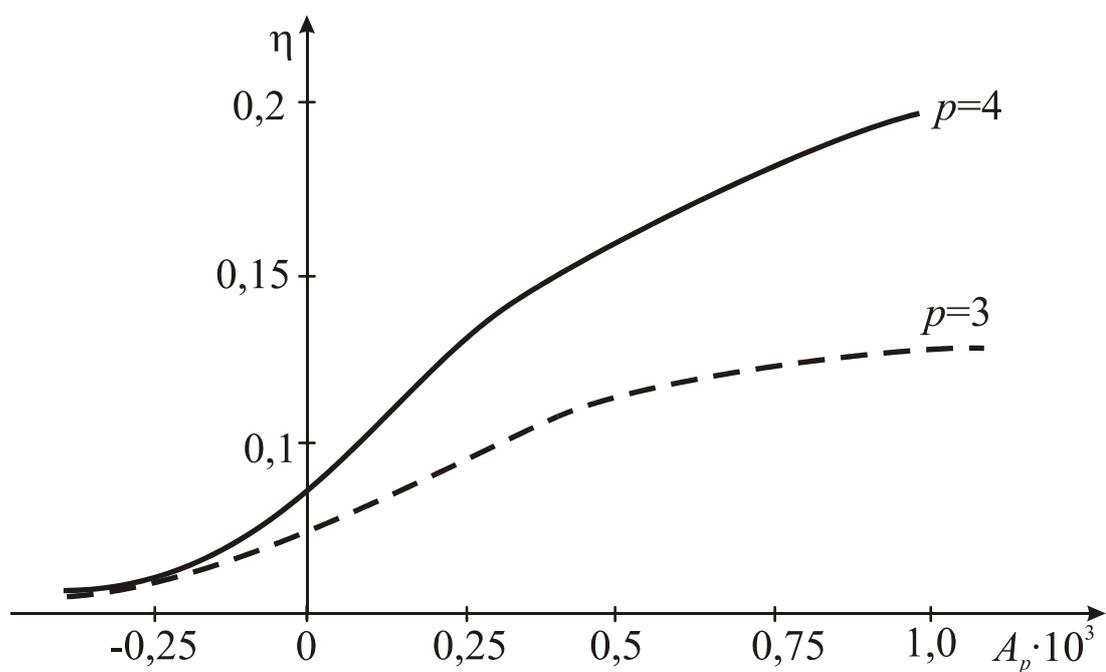
стями при движении заряженных частиц в ВЧ полях со слабонелинейными отклонениями.

Значения смещений массовых пиков Δm_c , рассчитанная по формуле (4.10) отличается от значений, полученных по результатам численного моделирования не более чем на 8%. Компьютерное моделирование даёт более точные, так как в этом случае учитывается разброс начальных координат ионов $\Delta z = 0,05z_{01}$. Как и аналитическое выражение (4.10) моделирование показывает, что направление смещения пиков по шкале масс зависит от знака мультипольных составляющих поля.

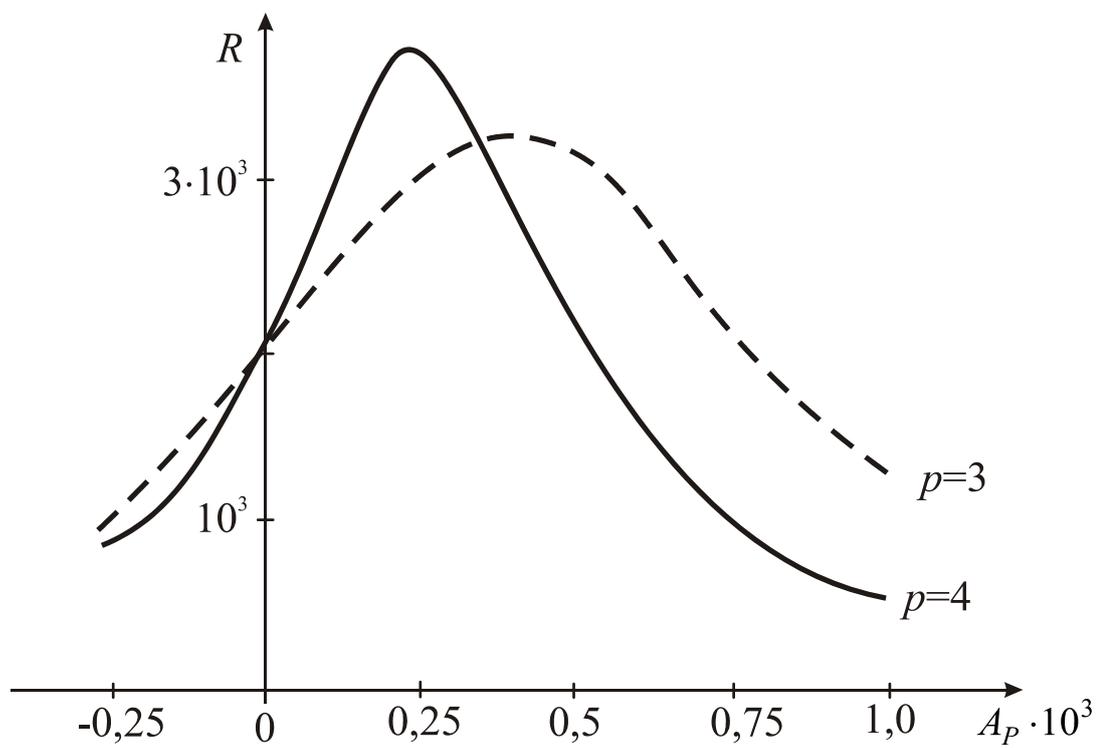
Моделирование показывает, что слабонелинейные составляющие поля монополярных анализаторов оказывают влияние на интенсивность массовых пиков. По результатам моделирования на рисунке 4.9, а построены зависимости относительной интенсивности массовых пиков от уровня и знака слабонелинейных отклонений поля. Противоположный характер влияния на интенсивность массовых пиков мультипольных составляющих разного знака объясняется различным ходом зависимости (4.8) при отрицательных и положительных значениях коэффициента A_p . При $A_p < 0$ в силу убывающего характера функции $m_c(z)$ ограниченные для $z < z_1$ траектории ионов с массами $m \leq m_0$ в области значений $z > z_1$, где выполняется $m > m_c(z)$, становятся нестабильными (рисунок 4.3, а, б). В этом случае часть ионов анализируемой массы выводятся из анализатора и интенсивность массовых пиков падает. При изменении знака мультипольного коэффициента на положительный $A_p > 0$ характер функции $m_c(z)$ становится нарастающим. Траектории ионов тяжелых масс при $m = m_0$ становятся стабильными. В результате интенсивность массовых пиков возрастает. Для $A_p > 0$ и $A_p < 0$ масса ионов с периодическими траекториями по отношению к линейному полю изменяется, что проявляется в смещении массовых пиков. Количественно изменения интенсивности массовых пиков определяется модулем мультипольных коэффициентов A_p и их порядком p . Как видно из рисунка 4.9, с увеличением порядка нелинейности интенсивность массовых пиковых

монополярных анализаторов изменяется в большей степени.

Слабонелинейное поле так же изменяет ширину массовых пиков. Величина расширения пиков Δm_c оценивается выражением (4.11). Влияние мультипольных составляющих поля на разрешающую способность монополярных гиперболоидных масс-анализаторов оценивалось так же по результатам компьютерного моделирования. Результаты представлены на рисунке 4.9, б. Зависимости разрешающей способности от уровня мультипольных составляющих имеют экстремальный характер с максимумами, соответствующие и значениям мультипольных коэффициентов $A_3=0,65 \cdot 10^{-3}$ и $A_4=0,3 \cdot 10^{-3}$. Значения разрешения в этих точках оказываются выше, чем у масс-анализатора с линейным полем. Это означает, что мультипольные отклонения малого уровня могут несколько улучшать разрешающую способность монополярных гиперболоидных анализаторов. Объясняется это тем, что при указанных уровнях мультипольных составляющих уширение массовых пиков Δm_c из-за разброса начальных координат ионов не превышает величины $0,25 \cdot 10^{-3} m_0$ и существенно не снижает разрешения. В то же время слабонелинейное поле ускоряет вывод из анализатора легких ионов с координатами z_1 , близкими к z_{01} . В результате происходит некоторое улучшение формы массовых пиков и повышение разрешающей способности масс-анализатора. Когда мультипольные коэффициенты превышают величину $A_p > 0,5 \cdot 10^{-3}$ роль составляющих Δm_c в общей ширине массовых пиков становится заметной, поэтому дальнейший рост нелинейных отклонений поля вызывает быстрое ухудшение разрешающей способности. Как видно из рисунка 4.6 мультипольные составляющие поля отрицательного знака даже небольшого уровня $|A_p| < 0,5 \cdot 10^{-3}$ из-за рассмотренных ранее эффектов разрушают механизм удержания в рабочей области ионов анализируемой массы, поэтому разрешение и чувствительность значительно снижаются. Поэтому при конструировании монополярных гиперболоидных масс-анализаторов их геометрия должна определяться таким образом, чтобы мультипольные составляющие поля имели положительный знак.



а)



б)

Рисунок 4.9 - Зависимости интенсивности массовых пиков (а) и разрешающей способности (б) от уровня импульсных составляющих

4.3 Разделение ионов по массам в гиперболоидном анализаторе типа монополярной ионной ловушки

Рассмотренная в главе 3 гиперболоидная электродная система, образованная из трёхмерной ионной ловушки при её ограничении плоскостью $z=0$, является масс-анализатором с нелинейным полем. Из-за отверстия в кольцевом электроде в рабочей области с координатами $z \leq d/2$, где d - диаметр отверстия, распределение потенциала существенно отличается от квадратичного. Так как в этой области компоненты E_r , E_z идеального линейного поля малы, а отклонения от линейного реального поля значительные, траектории ионов здесь по сравнению с ионной ловушкой существенно изменяются. Компьютерное моделирование показало, что при $d \leq 0,4z_{01}$ относительное распределение потенциала в области $z > d/2$, $r < d/2$ отклонение потенциала от идеального не превышает $\delta_\varphi < 2 \cdot 10^{-4}$, и поле здесь можно считать слабонелинейным. В этой области анализатора осуществим режим одномерного монополярного разделения ионов по массам с разрешающей способностью $R > 10^3$. В окрестностях отверстия при $z > d/2$ погрешность распределения потенциала превышает величину $\delta_\varphi > 2 \cdot 10^{-2}$, поле становится сильнонелинейным и траектории ионов здесь претерпевают значительные изменения по сравнению с обычной ионной ловушкой. Так как область точного и нелинейного полей плавно переходит друг в друга, возможны режимы колебаний, при которых ионы могут периодически или непериодически перемещаться из одной области анализатора в другую. Возможен так же ускоренный вывод из анализатора через отверстие ионов лёгких масс. Регулированием потенциала на корректирующем электроде распределение поля в нелинейной области можно изменять в широких пределах и реализовать различные режимы масс-удержания и разделения ионов.

В главе 3 по результатам компьютерного моделирования построены зависимости отклонения потенциала от квадратичного в окрестностях от-

версия в кольцевом электроде МИЛ для различных значений напряжения на корректирующем электроде (рисунок 3.23). Эти зависимости в области $0 \leq z < r_{01}$ для случая $\varphi_y = \varphi_{\text{кол}}$ с точностью, достаточной для решения задач ввода-вывода ионов, можно аппроксимировать полиномом 6-й степени

$$\frac{\Delta\varphi(z, r)}{\varphi_0} = \frac{A'_6}{z_{01}^6} \left((z-a)^6 - \frac{15}{2}(z-a)^4 r^2 + \frac{45}{8}(z-a)^2 r^4 - \frac{5}{16} r^6 \right), \quad (4.12)$$

где параметр a – зависит от размера r_{01} отверстия в кольцевом электроде, а значение и знак мультипольного коэффициента A'_6 , как следует из рисунка 3.24, зависит так же от потенциала φ_y . Особенности режимов разделения ионов по массам в МИЛ обусловлены поведением траекторий ионов легких масс $m < m_0$, так как они в процессе масс-анализа смещаются из области точного поля $z > r_{01}$ в область сильнонелинейного поля $z < r_{01}$, где характер их колебаний изменяется. Для оценки этих изменений достаточно рассмотреть движение ионов в сильнонелинейном поле вблизи оси z , полагая $r=0$. Для этого случая по результатам моделирования построены одномерные функции отклонения потенциала $\Delta\varphi(z)$ в области сильнонелинейного поля (рисунок 4.10). Более полное и точное представление о свойствах МИЛ дает компьютерное моделирование траекторий движения ионов и построение массовых пиков анализатора с учетом распределения потенциала во всей области сильнонелинейного поля.

Характер траекторий движения ионов легких масс с $m < m_0$ в области сильнонелинейного поля зависит от соотношения между массами m и m_c . С учетом (4.12) для параметра m_c получаем

$$m_c(z) = m_0 \left(1 + 3A'_6 \left(\frac{z - z_a}{z_{01}} \right)^4 \right). \quad (4.13)$$

Зависимости $m_c(z)$ при разных A'_6 , показаны на рисунке 4.11, а соответствующие им траектории ионов легких масс $m < m_0$ на рисунке 4.12. При $A'_6 < 0$ зависимость $m_c(z)$ в области малых координат z имеет нарастающий характер. В процессе масс-анализа начальный диапазон координат $z_1 - z_2$

колебаний легких ионов со временем сужается и смещается к точке с координатой $z=z_c$, соответствующей равенству $m=m_c(z)$. При $z<z_c$ справедливо $m>m_c(z)$ и ионы из стабильной области перемещаются в область неустойчивости. Колебания нарастают и снова перемещаются в область точного поля (рисунок 4.12, б). Возникают устойчивые однополярные колебания с периодической огибающей. Ионы с подобными траекториями в процессе масс-анализа удерживаются в анализаторе, поэтому массовые пики расширяются и разрешающая способность МИЛ снижается. Диапазон удерживаемых масс определяются по приближенной формуле

$$\Delta m \cong m_0 - m_c(0).$$

Используя выражение (4.13) получим

$$\Delta m = A'_6 (z_a/z_{01})^4 \cdot m_0. \quad (4.14)$$

Из (4.14) следует, что разрешающая способность МИЛ при отрицательных значениях коэффициента $A'_6 < 0$ снижается с увеличением уровня нелинейности поля. Нелинейные искажения можно минимизировать с помощью потенциала ϕ_k корректирующего электрода.

При $\phi_y > 0$, когда потенциал корректирующего электрода существенно отличается от потенциала кольцевого электрода ϕ_k , распределение потенциала в области $0 \leq z \leq r_{01}$ становится более сложным и аппроксимирующая функция $\Delta\phi(z, r)$ вида (4.12) дает значительную погрешность. Результаты моделирования и расчетов показывают, что при увеличении ϕ_y область значений $m > m_c(z)$ расширяется в сторону малых координат z , что способствует ускоренному выводу из анализатора в процессе сортировки ионов легких масс и улучшению селективных свойств МИЛ.

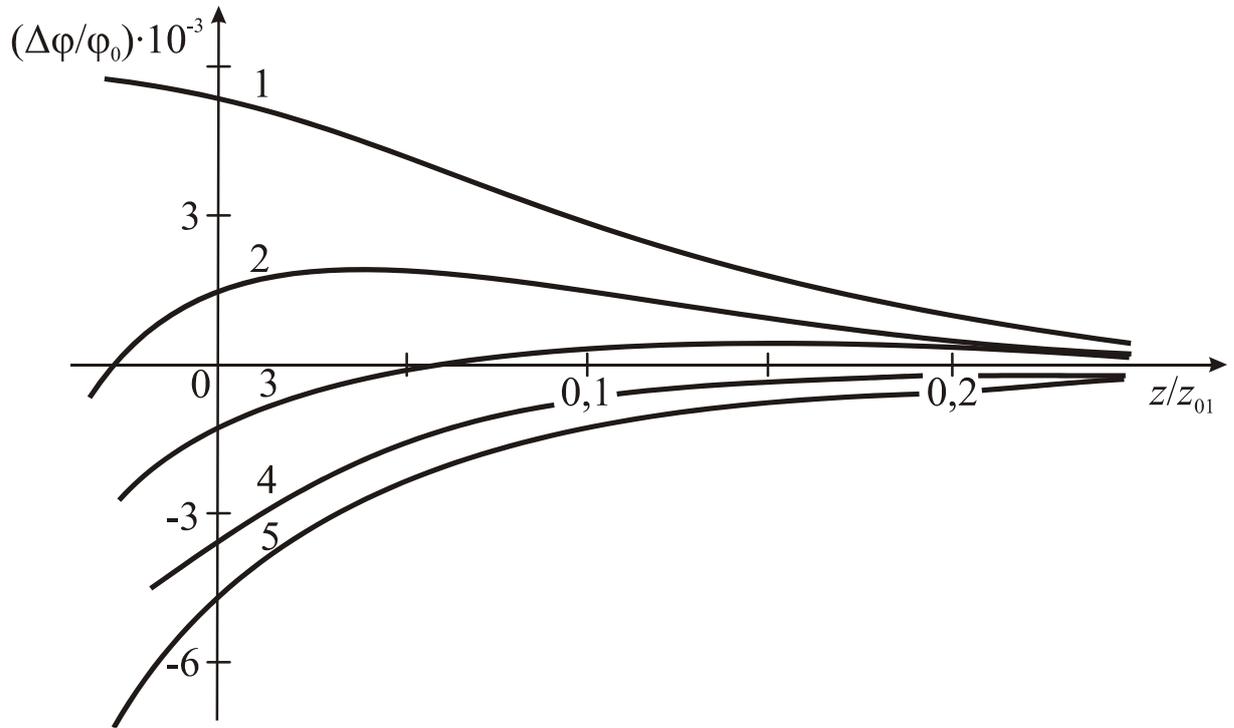


Рисунок 4.10 - Зависимости отклонения распределения потенциала от квадратичного в области сильнонелинейного поля монополярной ловушки

1-5 – $\phi_k/\phi_0=0,035; 0,0176; 0,009; 0; -0,0176$

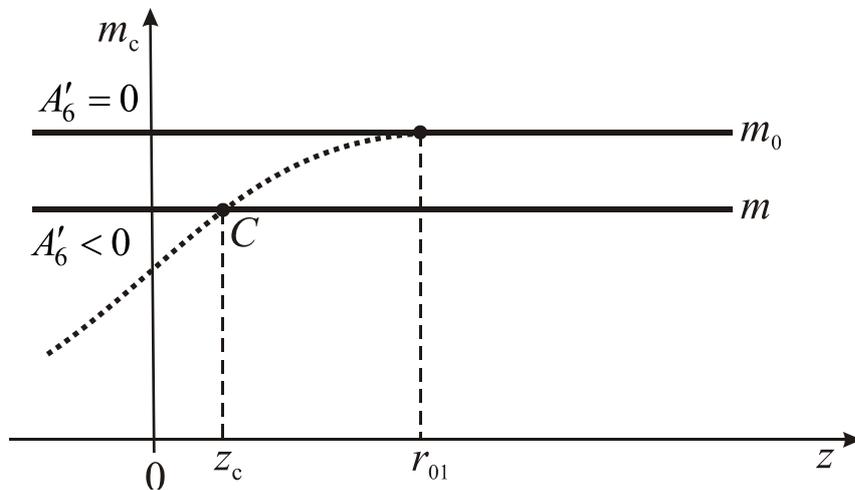


Рисунок 4.11 - Зависимости параметра m_c от координаты z ионов в области сильнонелинейного поля при $\phi_k \leq 0$, $A'_6 < 0$

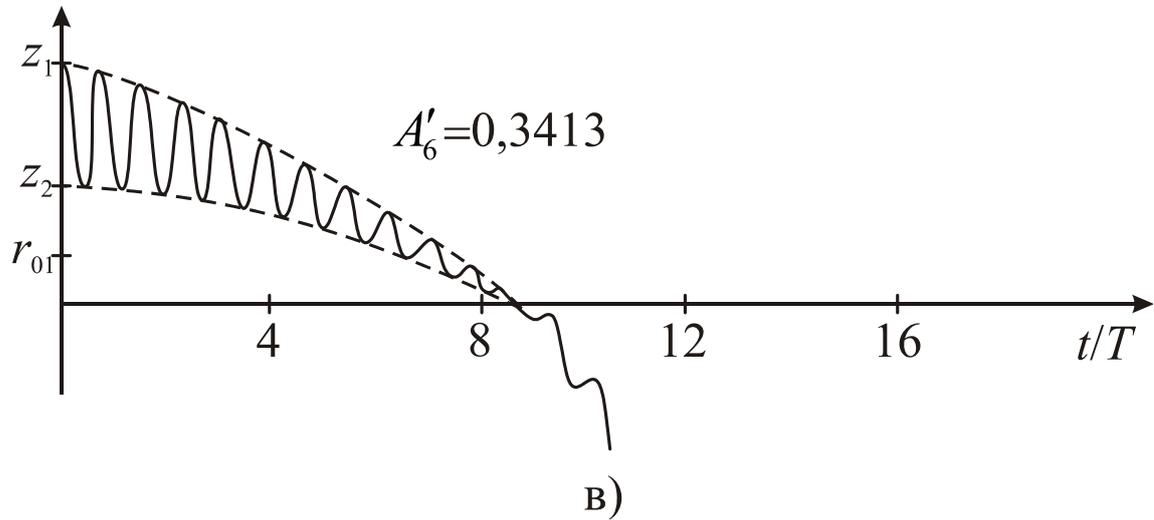
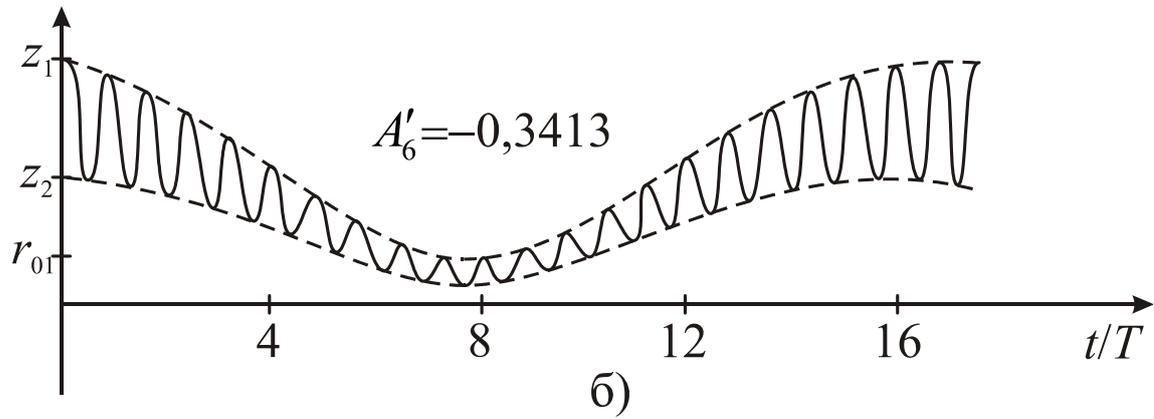
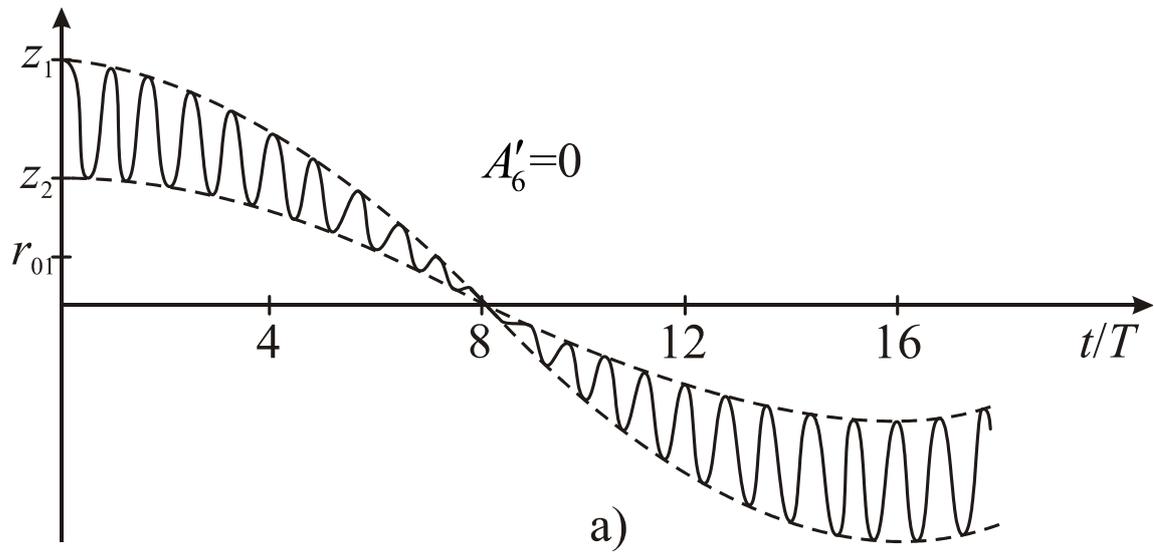


Рисунок 4.12 - Траектории ионов с $m=0,99m_0$, при $\lambda=0,33$:

а) в идеальном линейном поле; б, в) в поле с нелинейным искажениями при

$$A'_6 = \pm 0,3413, z_a = 0,54z_{01}$$

4.4 Монополярная ионная ловушка с внешним вводом ионов

В масс-спектрометрах с ионной ловушкой образование ионов как правило происходит в рабочем объеме анализатора под действием ионизирующих электронов. В процессе ионизации в результате электронной бомбардировки на рабочих поверхностях гиперболоидных электродов образуются диэлектрические пленки, на которых накапливаются электрические заряды. Заметное искажение потенциального рельефа полеобразующих электродов приводит к деградации параметров масс – анализаторов уже в первые часы работы приборов. Избежать или ослабить процесс образования пленок удастся при выносе области ионизации за пределы рабочего объема анализатора. Эта задача решается с помощью режима внешнего ввода ионов. Из-за конструктивных особенностей в масс – спектрометре с классической ионной ловушкой при внешнем вводе ионов не удастся получить приемлемую чувствительность прибора [98]. Для осуществления режима внешнего ввода ионов лучше приспособлена монополярная ионная ловушка, имеющая в одном из электродов отверстие относительно большого диаметра, через которое можно эффективно вводить ионы в анализатор [49].

Внешний ввод ионов предполагает расположение источника ионов за пределами рабочего объема анализатора. При образовании ионов электронным ударом наиболее рациональная схема ввода ионов в анализатор изображена на рисунке 4.13. Так как разделение ионов по массам в трехмерном гиперболоидном монополярном анализаторе требует согласования начальных параметров z_n и v_n ионов с фазой ВЧ поля, используется фазовый ввод ионов. Фазовый ввод реализуется при импульсном питании анализатора. Цикл масс-анализатора в МИЛ с внешним вводом ионов показан на (рисунке 4.14). Он состоит из ионизации t_n , ускорения t_y , ввода t_b , масс-разделения t_c и вывода ионов t_p . Согласование процессов при фазовом вводе осуществляется устройством управления.

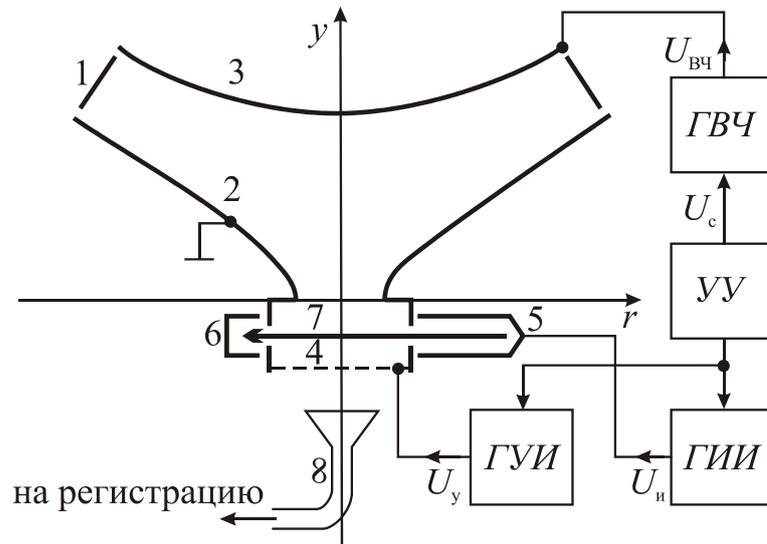


Рисунок 4.13 - Схема внешнего ввода ионов в монополярную ионную ловушку: 1-4 – торцевой, кольцевой, экранирующий и корректирующий электроды, 5-6 – источник и коллектор электродов, 7 – ленточный поток электронов, 8 – вторичный электронный умножитель, ГВЧ – генератор ВЧ импульсов, УУ – устройство управления, ГИИ – генератор импульсов ионизации, ГУИ – генератор ускоряющих импульсов

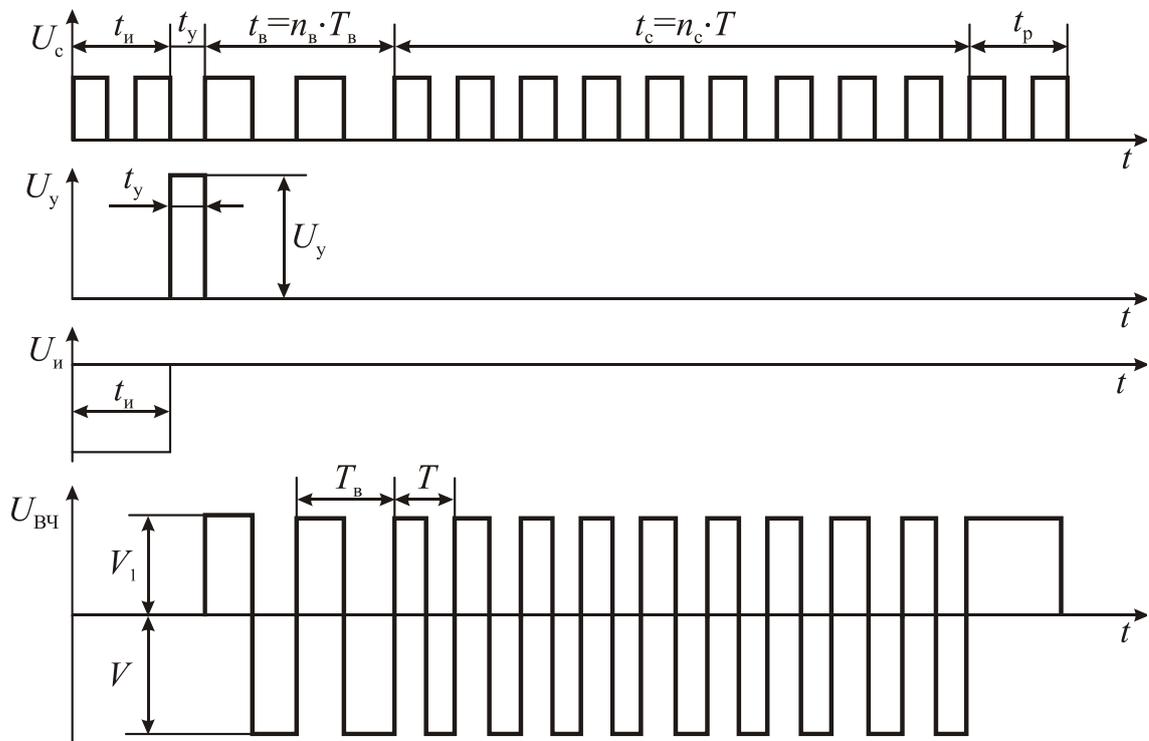


Рисунок 4.14 - Временные диаграммы напряжений монополярной ловушки в режиме внешнего ввода ионов

Анализ ионов по массам в монополярной ионной ловушке начинается с образования ионов. В течении интервала $t_{и}$ под действием импульса отрицательной полярности $U_{и}$ источник 5 формирует ленточный поток электронов с энергией 50...100 эВ, который проходит через область ионизации, прилегающую к отверстию в кольцевом электроде и затем попадет на коллектор электронов 6. В течении $t_{и}$ на электродах 1-4 анализатора напряжения равны нулю, поэтому образование ионов происходит в бесполовом пространстве с начальными скоростями равными тепловым. Под действием импульса положительной полярности на корректирующем электроде ионы ускоряются и за время t_y приобретают скорости v_B в направлении торцевого электрода. Параметры ускоряющего импульса U_y и t_y , а так же начальные координаты ионов выбираются таким образом, чтобы к концу интервала t_y координаты z_B ионов анализируемой массы m_0 были близки к нулю. На интервале t_B к торцевому электроду прикладывается ВЧ напряжение импульсной формы с периодом T_B . Ионы с начальными координатами $z_B \approx 0$ и скоростями $v_B > 0$ попадают в рабочее поле анализатора. Параметры T_B , ξ_B , n_B ВЧ напряжения во время ввода согласуются с параметром T и ξ ВЧ поля на интервале t_c масс-анализа. В этом случае траектории анализируемых ионов с массой m_0 по оси Z будут периодическими или близкими к периодическим. Цикл завершается установкой на торцевом электроде потенциала V_1 , под действием которого ионы в течение интервала t_p выводятся из анализатора на регистрацию.

Основная задача при осуществлении внешнего ввода ионов в МИЛ заключается в определении оптимальных параметров ввода T_B , ξ_B , v_B , n_B и согласовании их с параметрами ВЧ поля T и ξ . В первом приближении, без учета нелинейности поля, задача решается аналитическим путем. Более точные результаты получены при компьютерном моделировании процесса ввода ионов в МИЛ. В зависимости от длительности интервала t_B могут быть различные режимы ввода ионов: быстрый ввод ионов при $t_B < T$; медленный ввод t_B , когда время ввода равно нескольким периодам T_B .

Временные диаграммы для быстрого ввода ионов при фазах ξ_{01} , ξ_{02} показаны на рисунке 4.14. Ионы под действием ускоряющего импульса приобретают скорость $v_b > 0$ и пересекают плоскость $z=0$ в момент t_1 подачи ВЧ напряжения на торцевой электрод. На интервале t_b ионы тормозятся и к моменту t_2 их скорость $v_z(t_2)=0$, а координата z при фазах ввода $\xi_{01}=0$ и $\xi_{02}=\pi/2$, соответственно, равна z_2 или z_1 . В этом случае уравнения движения ионов на интервале ввода t_b имеют вид [52]

$$\begin{aligned} z(t) &= z_H \cdot \cos \Omega_1 t + \frac{v_B}{\Omega_1} \cdot \sin \Omega_1 t, \\ \dot{z}(t) &= -z_H \cdot \Omega_1 \sin \Omega_1 t + v_B \cdot \cos \Omega_1 t, \end{aligned} \quad (4.15)$$

где $\Omega_1 = \sqrt{2V_1 e / z_{01}^2 m}$. Из условий периодичности траекторий ионов анализируемой массы m_0 на интервале t_c при начальной фазе $\xi_{02}=\pi/2$ следует

$$\begin{aligned} z_1 &= z_H \cdot \cos \Omega_1 t_b + \frac{v_B}{\Omega_1} \cdot \sin \Omega_1 t_b, \\ 0 &= -z_H \cdot \Omega_1 \sin \Omega_1 t_b + v_B \cdot \cos \Omega_1 t_b. \end{aligned}$$

Для малых начальных координат ввода $z_H \approx 0$ получаем выражения для параметров ввода ионов

$$v_B = z_1 \Omega_1, \quad T_B = \pi / 2 \Omega_1.$$

Для фазы $\xi_{02}=\pi/2$ скорость ввода $v_B = z_2 \sqrt{\alpha} \cdot \Omega$ оказывается в c_m раз ниже, чем для фазы ξ_{01} . Влияние тепловых скоростей ионов на процесс разделения ионов по массам в МИЛ снижается при увеличении скорости ввода v_B , поэтому предпочтительнее осуществлять внешний ввод ионов в фазу $\xi_{01}=0$. Скорость ввода можно так же повысить увеличением амплитуды ВЧ напряжения, так как

$$v_B = \frac{z_1}{z_{01}} \sqrt{\frac{2eV_1}{m}}. \quad (4.16)$$

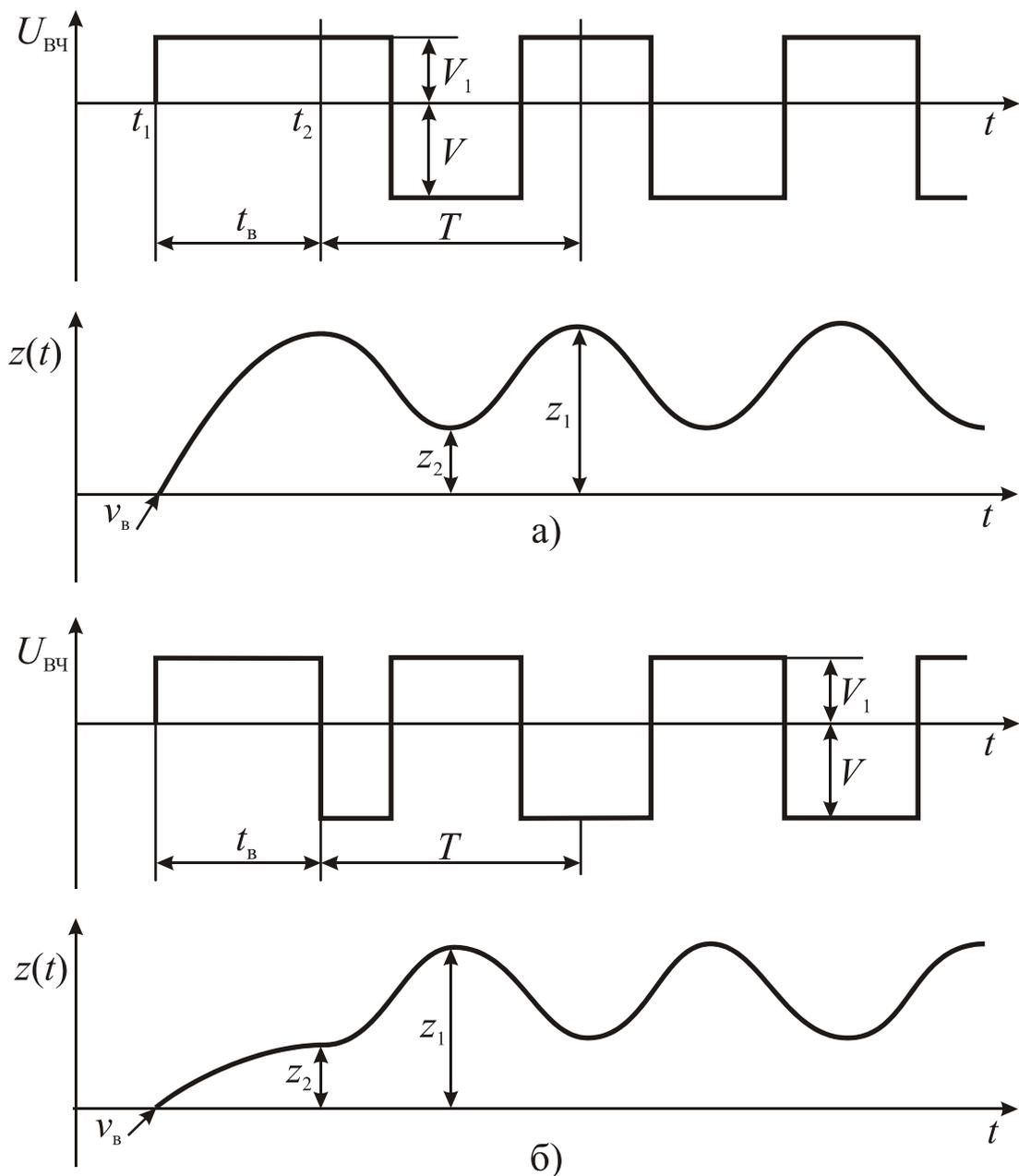


Рисунок 4.15 - Временные диаграммы и траектории движения ионов при быстром вводе ионов в МИЛ а, б – $\xi=0$; $\pi/2$

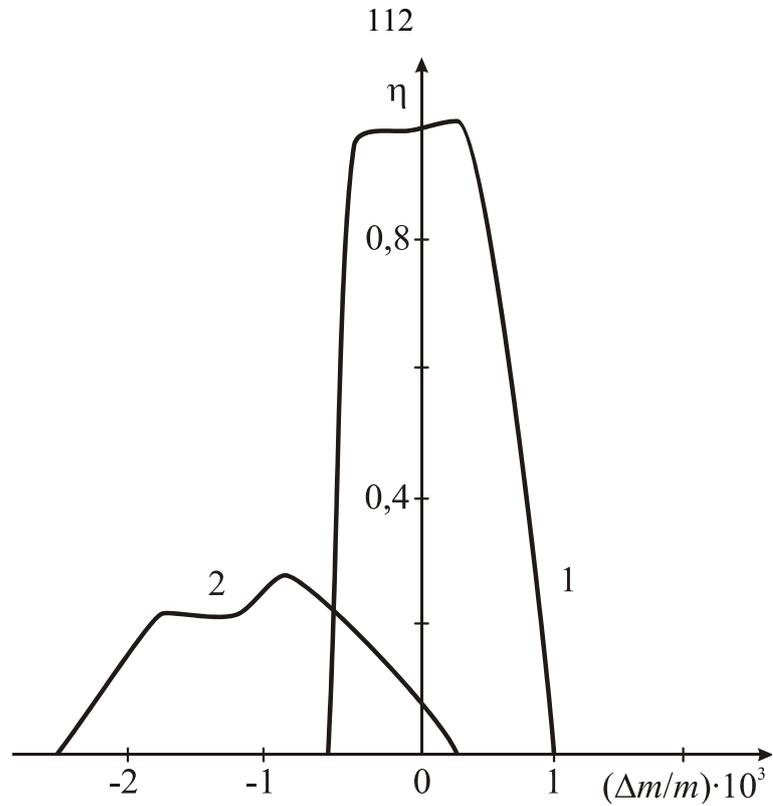


Рисунок 4.16 - Массовые пики МИЛ с быстрым вводом ионов. Параметры сортировки а, б – $\lambda=0,3; V=50 \text{ В}; n_c=21; \xi=0; a_B=0,3; r=\pm 0,2z_{01}$.
 1 – $z_0=0$; 2 – $z_0/z_{01}=-0,025 \dots 0$

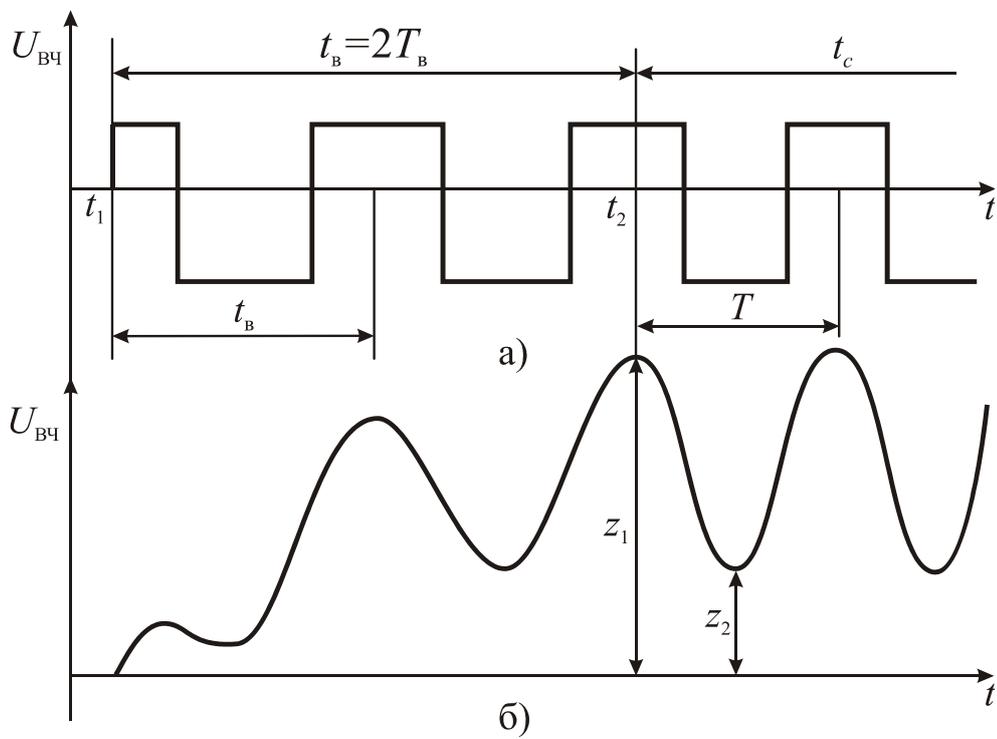


Рисунок 4.17 – Временные диаграммы при фазовом вводе ионов в МИЛ в течении двух периодов ВЧ поля

Скорость ввода ионов пропорциональна $1/\sqrt{m}$, поэтому ускорение должно происходить в режиме постоянств энергий W_y для всех ионов массового диапазона

$$W_y = \frac{z_1^2}{z_{01}^2} eV_1. \quad (4.17)$$

Режим ввода реализуется при амплитуде ускоряющего импульса $U_y=V_1$, а его длительность t_y должна быть не менее времени достижения ионами анализируемой массы границы $z=0$ рабочей области анализатора.

Результаты компьютерного моделирования массовых пиков МИЛ при быстром вводе ионов приведены на рисунке 4.16. При моделировании введено нормированное значение скорости $a=v/z_{01}\Omega$, распределение тепловых скоростей v_T частиц принималось гауссовским. В отсутствие разброса ионов по начальным координатам $\Delta z=0$ форма массового пика МИЛ с внешним вводом ионов близка к прямоугольной, а относительная чувствительность анализатора стремится к 1. При быстром вводе, как это видно из рисунка 4.15, масс-селективные свойства монополярного анализатора в сильной степени зависят от разброса начальных координат z ионов, что объясняется действием сильнонелинейного поля.

При увеличении длительности интервала ввода ионов влияние этих факторов снижается. В процессе моделирования исследовались свойства МИЛ при различных значениях времени ввода $t_b=n_b T_b$. Диаграмма ВЧ напряжений и траектория ионов по координате z при вводе ионов в течении двух периодов ВЧ напряжения приведены на рисунке 4.17. Длительность периодов ВЧ поля на интервале ввода и масс-анализа выбираются из условия $T_b > T$ так, чтобы траектории ионов анализируемой массы m_0 с начальными параметрами $z_n=0$, $v_b > 0$ имели на интервале t_b нарастающий, а на интервале t_c периодический характер. Условия захвата для данного случая записываются в виде

$$v(t_b) = 0, \quad z(t_b) = z_1.$$

Используя решение системы уравнений [36] запишем выражение для огибающей максимумов траекторий на интервале ввода ионов

$$Z(n) = z_n \cdot \cos \omega_1 n + \frac{\Psi_{14}}{\omega_1} v_B \cdot \sin \omega_1 n, \quad (4.18)$$

где параметр $\omega_1 = \sqrt{\gamma \Theta \Delta m / m_0}$, $\Delta m = m_{0B} - m_0$, m_{0B} и m_0 массы ионов с периодическими траекториями на интервалах ввода и сортировки, коэффициенты Ψ_{14} , γ и Θ определены в главе 2. Используя условие захвата ионов $z(n_B) = 0$ для отношения T_B/T периодов ВЧ поля при вводе и масс-анализе получим

$$T_B/T = 1 + \frac{\pi}{4\gamma\Theta n_B^2}. \quad (4.19)$$

Результаты моделирования и расчетов по формуле (4.19) при $\lambda = 0,3$ и различных значениях числа периодов ввода приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

	n_B	1	2	3	4	5
Расчет	T_B/T	1,41	1,12	1,054	1,03	1,02
Моделирование	T_B/T	1,25	1,085	1,042	1,024	1,015

Некоторое расхождение между результатами расчета и моделирования объясняется тем, что формула (4,24) получена для случая идеального линейного поля, а при компьютерном моделировании учитывалась нелинейность поля вблизи отверстий в кольцевом электроде.

Более полные представления о селективных свойствах МИЛ с внешним вводом ионов дают аппаратные функции, построенные на основе компьютерного моделирования траекторий ионов с учетом реальных распределений начальных координат и скоростей ионов, а так же с учетом нелинейности поля масс-анализатора. Рассмотрим подробнее свойства МИЛ при вводе ионов в течении одного периода ВЧ, а затем исследуем изменение этих свойств при увеличении числа периодов ввода n_B .

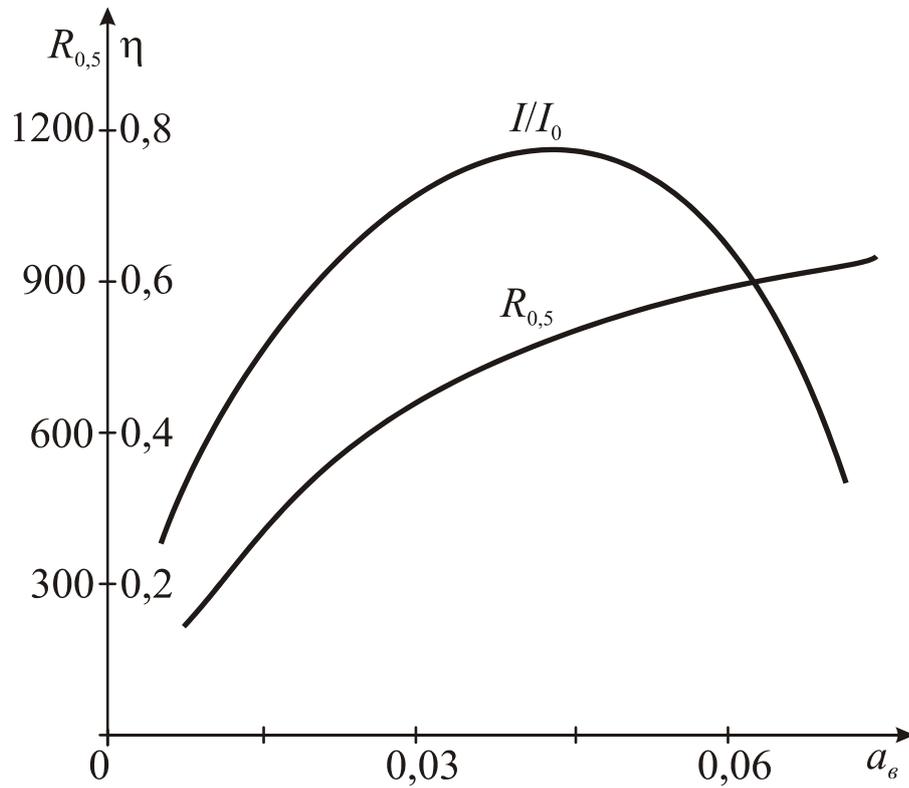


Рисунок 4.18 - Зависимости чувствительности и разрешающей способности МИЛ с внешним вводом от скорости ввода ионов при $\lambda=0,2$, $n_B=2$, $V=500$ В

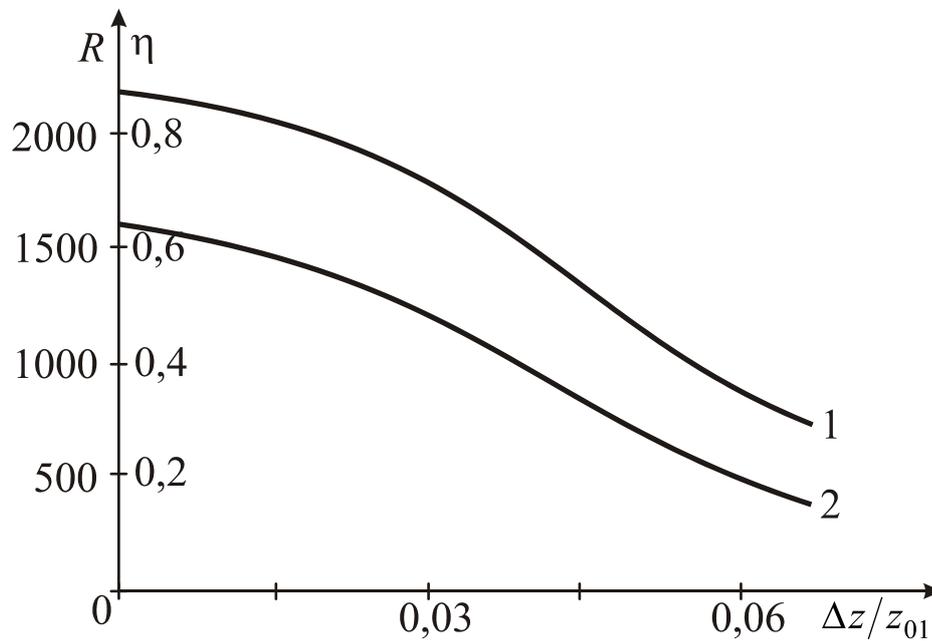


Рисунок 4.19 - Зависимости относительной чувствительности 1 и разрешающей способности 2 от разброса начальных координат ионов в МИЛ с параметрами $n_B=1$, $n_C=31$, $a_B=0,07$, $\lambda=0,3$, $V=500$

Наиболее важными параметрами при осуществлении разделения ионов по массам в МИЛ с внешним вводом ионов являются скорость ввода a_v , разброс ионов по начальным координатам Δz , амплитуда ВЧ напряжения V_1 , число периодов масс-анализа n_c . Результаты моделирования при изменении указанных параметров МИЛ представлены на рисунках 4.18-4.22.

Кривая относительной чувствительности при разных скоростях ввода ионов (рисунок 4.18) имеет максимум при $a_v = a_{v \text{ opt}}$. Оптимальное значение скорости ввода определим из (4.16) при $z_H = 0$, $n_B = 1$

$$a_{v \text{ opt}} = \frac{\pi}{2\psi_{14}\Omega} \cdot \frac{z_1}{z_{01}}. \quad (4.20)$$

При фиксированных параметрах z_{01} , ψ_{14} и Ω скорость ввода $a_{v \text{ opt}}$ соответствует значению координаты z_1 , при которой периодические траектории ионов анализируемой массы m_0 оптимальным образом вписываются в область точного поля МИЛ. При малых значениях a_v траектории ионов смещаются в область сильнонелинейного поля, а при больших a_v ограничиваются торцевым электродом. В обоих случаях часть ионов анализируемой массы не удерживается в рабочем объеме МИЛ и чувствительности анализатора падает.

Важные свойства МИЛ с внешним вводом ионов обнаруживаются при изменении амплитуды ВЧ питающего напряжения. На рисунке 4.20 приведены массовые пики МИЛ при различных значениях параметра V . По результатам моделирования и эксперимента на рисунке 4.21 построены зависимости относительной чувствительности масс-анализатора от амплитуды ВЧ напряжения. Приведенные результаты показывают, что форма массовых пиков в широком диапазоне значений питающего напряжения остается практически постоянной. Интенсивность пиков растет с увеличением V до определенных пороговых значений $V_{\text{пор}}$ амплитуды ВЧ напряжения, а при $V > V_{\text{пор}}$ изменяется несущественно. Пороговый характер кривой чувствительности является полезным свойством МИЛ с внешним вводом ионов, так как позволяет при ограниченных амплитудах ВЧ питающего

напряжения достигать предельных для данного режима масс-разделения ионов значений чувствительности. Как и у других масс-анализаторов с линейными ВЧ полями аналитические параметры МИЛ с внешним вводом ионов зависят от времени анализа n_c . Эффективность МИЛ с внешним вводом ионов в первом приближении оценивается функцией

$$\nabla = \eta R \approx p_0 n_c, \quad (4.21)$$

где коэффициент p_0 зависит от параметров λ и V . Однако выражение (4.21) справедливо при малых разбросах начальных координат ионов $\Delta z/z_{01} \ll 1$. На рисунке 4.19 построены зависимости относительной чувствительности и разрешающей способности МИЛ с внешним вводом ионов от параметра Δz . При ионизации электронным ударом в течении короткого интервала $t_{и} < \Delta z/v_T$ разброс ионов по координате z определяется в основном толщиной d ленточного потока электронов. Поэтому для получения требуемого разброса начальных координат ионов Δz толщина ионизирующего потока электронов в области ионизации не должна превышать величины $d \leq 1$ мм.

Влияние разброса Δz на свойства МИЛ снижается с увеличением длительности ввода $t_{в}$. Рассмотрим режим ввода при длительности $t_{в} = n_{в} T_{в}$, $n_{в} > 1$. Из (4.18) при условии $Z(n_{в}) = z_1$ для скорости ввода имеем

$$v_{в} = \frac{\pi z_1}{2\psi_{14} n_{в}}. \quad (4.22)$$

При увеличении $n_{в}$ скорость ввода уменьшается, что не желательно из-за возрастания влияния тепловых скоростей на эффективность захвата ионов. Однако это влияние не существенно по сравнению с влиянием разброса начальных координат ионов.

Моделирование процессов разделения ионов по массам в МИЛ с внешним вводом ионов показало, что зависимости чувствительности анализатора от амплитуды ВЧ напряжения имеют пороговый характер при всех значениях $n_{в} < 5$. На рисунке 4.20 приведены зависимости порогового напряжения $V_{пор}$ от параметров режима ввода при постоянном времени ввода ионов. Во всех случаях пороговое напряжение составляет $V_{пор} \leq 120$ В.

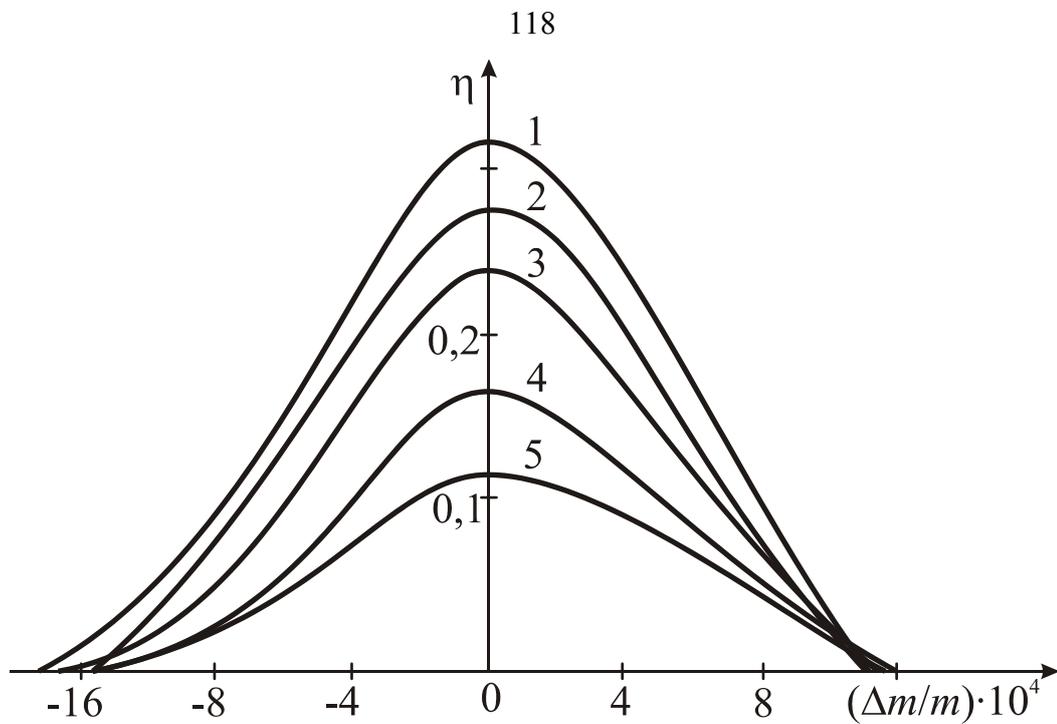


Рисунок 4.20 - Массовые пики МИЛ с внешним вводом ионов при $n_B=1$, $\lambda=0,3$, $n_C=20$, $a_B=0,07$, 1-5 – $V=500, 200, 100, 50, 20$ В

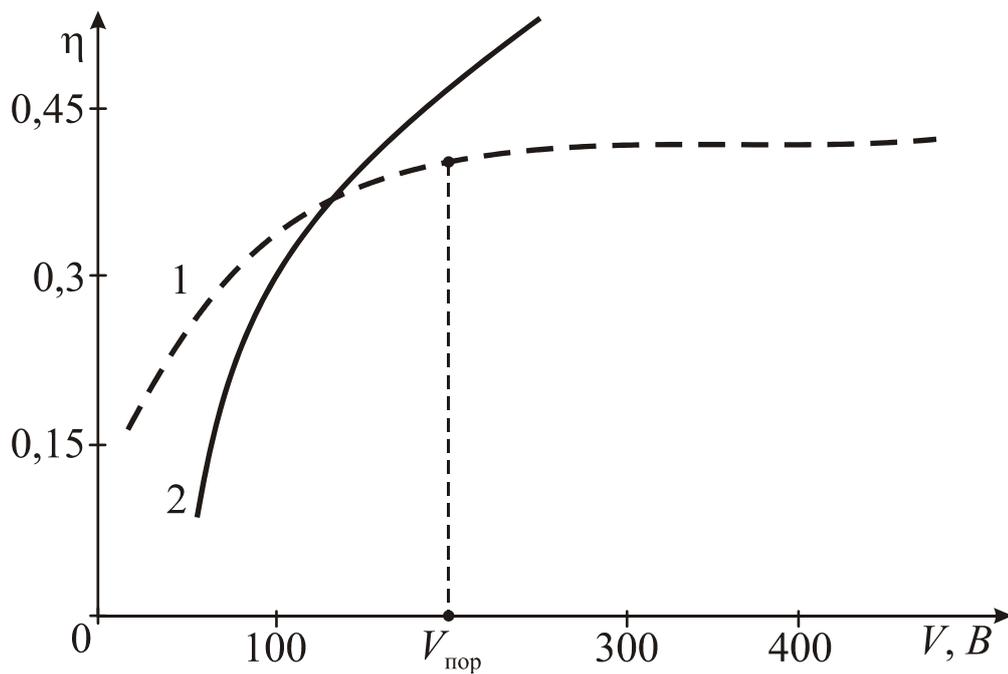


Рисунок 4.21 - Зависимости относительной интенсивности массовых пиков МИЛ с внешним вводом ионов от амплитуды ВЧ напряжения, 1, 2 – результаты моделирования и эксперимента

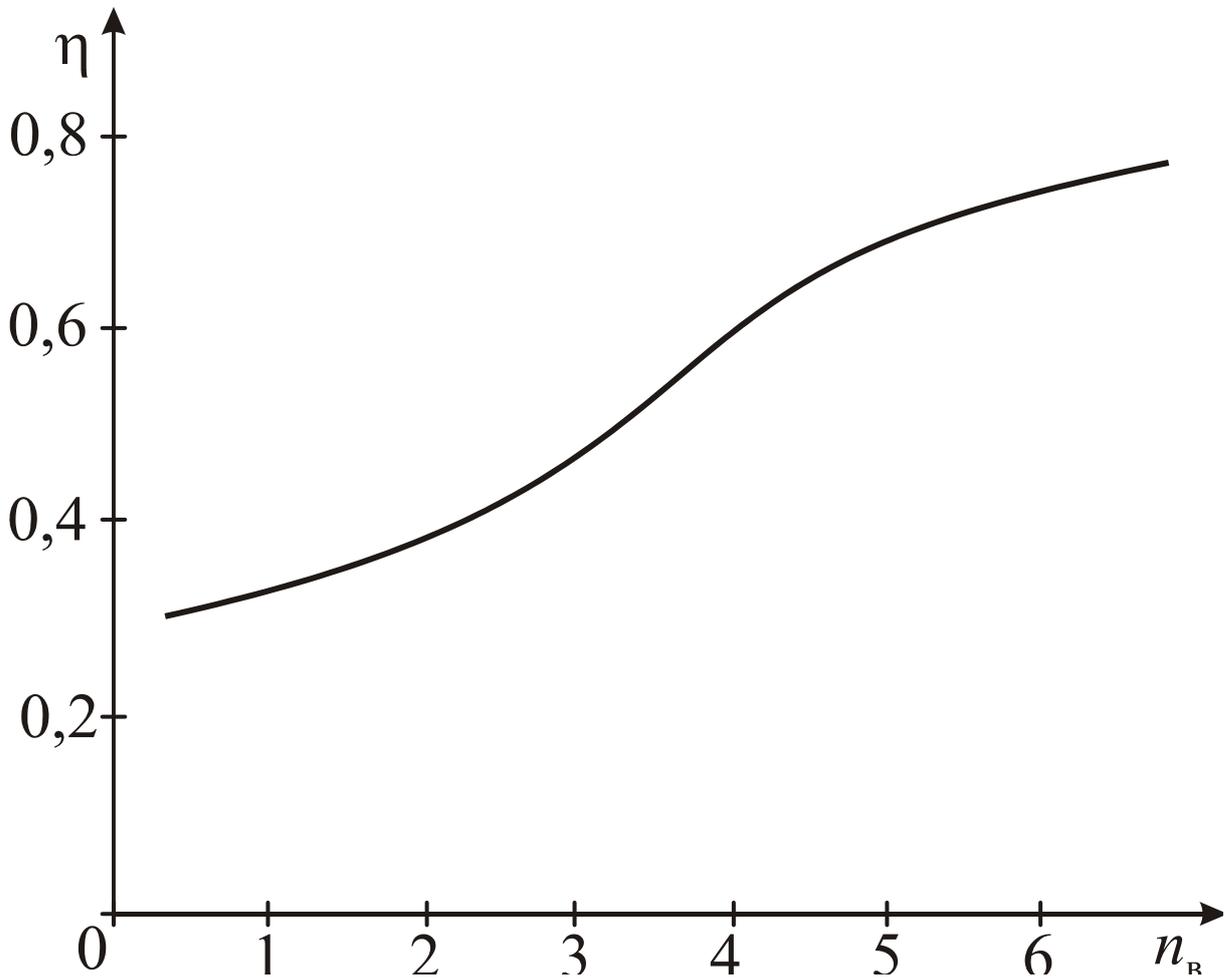


Рисунок 4.22 - Зависимости относительной чувствительности МИЛ от
длительности интервала ввода ионов при

$$\lambda=0,3, n_c=20, \Delta z/z_{01}=-0,05\dots 0,05, \Delta r/z_{01}=0,2, V=500$$

Пороговое напряжение зависит только от числа периодов ввода n_b . Зависимость (рисунок 4.20) достигает наименьшего значения $V_{\text{пор min}}=120$ В при числе периодов ввода $n_b=2$ и 3. При $n_b>5$ пороговый характер зависимостей постепенно вырождается (кривая 3 на рисунке 4.20), но интенсивность массовых пиков ввода продолжает возрастать (рисунок 4.22). Объясняется это тем, что с увеличением n_b режим ввода плавно переходит в режим сортировки. При амплитудах ВЧ $V>500$ В влияние тепловых скоростей на параметры траекторий ионов становится не столь существенным и относительная чувствительность приближается к предельной.

Разрешающая способность МИЛ с внешним фазовым вводом ионов практически не зависит от параметров режима ввода, а определяется в основном параметрами λ и n_c . Наиболее оптимальным следует считать режим ввода с $n_b=3$, когда при ограниченных $V\leq 120$ В относительная чувствительность МИЛ составляет 50% от максимальной.

4.5 Выводы к главе 4

1. В монополярных гиперболоидных анализаторах с мультипольными составляющими поля масса ионов с периодическими однополярными колебаниями зависит от координат частиц.

2. Добавление к линейному полю положительных мультипольных составляющих выше второго порядка преобразуют неустойчивые траектории ионов в квазиустойчивые.

3. Мультипольные составляющие положительного знака с уровнем $A_p < 4 \cdot 10^{-4}$ повышают чувствительность и разрешающую способность монополярных гиперболоидных масс-анализаторов.

4. Применение внешнего ввода ионов в масс-анализатор типа монополярной ионной ловушки при импульсном ВЧ питании ослабляет процесс образования диэлектрических плёнок на поверхностях электродов и увеличивает срок службы прибора без профилактики.

5. При использовании режима разделения ионов по массам с внешним фазовым вводом заряженных частиц зависимость чувствительности монополярной ионной ловушки от амплитуды ВЧ напряжения имеет пороговый характер.

Глава 5. Экспериментальный масс-спектрометр на монополярной ионной ловушке

5.1 Описание экспериментальной установки

Возможности реального использования монополярной ионной ловушки как прибора для микроанализа вещества, а также достоверность результатов полученных в процессе численного моделирования, определялись при исследовании экспериментального гиперболоидного масс-анализатора типа монополярной ионной ловушки. Структурная схема экспериментального прибора показана на рисунке 5.1. Импульсное питание монополярного анализатора осуществлялось от ВЧ генератора, формирующего два импульсных напряжения с амплитудами $U_{m1}=210\pm 20$ В, $U_{m2}=210$ В. Импульсные напряжения U_1 и U_2 , подаваемые на торцевой и кольцевой электроды сдвинуты относительно друг друга на половину периода T_0 ВЧ сигнала. Изменением амплитуды U_{m1} напряжения U_1 на торцевом электроде устанавливалось требуемое значение параметра сортировки λ . Напряжение U_k на корректирующем электроде формировалось путем сдвига напряжения U_2 на кольцевом электроде на постоянную величину $\Delta U = \pm 5$ В. Во время сортировки на экранирующем электроде поддерживалось постоянное напряжение $U_3 = 100 \dots 200$ В. Для получения оптимальных параметров R и I/I_0 анализатора с помощью регулировки на экранирующем электроде потенциала U_3 изменялось распределение поля в рабочей области анализатора $z > 0,2z_{01}$.

Электроды гиперболоидного анализатора изготавливались из нержавеющей стали на станке с числовым программным управлением, с точностью 20 мкм. Исследовались два типа монополярных анализаторов с параметрами:

- монополярная ионная ловушка $D=80$ мм, $D_1=64$ мм, $z_{01}=32$ мм, $d=12$ мм;

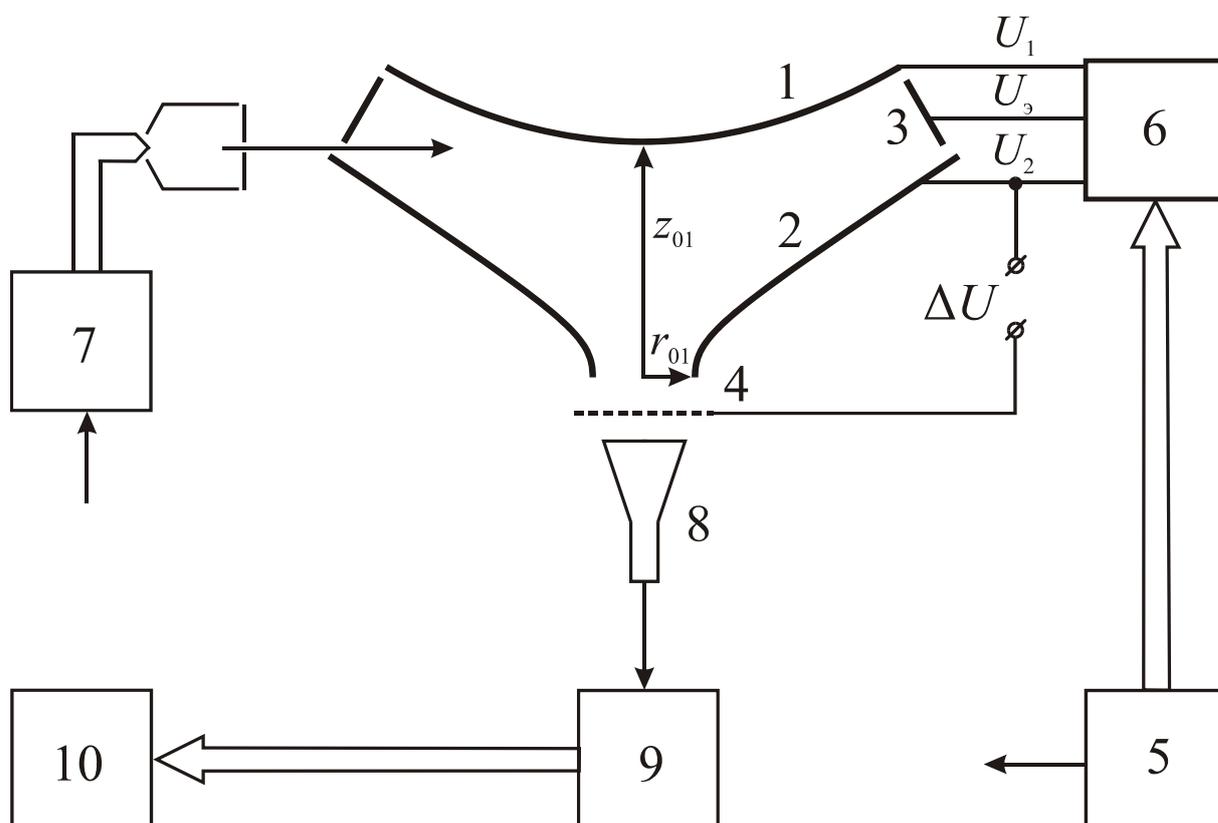


Рисунок 5.1 - Схема экспериментального масс-спектрометра на монополярной ионной ловушке с внутренним образованием ионов: 1 - торцевой электрод, 2 - кольцевой электрод, 3 - экранирующий электрод, 4 - корректирующий электрод, 5 - процессор развертки масс, 6 - генератор ВЧ напряжения, 7 - источник электронов, 8 - вторичный электронный умножитель, 9 - усилитель-преобразователь ток-цифровой код, 10 – ПЭВМ

– монополярная ионная ловушка с расширенной рабочей областью $D=80$ мм, $D_1=64$ мм, $z_{01}=32$ мм, $d=12$ мм, $h_1=4$ мм.

Фотография электродов гиперболоидного анализатора типа монополярная ионная ловушка приведена на рисунке 5.2, а анализатор в сборе на фланце на рисунке 5.3. Сборка и юстировка анализатора проводилась в лабораторных условиях, точность сборки 20...40 мкм.

Экспериментальный масс-анализатор исследовался в режимах внутренней и внешней ионизации. Во время ионизации на полеобразующих электродах анализатора устанавливались нулевые потенциалы. При этом образование ионов происходило в бесполовом пространстве с малыми тепловыми скоростями. При внутренней ионизации пучок электронов вводился в межэлектродное пространство с таким расчетом, чтобы исключить попадание ионизирующих электронов на рабочие поверхности электродов. При внешней ионизации электронным ударом ионы образовывались вблизи отверстия в кольцевом электроде МИЛ и затем под действием ускоряющего напряжения на корректирующем электроде вводились в рабочую область анализатора. Время ионизации в каждом цикле анализа устанавливалось в пределах $t_{и}=(0,2-2)T_0$. Питание масс-анализатора осуществлялось ВЧ напряжением импульсной формы, подаваемым на торцевые электроды анализатора. При этом другой электрод заземлялся. Параметр λ устанавливался изменением амплитуды V_1 импульсного ВЧ напряжения.

Развертка масс осуществлялась дискретным изменением по экспоненциальному закону частоты ВЧ напряжения в диапазоне 0,08-0,64 МГц, что соответствует массовому диапазону от 15 до 1000 массы. Экспоненциальная развертка обеспечивала постоянство числа измерений при прохождении точек массовых пиков (при $R=10^3$ на пик приходилось 10 точек). При питании анализатора напряжением импульсной формы был реализован фазовый ввод ионов с начальными фазами 0 и $\pi/2$.



Рисунок 5.2 – Полеобразующие электроды монополярной ионной ловушки

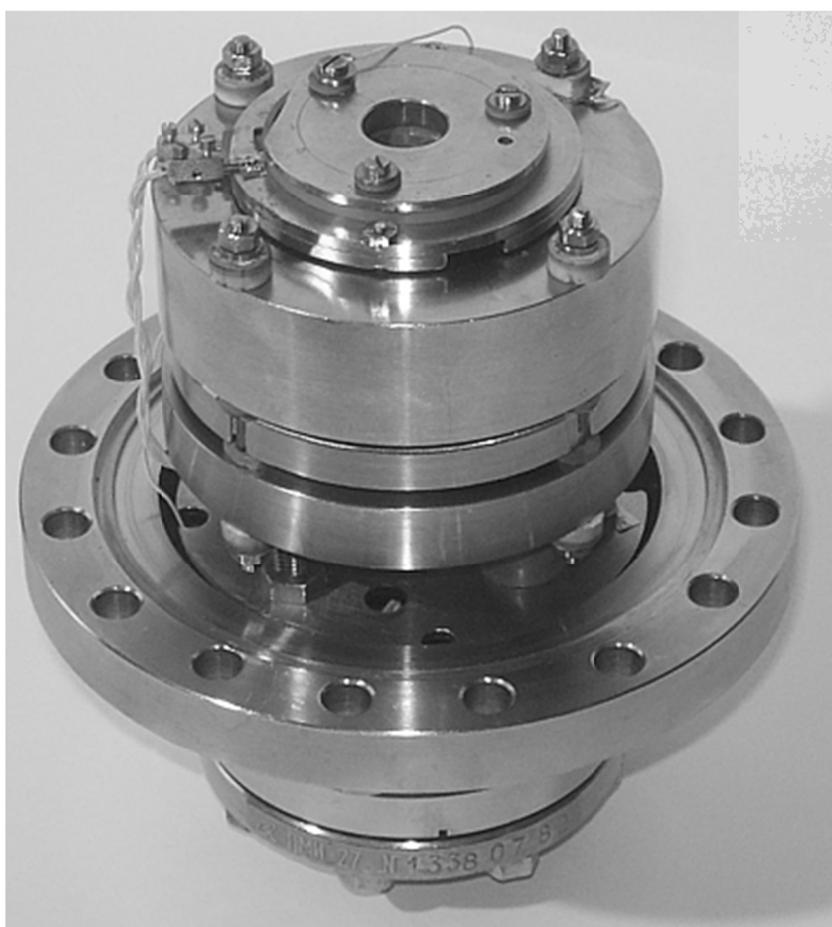


Рисунок 5.3 - Экспериментальный масс-анализатор типа монополярной ионной ловушки в сборке на фланце

Для точного согласования начальных параметров ионов и ВЧ поля была предусмотрена регулировка начальной фазы импульсного напряжения. Время сортировки ионов составляло от 7 до 63 периодов и завершалась в фазе $\varphi_{\text{в}} = \pi/4$ ВЧ сигнала, что обеспечивало вывод отсортированных ионов через отверстие в кольцевом электроде. Ионный ток с выхода масс-анализатора усиливался ВЭУ-2 и преобразователем ток-напряжение с коэффициентом передачи 10^{-6} В/Кл. Далее напряжение преобразовывалось с помощью аналого-цифрового преобразователя в десятиразрядный цифровой код. В качестве устройства накопления и отображения информации использовалась ПЭВМ. С целью повышения чувствительности масс-анализа использовался режим накопления информации в течение 16 циклов измерения. Исследовались спектры остаточной атмосферы и контрольных смесей при давлениях $10^{-6} \dots 3 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Вакуумная система экспериментальной установки включала в себя средства откачки (магниторазрядный насос НМДМ-0,25 и турбомолекулярный насос 01АБ-450-003) вакуумную камеру и систему напуска (натекатель).

5.2 Результаты исследования экспериментальной монополярной ионной ловушки

Первые экспериментальные результаты были получены на монополярной ионной ловушке с внутренним вводом ионов. Цель эксперимента заключалась в подтверждении достоверности следующих положений:

- возможности осуществления масс-разделения ионов в монополярном ВЧ поле с трехмерным квадратичным распределением потенциала;
- возможности достижения высоких аналитических, конструктивных и эксплуатационных характеристик масс-анализаторов типа МИЛ;
- возможности осуществления внешнего и внутреннего фазового ввода ионов в масс-анализаторы типа МИЛ.

Обзорный масс-спектр остаточного газа, полученный в экспериментальном масс-анализаторе с МИЛ в режиме внутреннего ввода ионов при давлении $P=2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст., показан на рисунке 5.4. В диапазоне масс 15...120 а.е.м. при значении параметра $\lambda=0,2$ и малом времени сортировки ($n_c=15$) разрешение на уровне 0,5 массовых пиков составляло $R_{0,5}=440...680$. При фиксированных параметрах λ и n_c режиму масс-разделения ионов вдоль одной координаты в монополярных гиперболоидных анализаторах соответствует постоянство относительной разрешающей способности $m/\Delta m$ по массовому диапазону. Это свойство в определенной степени подтверждается экспериментальным спектром на рисунке 5.4. В диапазоне масс 15...120 а.е.м. разрешающая способность изменяется не столь существенно, примерно в 1,5 раза.

Непостоянство разрешения можно отнести на изменение формы импульсного питающего напряжения в процессе частотной развертки масс (в указанном диапазоне масс частота питающего напряжения изменяется в 2,7 раза).

При увеличении параметра λ и числа периодов масс-анализа в МИЛ с внутренним вводом ионов реализуется режим высокого разрешения. На рисунке 5.5 представлены экспериментальные спектры остаточной атмосферы и тетрахлорластана, полученные в масс-анализаторе с МИЛ с параметрами сортировки $\lambda=0,32$, $n_c=25$ при оптимальном напряжении на корректирующем электроде $U_k=-6$ В. Достигнутое разрешение спектра остаточной атмосферы составило $R_{0,5}=1100$, а спектра пробы тетрахлорластана $R_{0,5}=1400$.

Наибольшее разрешение $R_{0,5}=1,5 \cdot 10^3$ достигнуто при фазе ввода $\phi_{01}=0$ и параметрах сортировки $z_0=0,7z_{01}$, $\lambda=0,32$, $n=19, 27$ при напряжениях $U_9=-165$ В, $U_k=-6$ В. При увеличении начальных координат ионов пространство сортировки по координате z сужается и чувствительность анализатора падает. Повышение разрешающей способности анализатора с увеличением времени сортировки наблюдается только при $n < 30$.

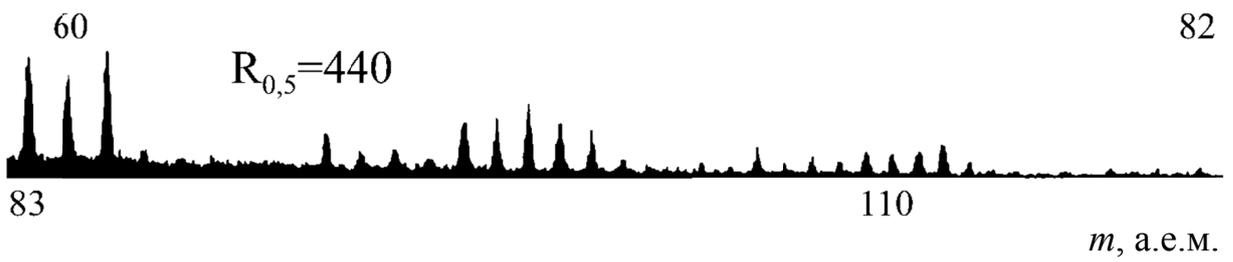
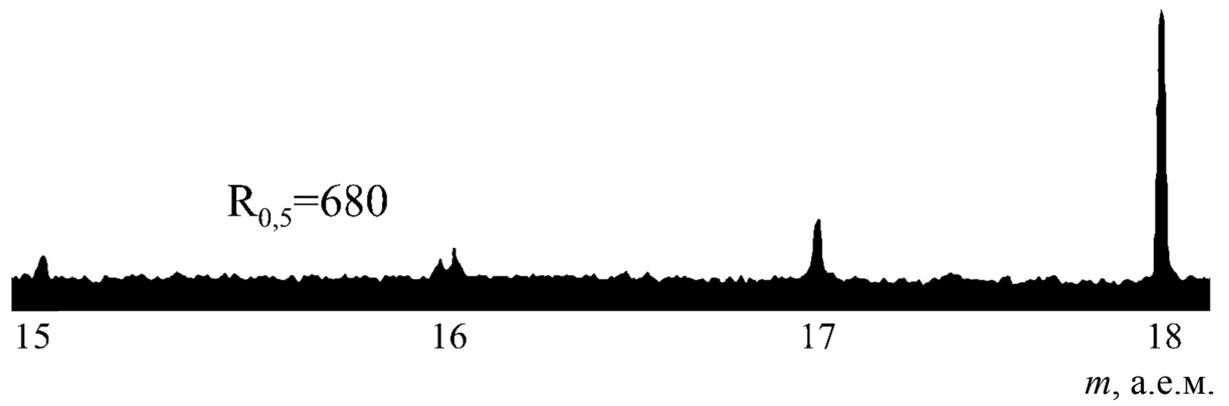
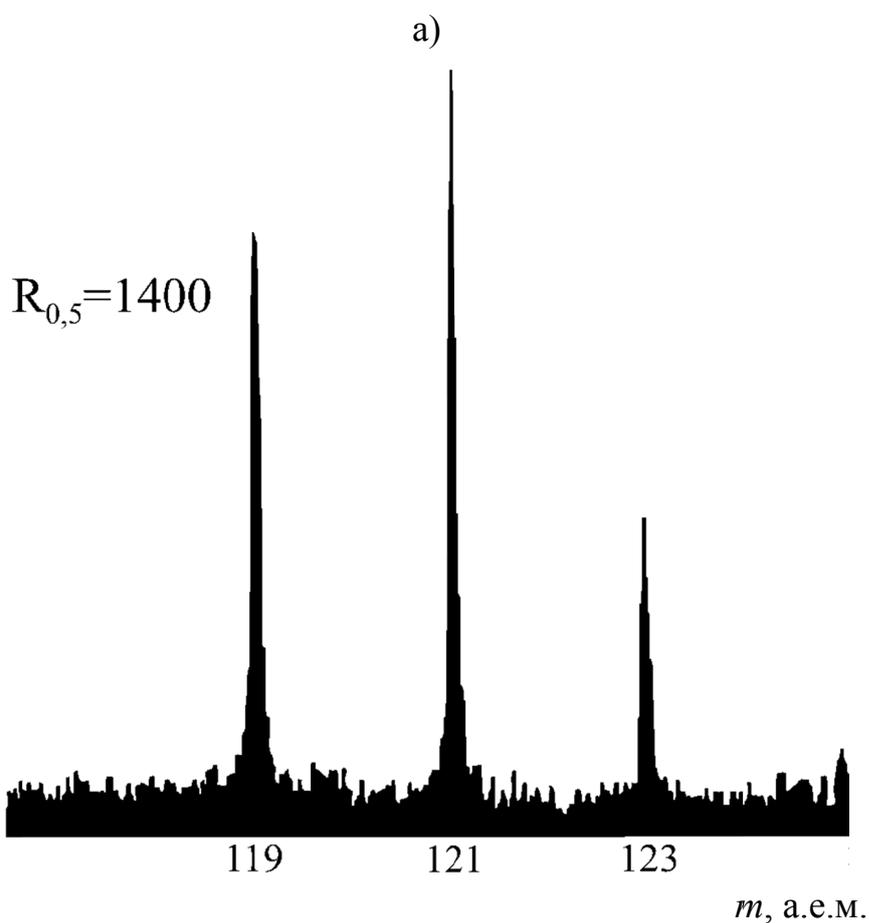
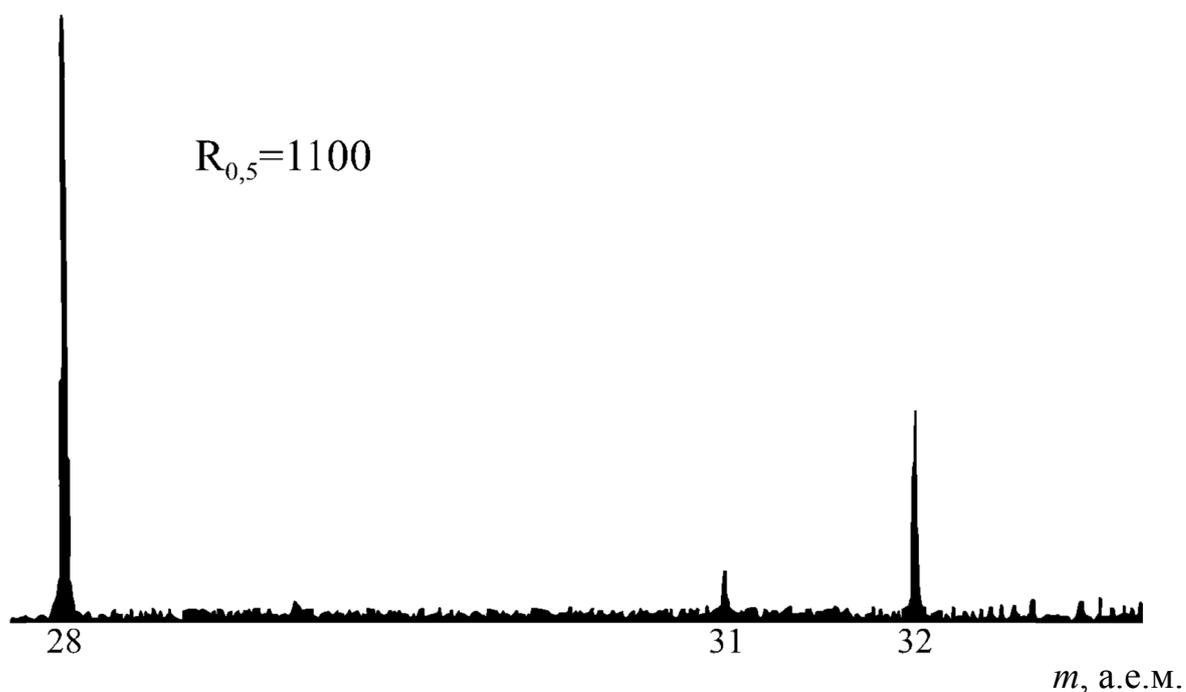


Рисунок 5.4 - Обзорный спектр остаточной атмосферы. Монополярная ионная ловушка с внутренним вводом при $\lambda=0,2$; $n_c=15$



б)

Рисунок 5.5 - Экспериментальные спектры: а) остаточной атмосферы; б) тетрахлорластана. Монополярная ионная ловушка с внутренним вводом ионов, $\varphi_{01}=0$, $P=2 \cdot 10^{-5}$ Торр, $\lambda=0,32$, $n_c=25$, $U_K=-6$ В, $U_3=-165$ В. Разрешение по уровню 0,5 составляет $R_{0,5}=1,5 \cdot 10^3$

Дальнейший рост разрешения ограничен эффектами воздействия нелинейного поля на траектории нестабильных ионов. При фазе ввода $\varphi_{02}=\pi/2$ и начальных координатах ионов $z_0=(0\dots 0,3)z_{01}$ разрешение спектра C_7H_8 составило $R_{0,5}=250$. Для увеличения разрешения при фазе $\varphi_{02}=\pi/2$ ионы следует образовывать с начальными координатами $z_0=0,3z_{01}$ и с малым их разбросом $\Delta z_0/z_{01}<0,1$. Экспериментальные результаты показывают возможность создания на основе ограниченной ионной ловушки масс-спектрометра с разрешением $R>10^3$.

Режим разделения ионов по массам в МИЛ с внешним вводом ионов исследовался на экспериментальном масс-спектрометре по схеме на рисунке 5.6. Временные диаграммы напряжений на электродах анализатора в течении одного цикла анализа для этого случая показаны на рисунке 4.14. Область ионизации анализатора ограничивалась цилиндрическим электродом и плоским полупрозрачным электродом, расположенным на расстоянии $h=8$ мм от кольцевого электрода. Проба по капилляру поступала в область ионизации, где в бесполовом пространстве электронным ударом в течении интервала времени $t_{и}$, равного нескольким периодам сортировки, образовывались ионы с малыми тепловыми скоростями и начальными координатами $z_{н}=(3\dots 5)$ мм.

Один цикл масс-анализа состоял из ионизации, сортировки и регистрации ионов. На интервале ионизации источник электронов формировал пучок электронов цилиндрической формы диаметром $d_3=2$ мм с током $I_3=2\dots 10$ мкА и энергией $100\dots 400$ эВ. На всех электродах устанавливались нулевые потенциалы и образование ионов происходило в бесполовом пространстве. После завершения ионизации с генератора на электроды анализатора подавалось ВЧ напряжение, согласованное по фазе с начальными координатами ионов. Амплитуда ВЧ напряжения U_2 составляла $V_{m2}=240$ В, а амплитудой V_{m1} напряжения U_1 на торцевом электроде устанавливался параметр $\lambda=(V_{m2}-V_{m1})/(V_{m2}+V_{m1})$, определяющий наклон рабочей линии анализатора. Между кольцевым и корректирующим электродами

включен источник напряжения $\Delta U_k=(0\dots 10)$ В, с помощью которого изменялся режим сортировки ионов. Сортировка осуществлялась в течении $n=8\dots 128$ периодов ВЧ напряжения и завершалась в фазе $\phi_b=\pi/4$. Использовалась частотная развертка масс. Отсортированные ионы поступали на систему регистрации, включающую в себя вторичный электронный умножитель (ВЭУ-2, ВЭУ-6) и преобразователь ток-напряжение интегрирующего типа с цифровым выходом. Для повышения чувствительности анализатора осуществлялось накопление сигнала в течении 16 циклов измерения. Накопление и отображение информации о массовых спектрах осуществлялось с помощью ПЭВМ.

Регистрировались спектры остаточной атмосферы в камере, а так же при напуске в камеру контрольных веществ при давлениях $10^{-6}\dots 3\cdot 10^{-5}$ Торр. Исследовалась работа экспериментального масс-спектрометра при фазах ввода $\phi_{01}=0$ и $\phi_{02}=\pi/2$.

Экспериментальные спектры некоторых проб, полученные в масс-спектрометре с МИЛ в режиме внешнего ввода ионов, приведены на рисунке 5.7. Разрешение при $\lambda=0,2$, $n_c=25$ составляло $R_{0,5}=180$. Это несколько ниже, чем в МИЛ с внутренним вводом ионов, что объясняется дополнительными искажениями распределения потенциала в рабочей области анализатора, вносимыми электродами системы ввода ионов, а так же из-за образования на этих электродах диэлектрических пленок из-за попадания на них ионизирующих электронов.

Для МИЛ с внешним вводом ионов получена экспериментальная зависимость относительной чувствительности от амплитуды ВЧ питающего напряжения (рисунок 4.21, кривая 2). Зависимость, полученная по результатам компьютерного моделирования, имеет пороговый характер с пороговым напряжением $V_{пор}\leq 120$ В. Пороговый характер зависимости чувствительности от амплитуды ВЧ является полезным свойством МИЛ, так как при ограниченных амплитудах питающего напряжения достигаются предельные для данного анализатора уровни чувствительности.

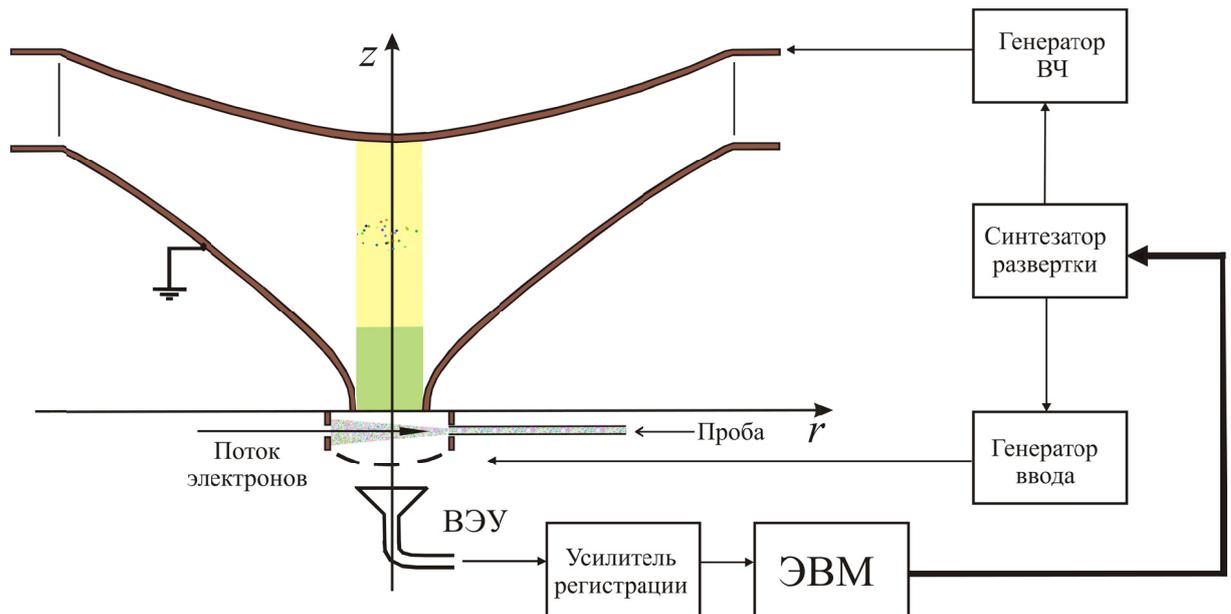
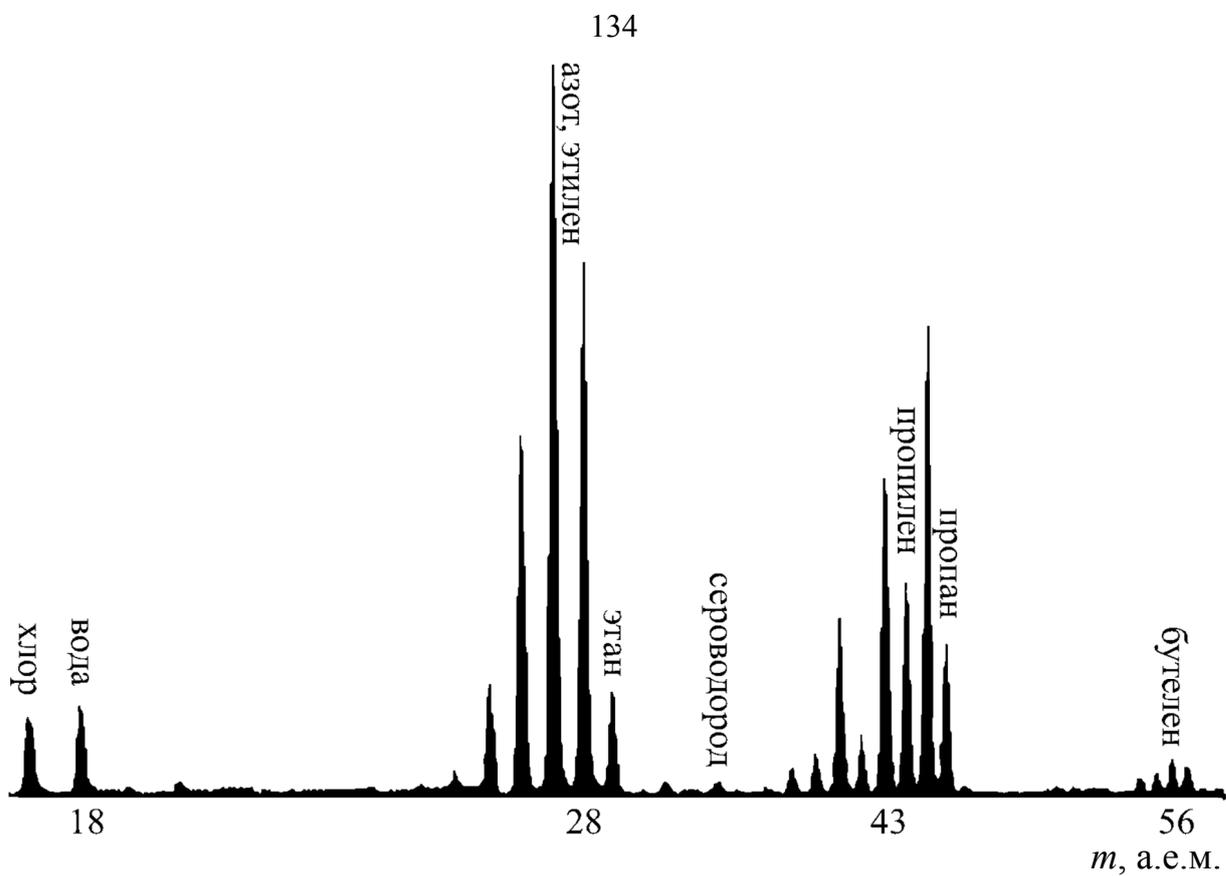


Рисунок 5.6 - Структурная схема экспериментальной установки для исследования масс-селективных свойств монополярной ионной ловушки

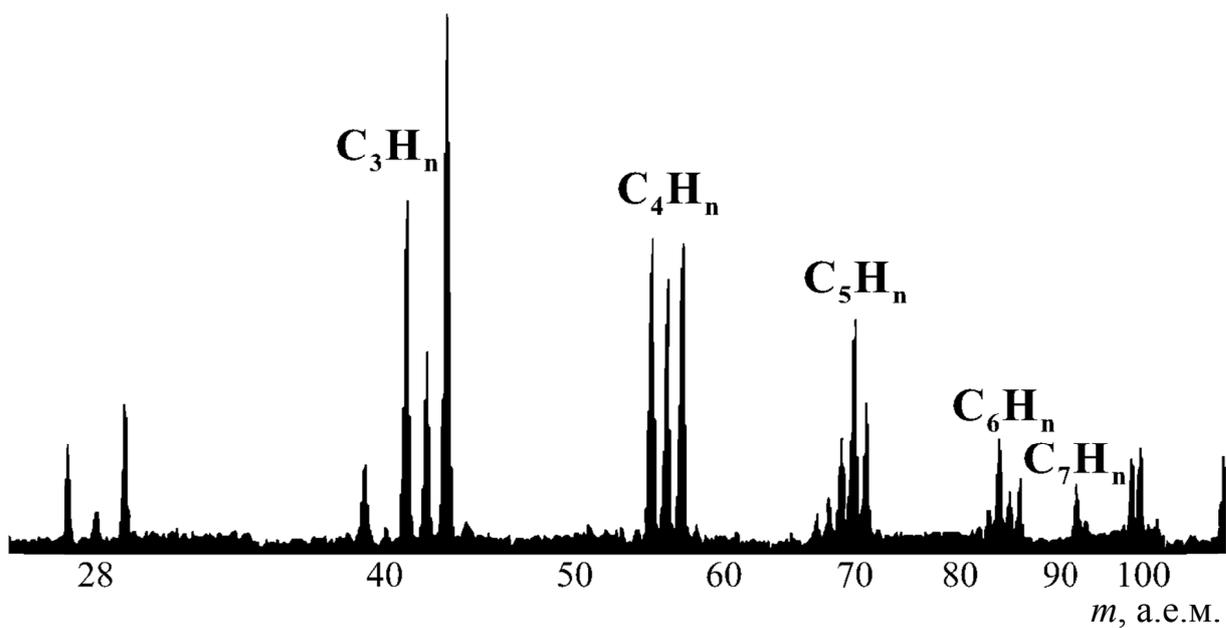
Это позволяет при ограниченных уровнях потребляемой мощности генераторов ВЧ (1...5) Вт реализовывать импульсное питание гиперболических анализаторов с частотной разверткой масс, для которой характерна высокая оперативность управления процессом развертки и возможность реализации произвольных законов развертки масс [99, 30, 32].

На основе МИЛ с удлиненным кольцевым электродом и внешним вводом ионов был разработан экспериментальный прибор для газового каротажа процессов бурения разведывательных и промысловых скважин в нефте- и газодобывающей отраслях. Основные параметры прибора: диапазон масс - 2...200 а.е.м, разрешающая способность – 200, динамический диапазон - 10^4 , питание импульсное с частотной разверткой масс, время развертки одного спектра 1/2 сек, число циклов накопления 256.

Экспериментальный прибор в течении 3-х месяцев испытывался при бурении промысловых скважин в тресте “Сургут нефтегеофизика” в составе геофизической аппаратуры в режиме 5...10 суточной непрерывной работы. Проведенные испытания подтвердили возможность исключения образования на электродах анализатора диэлектрических пленок путем выноса области ионизации за пределы рабочего объема анализатора. При общей наработке во время испытаний 500 часов разрешающая способность прибора сохранялась на уровне $R_{0,5} \approx 200$. Некоторое ухудшение чувствительности было связано с осаждением на канале ВЭУ-6 органических компонент газовой пробы. Эта проблема требует отдельного решения. В целом испытания показали возможность использования масс-анализаторов типа МИЛ с внешним вводом ионов для диагностики технологических процессов бурения разведывательных и промысловых скважин при нефте- и газодобыче. Практическое применение анализатора связано с решением ряда конструкторско-технологических вопросов.



а)



б)

Рисунок 5.7 - Экспериментальные спектры: а) газовой смеси; б) товарного бензина нефтеперерабатывающего завода. Монополярная ионная ловушка с внешним вводом при $\lambda=0,2$; $n_c=25$

5.3 Выводы к главе 5

1. Исследование экспериментального масс-спектрометра на монополярной ионной ловушке с внешним и внутренним вводом ионов подтвердило возможность и основные закономерности разделения заряженных частиц по массам в монополярных линейных ВЧ полях.

2. Достигнутое разрешение экспериментального прибора при точности изготовления электродной системы $\Delta=20$ мкм составило $R=1400$, что говорит о возможности создания на основе МИЛ масс-спектрометра высокого разрешения.

3. Экспериментальное исследование и испытания в режиме долговременной непрерывной работы масс-спектрометра на монополярной ионной ловушке с внешним вводом ионов подтвердили возможность создания прибора с монополярными гиперболоидными электродами для микроанализа вещества с повышенным сроком службы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен и исследован способ разделения заряженных частиц по массам вдоль одной координаты в монополярных ВЧ полях с трехмерным квадратичным распределением потенциала при фазовом вводе ионов, позволяющий существенно (в $2\div 3$ раза) повысить скорость и эффективность квадрупольных масс-анализаторов.

2. Созданы трёхмерные компьютерные модели различных модификаций электродных систем монополярных гиперболоидных масс-анализаторов с целью автоматизации процессов их проектирования и оптимизации параметров.

3. Разработан монополярный гиперболоидный масс-анализатор типа ионной ловушки с улучшенными конструкторско-технологическими характеристиками, с вводом ионизирующих электронов без образования диэлектрических пленок на электродах. Оптимизированы геометрические и электрические параметры анализаторов, достигнута точность поля в рабочей области $\delta \leq 2 \cdot 10^{-4}$.

4. Разработан и испытан в условиях длительного производственного эксперимента трехмерный гиперболоидный масс-анализатор типа монополярной ионной ловушки с внешним фазовым вводом ионов с увеличенным более чем на порядок сроком службы без профилактики и высокой эффективностью масс-анализа при ограниченных амплитудах $V \leq 120$ В импульсного ВЧ питающего напряжения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Мамонтов Е.В., Дятлов Р.Н. Способ разделения заряженных частиц по удельному заряду и устройство для его осуществления // Патент на изобретение №2276426 от 14.12.2004.
2. Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Филипов И.В., Дятлов Р.Н. Способ разделения заряженных частиц по удельному заряду и устройство для его осуществления // Патент на изобретение №2293396 от 03.08.2005.
3. Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Филипов И.В., Дятлов Р.Н. Время-пролетное разделение ионов по удельному заряду в ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала // ЖТФ.- 2007.- Т.77.- Вып.7.- С.139-142.
4. Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Дятлов Р.Н. Масс-селективный анализатор на трехмерном гиперболоидном монополе / Тезисы к докл. II съезда ВМСО // Москва, 2005.
5. Р. Н. Дятлов. Моделирование молекулярного потока и распределение давления в вакуумной камере монополярной ионной ловушке с внешним вводом ионов // Рязань, Межвузовский сборник научных работ "Информационные технологии в электронике", РГРТА, 2005.
6. Р.Н. Дятлов. Трехмерный анализатор с квадратичным распределением потенциала для времяпролетного масс-спектрометра // Рязань, Сборник научных статей РГРТА, 2005.
7. Р. Н. Дятлов. Исследование влияния конструкции анализатора монополярного масс-спектрометра на распределение искажений в полевом пространстве детектора // Рязань, Межвузовский сборник РГРТА, 2006.
8. Дятлов Р.Н. Влияние энергии влета заряженных частиц на разрешающую способность времяпролетного масс-спектрометра с трехмерным квадратичным распределением потенциала // Сборник научных статей, Рязань, РИ(ф)МГОУ, 2009.

Библиографический список использованной литературы

1. Пауль В.Г. Электромагнитные ловушки для заряженных и нейтральных частиц. / Нобелевская лекция // Стокгольм, 08.12.1989.- УФН.- 1990.- 160. в.12 - с. 109-127.
2. March R.E., Hygehes R.J. Quadrupole Storage Mass // New York. John Wiley .- 1989.- P.456.
3. Марк-Лахлан Н. В. Теория и приложения функций Матъе.- М.: Изд-во ИЛ, 1953.-475 с.
4. Dawson P.H. // Quadrupole Mass Spectrometry and Its Application//Amsterdam.- Elsevier.- 1976
5. March R.E., Hygehes R.J. Quadrupole Storage Mass Spectrometry // New York. John Wiley .- 1989.- 460p.
6. Dehmelt H. // Adv. At. Molec. Phys. 1967 V.3
7. R. G. Cooks, G. L. Glish, S. A. McLuckey, R. E. Kaiser, Chemical & Engineering News, 1991, 69, 26.
8. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2002, 13, № 5.
9. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2002, 13, № 6.
10. Rettinghaus G.//Zs. angew. Phys. 1967 Bd. 22 S. 321
11. German Patent Nr. 944 900, USA Patent 2939958
12. Busch F., von Paul W.//Zs. Phys. 1961 Bd. 164 S. 580
13. <http://www.labdepot.ru>
14. Raymond E. March//Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry, 2nd Edition, 2005
15. <http://www.varianinc.ru/msms.html>
16. D.J. Douglas, M. Sudakov, Tandem mass filter with improved resolution, UBC Disclosure, 03.03.2001
17. Jürgen Gross. Mass Spectrometry - A Textbook. Hardcover, 536 Pages First Edition, 2002 ISBN: 3-540-40739-1

18. Веренчиков А.Н. Времяпролетная масс-спектрометрия биополимеров на основе планарных многоотражательных анализаторов, автореферат дис. док. физ-мат. наук, Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 2006.
19. Никитина Д.В. Ионные ловушки в динамической масс-спектрометрии: дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.04 СПб., 2006 165 с. РГБ ОД, 61:07-1/259
20. www.textronica.com
21. http://ru.wikipedia.org/wiki/Ионно-циклотронная_ловушка
22. Penning F.M. // Physica 1936 V.3 P. 873
23. Graff G., Kleempt E., Werth G. // Zs. Phys 1969 Bd. 222 S. 201
24. Van Dyck R.S., Schwinberg P.B., Dehmelt H.G. // Phys. Lett. 1977 V.38 P.310
25. www.lcms.ru
26. www.thermo.com
27. The Orbitrap: a new mass spectrometer. Journal of Mass Spectrometry, Volume 40, Issue 4, Pages 430-443, 2005; Qizhi Hu, Robert J. Noll, Hongyan Li, Alexander Makarov, Mark Hardman, R. Graham Cooks
28. Paul W., Steinwedel H. A new mass spectrometer without a magnetic field // Z. Natureforsch.- 1953.- 8a.- P.448-450
29. Мамонтов Е.В., Ивлев Д.А. Способ разделения ионов по удельному заряду и устройство для его осуществления // Патент на изобретение № 2159481 от 13.04.1999
30. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Тереньтьев В.И., Сафронов М.П., Метод характерных решений уравнений Хилла и его использование в теории квадрупольных масс-спектрометров // Л.- Наука.- 1974.- С.272
31. Мамонтов Е.В. Экспериментальный масс-анализатор ионов // Изв. РАН.- 2003.- Т.67.- №9.- С.1338-1340

32. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И. Новый трехмерный квадрупольный масс-спектрометр с непосредственным вводом ионов // Письма в ЖТФ.- 1975.- Т.1.- Вып.3.- С.149-152
33. Шеретов Э.П., Мамонтов Е.В., Сафронов М.П., Борисовский А.П., Банин В.И., Черданов С.А. Способы развертки спектра масс в гиперболоидном масс-спектрометре // А.С.- № 1453476 от 09.01.1987
34. Колотилин Б.И. Масс-спектрометры типа “Трехмерная ловушка” / Дис. д.т.н. // Рязань.- 1997.- 529с.
35. Колотилин Б.И. Масс-спектрометры типа “Трехмерная ловушка” / Дис. д.т.н. // Рязань.- 1997.- 529с.
36. Мамонтов Е.В., Ивлев Д.А. Оптимизация параметров одномерного однополярного масс-спектрометра / Межвуз. сб. научн. техн. трудов “Электроника и информационные технологии” // Рязань.- 1998.- С.40-43
37. Шеретов Э.П. Основы теории, исследование и разработка гиперболоидных масс-спектрометров / Дис. докт. техн. наук // М.- 1980. 398 с.
38. Сафонов М.П. Исследование сортировки заряженных частиц в ВЧ электрических полях и разработка анализатора масс типа трехмерной ионной ловушки с гиперболоидной электродной системой / Дис. к.т.н. // Рязань.- 1980.- 207с.
39. March R.E., Nygehes R.J. Quadrupole Storage Mass Spectrometry // New York. John Wiley .- 1989.- 460p.
40. Слабоденюк Г.И. Квадрупольные масс-спектрометры // М.: Атомиздат.- 1974.- 272с.
41. Paul W., Steinwedel H. Apparatus for separating charged particles of different specific charges. German Patent 944.900.- 1953. Patent Number 2,939,952. – 7 June 1960
42. Dawson P.H., Whetten N.R. Quadrupoles, monopoles and ion traps // Res. Dev.- 1969.- 19(2).- P46-96
43. Fischer E.Z. Three-dimensional stabilization of charge carriers in a quadrupole field // Z. Angew. Phys.- 1959. 156(1) .- P.1-27

44. E. V. Mamontov, Yury A., Yudaev. Computer simulation of system of Electrodes in a Dynamic Mass Spectrometer / Abstracts 14th IMSC // Helsinki.- 1997.- P. 202.
45. Мамонтов Е.В., Ивлев Д.А. Одномерный гиперболоидный масс-спектрометр на усеченной ловушке для научных космических исследований / Тез. докл. 2-ой Международной научно-тех. конф. Космонавтика. Радиоэлектроника. Геоинформатика” // Рязань.- 1998. - С.58
46. March R.E., Nygehes R.J. Quadrupole Storage Mass // New York. John Wiley .- 1989.- P.456
47. Шайдуров Владимир Викторович - Многосеточные методы конечных элементов. - М.: Наука, 1989. - 288 с.
48. Meluckey S.A., Van Berkel G.I., Georinge D.E., Glish G.L. Ion Trap Mass spectrometry of Externally Generated Ions // Anal. Chem.- 1994.- V.66.- №13.- P.689-696
49. Мамонтов Е.В., Ивлев Д.А. Монополярный гиперболоидные масс-спектрометры ионов // Изв. РАН. Сер. Физическая.- 2000.- Т.64.- №7.- С.1340-1344
50. Амосов А.А., Дубинский Ю.А., Копченова Н.В. Вычислительные методы для инженеров. М.: Высш. шк., 1994. - 544 с.
51. Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В. Расчет формы массовых пиков гиперболоидных масс-спектрометров с одномерной однополярной сортировкой ионов // ЖТФ.- 1999.- Т.69.- Вып.2.- С.103-106
52. Мамонтов Е.В., Дятлов Р.Н. Способ разделения заряженных частиц по удельному заряду и устройство для его осуществления // Патент на изобретение №2276426 от 14.12.2004
53. Мамонтов Е.В., Ивлев Д.А. Монополярный гиперболоидный масс-спектрометр с одномерной сортировкой ионов // Вестник РГРТА.- 1999.- Вып.6.- С 68-74
54. Норри, Д. Фриз, Ж. Де. Введение в метод конечных элементов. М.: Мир, 1981.

55. Мамонтов Е.В., Ивлев Д.А. Гиперболоидный масс-спектрометр на усеченной ловушке // Письма в ЖТФ.- 1999.- Т.24.- Вып.10.- С.51-56
56. Мамонтов Е.В. Монополярная ионная ловушка с внешним вводом ионов // Изв. РАН.- 2003.- Т.67.- №9.- С.1338-1340
57. Борисовский А.П., Мамонтов Е.В. Генератор развертки спектра масс для ГМС типа трехмерной ловушки / Методы и аппаратура для анализа вещества для космических исследований. Межвуз. сб. // Рязань.- 1986.- С.107
58. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Мамонтов Е.В., и др. Исследование возможности создания ГМС для исследования космоса с космического аппарата / Отчет о НИР №ГР01860109781 // Рязань.- 1989.- 140с.
59. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Мамонтов Е.В., и др. Разработка ГМС типа 3-х мерной ловушки для исследования газового состава собственной внешней атмосферы изделий в натуральных условиях / Отчет о НИР №ГР01870000920 // Рязань.- 1991.- 162с.
60. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Рожков О.В., Мамонтов Е.В., Веселкин Н.В., Овчинников С.П., Малютин А.Е. Хромато-масс-спектрометрический модуль / Конверсия. 1996 №6 // Конверсия вузовской науки “Экологические технологии” и оборудование.- С.15-17
61. Шеретов Э.П., Мамонтов Е.В. Экономичный генератор для гиперболоидного масс-спектрометра / Научное приборостроение: Межвуз. сб. научн. трудов // Рязань.- 1996.- С.116-120
62. Мамонтов Е.В. Синтезатор частоты для гиперболоидного масс-спектрометра / Научное приборостроение: Межвуз. сб. научн. трудов // Рязань.- 1997.- С.66-70
63. Колотилин Б.И., Мамонтов Е.В., Брыков А.В., Шеретов Э.П. Экспериментальное исследование работы квадрупольного фильтра масс с импульсным “ЕС-сигналом” / Научное приборостроение: Межвуз. сб. научн. трудов // Рязань.- 1997.- С.3-13

64. Ernst P., Sheretov, Boris I., Kolotilin, Nikolay V., Vesvolkin. Result and Perspectives of RF-Signal Implementation in Quadrupole Mass-Spectrometers / Abstracts 14 th IMSC // Helsinki.- 1997.- P.80
65. Колотилин Б.И., Мамонтов Е.В., Веселкин Н.В., Брыков А.В., Шеретов Э.П. Генератор ВЧ квадрупольного фильтра масс для космических исследований / Научное приборостроение: Межвуз. сб. научн. трудов // Рязань.- 1997.- С.130-139
66. Мамонтов Е.В., Ивлев Д.А. О влиянии нестабильностей ВЧ питающего напряжения на аналитические параметры ГМС с одномерной монополярной сортировкой ионов / Межвуз. сб. научн. трудов “Электроника и информационные технологии” // Рязань.- 1998
67. Мамонтов Е.В. Генераторы для импульсного питания гиперболоидных масс-спектрометров // ПТЭ.- 1999.- №4.- С.103-106
68. Гуров В.С., Колотилин Б.И., Мамонтов Е.В., Веселкин Н.В., Дубков М.В., Борисовский А.П. Система импульсного высокочастотного питания для гиперболоидных масс-анализаторов космических аппаратов // ПТЭ. – 2008. – №3. – С.102-105
69. Толстогузов А.Б., Мамонтов Е.В. Система регистрации для ионно-зондового микроанализатора // ПТЭ. – 1996. – №5. – С.106-109
70. Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Филиппов И.В., Дягилев А.А. Способ ввода заряженных частиц в радиочастотный времяпролетный масс-анализатор и устройство для его реализации // Решение о выдаче патента на изобретение по заявке №2007106273/28 (006819) от 19.02.2007
71. Мамонтов Е.В., Филиппов И.В. Способ масс-селективного анализа ионов по времени пролета и устройство для его осуществления // Патент на изобретение № 2327245 от 03.05.2006
72. Шеретов Э.П., Мамонтов Е.В. Способ питания анализатора гиперболоидного масс-спектрометра и гиперболоидный масс-спектрометр // Патент № 2010392 от 30.03.1994

73. Шеретов Э.П., Мамонтов Е.В., Сафронов М.П., Борисовский А.П., Банин В.И., Черданов С.А. Способы развертки спектра масс в гиперболоидном масс-спектрометре // А.С.- № 1453476 от 09.01.1987

74. Весёлкин Н.В. Особенности движения заряженных частиц в импульсных электрических полях, создаваемых гиперболоидными электродными системами и разработка масс-спектрометра с импульсным питанием. / Дис. к.т.н // Рязань - 1985. - 149 с.

75. Neeraj Kumar Verma, Multiparticle Trajectory Simulation for Ion Trap Mass Spectrometers // A Thesis Submitted for the Degree of Master of Technology, Supercomputer Education and Research Center Indian Institute of Science, Bangalore, India, July 2008. – 73 с.

76. Stephen A. Lammert, Final Report: Advanced Ion Trap Mass Spectrometry Program // Oak Ridge National Laboratory, Chemical Sciences Division, 2002. – p. 60.

77. Christopher G. Herbert, Robert A.W. Johnstone, Mass Spectrometry Basics // CRC PRESS, New-York, Washington, D.C. - p.498.

78. Guangxiang Wu, R. Graham Cooks and Zheng Ouyang, Ion Trajectory Simulation for Electrode Configurations with Arbitrary Geometries // Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA, 2006. – p. 13 с.

79. Philip S.H. Wong, R. Graham Cooks, Ion Trap Mass Spectrometry//Bioanalytical Systems West Lafayette, 2005. - p. 8 с.

80. Susan Fischer , Ken Hawick , Paul Coddington, Ion Trapping Simulation Using High-Performance Fortran// A 1994 NPAC REU Project. – p. 15 с.

81. Трубицын А.А. Моделирование ионно-оптических систем для масс-спектрометров с квадрупольным фильтром масс // ЖТФ. - Т.73, вып. 6.- С. 136-137, 2003.

82. Ouyang Z.; Gao L.; Fico M.; Chappell W.J.; Noll R.J.; Cooks R.G., Quadrupole ion traps and trap arrays: geometry, material, scale, performance. European journal of mass spectrometry (Chichester, England), 2007; 13(1):13-8.

83. Lammert, S.A., et al. 2001. "Optimization and performance of a Toroidal Ion Trap Mass Spectrometer." *Int. Journal Mass Spectrom.* 212 (1–3), 25–40.
84. March, R.E. and Todd, J.F.J., *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
85. Stephen A. Lammert, *Improved Performance Obtained On The Toroid Ion Trap Mass Analyzer Using Asymmetric Electrodes*//Chemical and Analytical Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, 2008. – p. 2.
86. Londry, F. A.; Alfred, R. L.; March, R. E. Computer Simulation of Single-Ion Trajectories in Paul-Type Ion Traps. *Int. J. Mass Spectrom.* 1993, 4, 687–705.
87. Ding, L.; Sudakov, M.; Kumashiro, S. A Simulation Study of the Digital Ion Trap Mass Spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.* 2002, 221, 117–138.
88. Wu, G.; Cooks, R. G.; Ouyang, Z. Geometry Optimization for the Cylindrical Ion Trap: Field Calculations, Simulations, and Experiments. *Int. J. Mass Spectrom.* 2005, 241, 119–132.
89. Forbes, M. W.; Sharifi, M.; Croley, T.; Lausevic, Z.; March, R. E. Simulation of Ion Trajectories in a Quadrupole Ion Trap: A Comparison of Three Simulation Programs. *J. Mass Spectrom.* 1999, 34, 1219–1239.
90. Bui, H. A.; Cooks, R. G. Windows Version of the Ion Trap Simulation Program ITSIM: A Powerful Heuristic and Predictive Tool in Ion Trap Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 1998, 33, 297–304.
91. Reiser, H.-P.; Julian, R. K.; Cooks, R. G. A Versatile Method of Simulation of the Operation of Ion Trap Mass Spectrometers. *Int. J. Mass Spectrom.* 1992, 121, 49–63.
92. Plass, W. R.; Li, H.; Cooks, R. G. Theory, Simulation, and Measurement of Chemical Mass Shifts in RF Quadrupole Ion Traps. *Int. J. Mass Spectrom.* 2003, 228, 237–267.
93. Badman, E. R.; Johnson, R. C.; Plass, W. R.; Cooks, R. G. A Miniature Cylindrical Quadrupole Ion Trap: Simulation and Experiment. *Anal. Chem.* 1998, 70, 4896–4901.

94. Trapped Charged Particles and Fundamental Interactions Series: Lecture Notes in Physics , Vol. 749, Blaum, K.; Herfurth, F. (Eds.), 2008, VIII, p. 125.
95. Von Busch F., Paul W. Phus. 1961. Vol. 164. p. 581.
96. J. Franzen. Mass selective instability scan with multipole superposition. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. №125. 1993. P. 165
97. Джейрам Р. Масс-спектрометрия // М.: Мир.- 1969.- 252 с.
98. Шеретов Э. П., Колотилин Б. И. // ЖТФ. 1978 №7. С. 1354.
99. Галь Л.Н., Баженов А.Н., Кузьмин А.Г., Галь Н.Р. Сравнительные возможности масс-анализаторов различных типов в решении аналитических задач масс-спектрометрическими методами / Тез. докл. III съезда ВМСО // Москва. – 2007.
100. Власова Б.А., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Приближенные методы математической физики: Учеб. для вузов / Под. ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. - 700 с. (Сер. Математика в техническом университете; Вып. XIII).
101. Бате К., Вилсон Е., Численные методы анализа и метод конечных элементов. Стройиздат, М., 1982. – 448.
102. Бенерджи П., Баттерфилд Р. Метод граничных элементов в прикладных науках: Пер. с англ.- М.: Мир, 1984.- 494 с.
103. Бреббия К. и др. Методы граничных элементов: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 524 с., ил.
104. Метод конечных элементов: Учеб. пособие для вузов I Под ред. П. М. Варвака.— Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1981.— 176 с.
105. Галлагер Р. Метод конечных элементов. Основы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1984.
106. Деклу Ж. Метод конечных элементов: Пер. с франц. — М.: Мир, 1976.
107. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике — М.: Мир, 1975.
108. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация: Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.

109. Громадка П Т., Лей Ч., Комплексный метод граничных элементов в инженерных задачах: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. - 303 с, ил.
110. Митчелл Э., Уэйт Р. Метод конечных элементов для уравнений с частными производными: Пер. с англ. - М.: Мир, 1981.
111. Стренг Г., Фикс Дж. Теория метода конечных элементов: Пер. с англ. - М.: Мир, 1977.
112. Сьярле Ф. Метод конечных элементов для эллиптических задач: Пер. с англ. - М.: Мир, 1980.
113. Носач В.В. Решение задач аппроксимации с помощью персональных компьютеров. — М.: МИКАП, 1994. — 382 с: ил. 78.
114. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов. - М.: Мир, 1979. -392 с.
115. Сильвестр П., Феррари Р. Метод конечных элементов для радиоинженеров и инженеров-электриков: Пер. с англ. М.: Мир, 1998.

Приложения