ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.384.82

ВВОД ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В МАСС-АНАЛИЗАТОР С ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ФУРЬЕ НА ОСНОВЕ РАДИОЧАСТОТНОЙ ЛОВУШКИ МОНОТРАП

Е.В. Мамонтов, д.ф-м.н., профессор кафедры ПЭл РГРТУ; mamontov.evgeny@mail.ru

В. В. Журавлев, к.т.н. доцент кафедры ПЭл РГРТУ; vladimir.rgrtu@mail.ru

В. Н. Двойнин, ведущий инженер кафедры ПЭл РГРТУ; joker92-elektro@mail.ru

А. А. Саликов, аспирант кафедры ПЭл РГРТУ; joker92-elektro@mail.ru

Рассматриваются вопросы согласования начальных параметров анализируемых ионов с параметрами периодических траекторий заряженных частиц в радиочастотных ионных ловушках с планарными дискретными электродами, используемых в качестве детекторов наведенных токов в масс-спектрометрах с преобразованием Фурье.

Целью работы является разработка режима и устройства ввода заряженных частиц в радиочастотную ионную ловушку Монотрап. Показано, что для осуществления режима ввода ионов напряженность однородного поля необходимо изменять по экспоненциальному закону. Определенны параметры экспоненциального напряжения во время ввода. Проведено компьютерное моделирование процесса ввода ионов в радиочастотную ловушку Монотрап. Получены оценки массового диапазона масс-спектров с преобразованием Фурье, использующих в качестве детектора ионов радиочастотную ионную ловушку.

Ключевые слова: радиочастотная ионная ловушка, масс-анализатор с преобразованием Фурье, планарные дискретные электроды, система ввода ионов.

DOI: 10.21667/1995-4565-2016-57-3-145-150

Введение

Масс-анализаторы заряженных частиц с преобразованием Фурье (МС ПФ) наведенных токов являются средством исследования состава вещества высокого разрешения. Разрешающая способность масс-анализаторов такого типа со статическими магнитными и электрическими полями (ионно-циклотронного резонанса и «Орбитрап») достигает величины $R = 10^5 \div 10^6$ [1-3]. В [4-6] рассматривается возможность использования в МС ПФ в качестве детектора наведенных токов радиочастотной ионной ловушки Монотрап.

Единичный цикл анализа в МС ПФ состоит из ввода в рабочее пространство ионной ловушки заряженных частиц и регистрации наведенных колебаниями ионов токов. Собственно массанализ заключается в измерении спектров периодических колебаний, совершаемых ионами в композиции электрических полей ионной ловушки в течение периода T_a . Во время массанализа параметры статического и высокочастотного (ВЧ) электрических полей остаются постоянными.

Образование ионов в МС ПФ с различными способами ионизации происходит за пределами рабочих объемов детектирующих ячеек [1-3]. Перед началом цикла масс-анализа ионы, образованные (или доставленные с помощью средств транспортировки) с начальными координатами x_0, y_0, z_0 и скоростями v_{0x}, v_{0y}, v_{0z} , через щель в одном из электродов детектирующей ячейки вводятся в рабочее поле ловушки. Задача режима ввода состоит в согласовании начальных параметров ионов с параметрами поля с целью установления в ионной ловушке режима периодических колебаний заряженных частиц. Эта задача решается с помощью системы ввода, которая строится в соответствии с уравнениями движения заряженных частиц.

Траектории движения ионов в суперпозиции линейного ВЧ и однородного квазистатического полей

Суперпозиция двумерного линейного ВЧ и однородного квазистатического (медленно изменяющегося) электрических полей образуется в ионно-оптической системе (ИОС) из двух планарных электродов с противофазными дискретно-линейными распределениями на них ВЧ потенциала [7-9]. Пространственно-временное распределение потенциала в рабочей ИОС описывается функцией:

$$\varphi(x, y, t) = \frac{2V_m xy}{r_0^2} \cos\omega t + \frac{U(t)}{x_a} x_{,(1)}$$

где V_m , ω – амплитуда и частота ВЧ питающего напряжения, x_a , y_a – размеры ионно-оптической системы анализатора по осям X и Y, $r_0 = \sqrt{2x_a y_a}$ – геометрический параметр анализатора, U(t) – квазистатическое напряжение. Движение ионов в плоскости XOY рабочей области $|x| < x_a - \Delta y$, $|y| < y_a - x_a$, где Δy – шаг дискретности ИОС по оси Y, описывается системой дифференциальных уравнений 2-го порядка:

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} - 2q[\cos(\omega t + \varphi)]y + p_x(t) = 0\\ \frac{d^2y}{dt^2} - 2q[\cos(\omega t + \varphi)]x = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

где $p_x(t) = p_x \psi(t), 0 < |\psi(t)| < 1$, – нормированная функция, $p_x = eU_0 / mx_a, m$ и e – масса и заряд ионов. При $p_x = 0$ и q < 0.3 = 0 решение уравнений (2) с некоторым приближением можно представить в виде гармонических колебаний [4]:

$$x(t) \cong x_0 \cos(\Omega t) + \frac{V_{0x}}{\Omega} \sin(\Omega t),$$

$$y(t) \cong y_0 \cos(\Omega t) + \frac{V_{0y}}{\Omega} \sin(\Omega t),$$
(3)

 $x_{0}, y_{0}, v_{0x}, v_{0y}$ – начальные координаты и скорости ионов, $\Omega = \sqrt{2} eV / r_{0}^{2} \omega m$ – секулярная частота. В этом случае траектории движения ионов в плоскости *XOY* будут близки к эллипсам с центрами в начале координат. Решения (3) системы уравнений (2) при $p_{x} = 0$ эквивалентны решениям уравнения движения заряженных частиц в статическом поле псевдопотенциала [4]

$$\frac{d^{2}x}{dt^{2}} - \frac{2eU_{n}}{r_{0}^{2}m}x = 0$$

$$\frac{d^{2}y}{dt^{2}} - \frac{2eU_{n}}{r_{0}^{2}m}y = 0,$$

$$eV_{m}^{2} \qquad qV_{m}$$
(4)

где $U_n = \frac{e v_m}{r_0^2 \omega^2 m} = \frac{q v_m}{4}$, – псевдопотенциал

линейного ВЧ поля.

Псевдопотенциальная модель позволяет суперпозицию линейного ВЧ и однородного квазистатического полей рассматривать как поле с распределением потенциала вида:

$$\varphi(x,y) = \frac{U_n}{r_0^2} (x^2 + y^2) + \frac{U(t)}{x_a} x.$$
 (5)

Движение ионов по осям *X* и*Y* в квазистатическом поле с распределением потенциала (5) описывается уравнениями:

$$\frac{d^{2}x}{dt^{2}} - \frac{q^{2}\omega t}{4}x + p_{x}(t) = 0$$

$$\frac{d^{2}y}{dt^{2}} - \frac{q^{2}\omega t}{4}y = 0$$
 (6)

Решения уравнений (6) имеют вид:

$$x(t) \cong [x_0 - x_c(t)] \cos(\Omega t) + \frac{v_{0x}}{\Omega} \sin(\Omega t) + x_c(t)$$
$$x(t) \cong y_0 \cos(\Omega t) + \frac{v_{0y}}{\Omega} \sin(\Omega t),$$
(7)

где $x_c(t)$ – функция, зависящая от $\Psi(t)$. Выражения (9) являются уравнениями эллипсов в параметрическом виде с координатами центров $(x_c, 0)$. Из сравнения (7) и (3) следует, что действие однородного статического поля на движение ионов в суперпозиции с линейным ВЧ полем состоит в смещении центров эллиптических траекторий в направлении статического поля. Величина сдвига x_c при $V(t) = V_0$ зависит от параметров статического и ВЧ полей и массы ионов:

$$x_{c} = \frac{r_{0}^{4}\omega^{2}U_{0}}{2ex_{a}V_{m}^{2}}m.$$
 (8)

Из (7) видно, что изменением параметра статического поля $p_x(t) = p_x \psi(t)$ центры колебаний ионов в высокочастотном поле могут смещаться по оси Х. Характер изменений определяется функцией $\psi(t)$. Траектории движения ионов в этом случае находятся как решение неоднородного дифференциального уравнения.

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \frac{q^2}{\varphi}\omega^2 x = -p_x\psi(t). \tag{9}$$

Решение уравнения (9) для функции $\psi = 1 - e^{-t/\tau}(t)$ имеет вид:

$$x(t) = -\frac{x_c}{1 - \Omega^2 \tau^2} \cdot \cos \Omega t + \left[\frac{V_0 x}{\Omega} + \frac{x_c \Omega \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2}\right] \sin(\Omega t) + x\left[1 - \frac{\Omega^2 \tau^2}{1 + \Omega^2 \tau^2} e^{-t/\tau}\right].$$
(10)

Соотношение (10) может быть использовано для расчета траекторий при вводе ионов в рабочее пространство радиочастотной ловушки Монотрап.

В режиме детектирования наведенных токов параметры q и p Монотрап устанавливаются таким образом, чтобы по оси X ионы совершали монополярные периодические колебания в пределах рабочей области ИОС $0 < x < x_a$, $|y| < y_a$. Во время ввода под действием однородного статического поля начальные параметры ионов трансформируются в параметры периодических траекторий. Такой механизм ввода ионов реализуется в ионной ловушке Монотрап.

Ввод ионов в Монотрап

Ионно-оптическая система Монотрап с вводом ионов и временные диаграммы показаны на рисунке 1. Радиочастотный масс-анализатор с преобразованием Фурье состоит из планарного электрода 1 с дискретно-линейным распределением ВЧ потенциала по оси Y и наложенным на него постоянным потенциалом U_0 и планарного эквипотенциального электрода 2 [8,9]. Между электродами 1 и 2 в рабочей области 6 $0 \le x \le x_a - \Delta y$, $|y| < y_a$ формируется суперпозиция линейного ВЧ и однородного статического электрических полей. Электрод 2 выполняет функцию детектора наведенного тока i_u .

Ввод ионов с начальными координатами $x_0 = 0, y_0 \ge 0, v_{0x} \ge 0, v_{0y} = 0$ осуществляется через щель 4 в детектирующем электроде 2. Положение щели по оси Y определяет начальную координату ионов y_0 . Анализируемые ионы с параметрами x_0, y_0, v_{0x}, v_{0y} образуются между детектирующим 2 и ускоряющим 3 электродами или вводятся от внешнего источника в пространство между ними с помощью системы транспортировки. Под действием импульсного напряже-

ния u_3 на электроде 3 ионы ускоряются по направлению оси X и через щель 4 в электроде 2 вводятся в рабочую область Монотрап. Начальные скорости ионов V_{0x} задаются амплитудой U_y и длительностью t_y ускоряющих импульсов. Для плавного перевода ионов с параметрами $x_0 = 0$, $v_{0x} > 0$ в режим периодических колебаний напряжение на детектирующем электроде 2 во время ввода изменяется по экспоненциальному закону:

$$u_{2}(t) = U_{0} \left[1 - e^{-t/\tau} \right], \tag{11}$$

где τ – постоянная времени ввода ионов.





электродах, 4 – щель для ввода ионов, 5 – траектории ионов в рабочей области 6 при значении параметров: $V = 1_{KB}$, $f = 1M\Gamma \iota$, $r_0 = 60 \text{ мм}$, $U_0 = 10B$, $\tau = 5T$, $x_a = 40 \text{ мM}$, $x_0 = 0 \text{ мM}$, $y_0 = 20 \text{ мM}$, $E_x = 33B$, $E_y = 03B$ При использовании псевдопотенциальной модели ВЧ квадрупольного поля движение заряженных частиц по оси X во время ввода t_0 описывается уравнением:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{-e}{m} \left[\frac{2U_n}{r_0^2} x + \frac{U_0}{x_a} \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}} \right) \right], \quad (12)$$

где t_0 - момент начала ввода.

Решение уравнения (12) имеет вид:

$$x(t) \approx \frac{x_c}{1 + \Omega^2 \tau^2} \cos(\Omega t) + \left(\frac{v_{0x}}{\Omega} - \frac{x_c \Omega \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2}\right)$$

$$\sin(\Omega t) + x_c \left(1 - \frac{\Omega^2 \tau^2}{1 - \Omega^2 \tau^2} e^{\frac{-t}{\tau}}\right).$$
(13)

Выражение (13) описывает медленные, усредненные по периоду ВЧ поля, колебания ионов. Траектории ионов в режиме ввода при различных значениях параметров q и τ , полученные с учетом всех компонент колебаний путем компьютерного моделирования движения заряженных частиц в суперпозиции электрических полей, показаны на рисунке 2. Точность выражения (13) возрастает с уменьшением значения q.

Параметры τ и U_0 экспоненциального напряжения определяют граничные значения параметра Матье q_{max} и q_{min} и соответственно границы массового диапазона m_{min} и m_{max} анализатора. Условия монополярности колебаний ионов по оси X в установившемся режиме определяется уравнением:

$$\tau^{2} + 2 \frac{v_{0x} x_{c}}{v_{0x}^{2} - \Omega^{2} x_{c}^{2}} \cdot \tau + \frac{v_{0x}^{2}}{\Omega^{2} (v_{0x}^{2} - \Omega^{2} x_{c}^{2})} = 0.$$
(14)

Откуда получаем:

$$\tau_{\min} = \frac{v_{0x} x_c}{v_{0x}^2 - \Omega^2 x_c^2}.$$
 (15)

Для практически реализуемых параметров ионной ловушки Монотрап значения постоянной времени режима ввода лежат в пределах $\tau = (0,35 \div 2,2)/\Omega$, что соответствует диапазону масс $m_{\text{max}}/m_{\text{min}} \approx 6,2$. Результаты компьютерного моделирования процессов ввода и захвата ионов в радиочастотной ловушке с планарными электродами представлены на рисунке 2.

По результатам численного моделирования для практически реализуемых параметров Монотрап установлено, что минимальная граница параметра Матье определяется соотношением $q_{\min} = 10/\tau\omega$. При этом диапазон массанализатора составляет $m_{\max}/m_{\min} = 5 \div 6$ и выбором параметров τ , U_0 однородного поля и V, ω линейного ВЧ поля может изменяться в широких пределах.



Рисунок 2 – Траектории ионов во время ввода при $V = 1\kappa B$, $f = 1M\Gamma u$, $r_0 = 60 \text{ мм}$, $U_0 = 11B$, $x_a = 40 \text{ мм}$, $x_0 = 0 \text{ мм}$, $y_0 = 20 \text{ мм}$, $E_x = 2.59B$, $E_y = 0.9B$: **a**, **б** – q = 0.125, $\tau = 2$; 4,

B,
$$\Gamma - q = 0.25, \tau = 2; 4$$

Заключение

Аналитически и компьютерным моделированием установлено, что согласование начальных параметров анализируемых ионов с параметрами периодических траекторий в радиочастотной ионной ловушке может быть осуществлено в режиме ввода путем изменения по экспоненциальному закону напряженности однородного поля. Постоянная времени режима ввода auзависит от минимальной m_{\min} и максимальной *m*_{тах} границ массового диапазона. При согласовании параметров ВЧ и однородного полей во время ввода диапазон масс радиочастотной ионной ловушки Монотрап может достигать величины $m_{\text{max}} / m_{\text{min}} = 5 \div 6$. Полученные для радиочастотной ионной ловушки Монотрап результаты являются приемлемыми для ее использования детектора качестве ионов В массв спектрометрах с преобразованием Фурье.

Библиографический список

1. Makarov A. A. Resonance ejection from the Paul trap: a theoretical treatment incorporating a weak octapole field. AnalyticalChemistry. 2000. V. 72.

2. Marshal A. G., Guan S. Rapid Communications Mass Spectrometry. 1996. V. 10. P. 1819 – 1823.

3. Aliman M., Glasmachers A. Journal of American Society for Mass Spectrometry. 1999. V. 24, N 2. P. 1000 – 1007.

4. Мамонтов Е. В., Кирюшин Д. В., Журавлев В. В. Колебания ионов в суперпозиции линейных высокочастотныхи однородных статических электрических полей // ЖТФ. 2014. Т. 84, вып. 7.

5. Мамонтов Е. В., Журавлев В. В., Кирюпин Д. В. Способ и устройство разделения ионов по удельному закону с преобразованием Фурье. Патент РФ №2557009. 2015

6. Мамонтов Е. В., Кирюшин Д. В., Журавлев В. В., Грачев Е. Ю. Ионная ловушка с суперпозицией линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей // Научное приборостроение. 2014. Т. 24. № 1, С. 128 – 133.

7. **Мамонтов Е. В.** Способ образования двумерного линейного высокочастотного электрического поля и устройств для его осуществления. Патент РФ №2497229. 2013.

8. Гуров В. С., Мамонтов Е. В., Дубков М. В., Дягилев А. А. Радиочастотные ионно-оптические системы для фокусировки и времяпролетного массразделения заряженных частиц // Радиотехника. 2012. №3. С. 75 – 80.

9. Мамонтов Е. В., Грачев Е. Ю., Дягилев А. А., Журавлев В. В. Ионно-оптические системы из плоских дискретных электродов с переменной плотностью эквипотенциальных элементов // Вестник рязанского государственного радиотехнического университета. 2013. № 2 (44). С. 96 – 101. UDC 621.384.82

ENTER OF CHARGED PARTICLES IN FOURIER TRANSFORM MASS ANALYZER BASED ON RADIO FREQUENCY MONOTRAP.

E. V. Mamontov, PhD (physic-mathematical sciences), Professor, department of industrial electronics, RSREU,Ryazan; mamontov.evgeny@mail.ru

V. V. Zhuravlev, Ph.D., Associate Professor of department of industrial electronics, RSREU, Ryazan; vladimir.rgrtu@mail.ru

V. N. Dvoynin, chief engineer of the Department of industrial electronics, RSREU, Ryazan; joker92-elektro@mail.ru

A. A. Salikov, graduate student of department of industrial electronics, RSREU, Ryazan; joker92-elektro@mail.ru

The problems of matching the initial parameters of analyzed ions with the parameters of periodic orbits of charged particles in RF ion traps with discrete planar electrodes used as detectors of induced currents in mass spectrometers with Fourier transform are considered.

The aim is the development of mode and input device of charged particles in RF ion trap Monotrap. It is shown that to implement uniform field ion mode the input voltage is required to be changed exponentially. The parameters of exponential voltage during inout are defined. Computer simulation of the process of ion trap entering the radio frequency Monotrap is given. The estimates of mass range in mass - spectra with Fourier transform, using ion trap ions as a detector of radio frequency are obtained.

Key words: RF ion trap, mass analyzer with Fourier transform, discrete planar electrodes, ion input system.

DOI: 10.21667/1995-4565-2016-57-3-145-150

References

1. **Makarov A. A.** Resonance ejection from the Paul trap: a theoretical treatment incorporating a weak octapole field. Analytical Chemistry. 2000. Vol. 72.

2. Marshal A. G., Guan S. Rapid Communications Mass Spectrometry. 1996. Vol. 10. pp. 1819 – 1823.

3. Aliman M., Glasmachers A. Journal of American Society for Mass Spectrometry. 1999. Vol. 24, no. 2, pp. 1000 – 1007.

4. **Mamontov E. V., Kirjushin D.V., Zhuravlev V.V.** Kolebanija ionov v superpozicii linejnyh vysokochastotnyh i odnorodnyh staticheskih elektricheskih polej. ZhTF. 2014, Vol. 84, release 7.

5. **Mamontov E. V., Zhuravlev V. V., Kirjushin D. V.** Sposob i ustrojstvo razdelenija ionov po udel'nomu zakonu s preobrazovaniem Fur'e. Patent RF №2557009. 2015

6. Mamontov E. V., Kirjushin D. V., Zhuravlev V. V., Grachev E. Ju. Ionnaja lovushka s superpoziciej

linejnyh vysokochastotnyh i odnorodnyh staticheskih elektricheskih polej. Nauchnoe priborostroenie. 2014, Vol. 24, no. 1, pp. 128 – 133.

7. **Mamontov E. V.** Sposob obrazovanija dvumernogo linejnogo vysokochastotnogo elektricheskogo polja i ustrojstv dlja ego osushhestvlenija. Patent RF no. 2497229. 2013.

8. Gurov V. S., Mamontov E. V., Dubkov M. V., Djagilev A. A. Radiochastotnye ionno-opticheskie sistemy dlja fokusirovki i vremjaproletnogo massrazdelenija zarjazhennyh chastic. Radiotehnika. 2012. no. 3. pp. 75 – 80.

9. Mamontov E. V., Grachev E. Ju., Djagilev A. A., Zhuravlev V. V. Ionno-opticheskie sistemy iz ploskih diskretnyh elektrodov s peremennoj plotnosťju ekvipotenciaľnyh elementov. *Vestnik rjazanskogo* gosudarstvennogo radiotehnicheskogo universiteta 2013. no. 44. pp. 96 – 101.