

УДК 543.51, 621.376.32

Х-ОСТРОВА СТАБИЛЬНОСТИ ПРИ ФАЗОВОЙ МОДУЛЯЦИИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ КВАДРУПОЛЬНОГО ФИЛЬТРА МАСС

К. Е. Серегин, аспирант РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0002-4165-8058, e-mail: k.seregin@365.rsu.edu.ru

Н. В. Коненков, д.ф.-м.н., профессор кафедры ОиТФиМПФ РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0002-8873-2479, e-mail: n.konenkov@365.rsu.edu.ru

Рассматривается задача определения ионно-оптических свойств Х-островов стабильности квадрупольного фильтра масс при фазовой модуляции ВЧ (высокочастотного) напряжения. Целью работы является определение основных параметров (таких, как разрешающая способность, коэффициент пропускания) для верхних Х-островов стабильности квадрупольного фильтра масс, формируемых фазовой модуляцией ВЧ напряжения. Х-острова – это острова, которые формируются вдоль изолиний характеристического показателя β_x на плоскости (a, q) параметров уравнения Маттье. В работе применяется метод математического моделирования процесса движения ионов через КФМ (квадрупольный фильтр масс), на основе которого строится модифицированная диаграмма стабильности на плоскости координат (a, q) , а также массовый пик, соответствующий исследуемой области стабильности (Х-остров) полученной диаграммы. Результаты исследования представлены в графическом виде.

Ключевые слова: квадрупольный фильтр масс, фазовая модуляция, параметрический резонанс, Х-острова стабильности, разрешающая способность, пропускание, время сортировки, гауссов пучок ионов.

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-73-147-153

Введение

Возможны три способа параметрического резонансного возбуждения колебаний ионов в фильтре масс: (i) путем дополнительного ВЧ квадрупольного потенциала [1-4]; (ii) амплитудной модуляцией ВЧ напряжения [5] и (iii) частотной или фазовой модуляцией [5, 6]. Квадрупольный параметрический резонанс приводит к появлению полос неустойчивости, следующих вдоль β_x и β_y изолиний. Эти полосы неустойчивости формируют узкие острова стабильности (рисунок 1). Острова, следующие вдоль β_x изолиний, будем называть Х-островами [7].

Х-острова затенены Y-островами. Поэтому сначала исследовался верхний остров, через который проходила линия сканирования $a = 2\lambda q$ без пересечения других островов. При пересечении ряда островов имеет место наложение масс спектров.

В работах [7, 8] детально рассмотрены ионно-оптические острова, создаваемые дополнительным квадрупольным переменным потенциалом. Определены условия, когда можно использовать Х-острова без затенения Y-островов. Часть результатов по частотной модуляции сообщалась на конференции [9].

Постановка задачи

Задачей данной работы является построение и изучение Х-островов стабильности квадрупольного фильтра масс, а также численное моделирование контура возбуждения линейной ловушки с квадрупольным резонансным параметрическим возбуждением колебаний ионов при фазовой модуляции ВЧ напряжения. Результатом данной работы является определение оптимальных значений параметров возбуждения для получения максимальных значений

основных параметров КФМ, таких, как разрешающая способность R и коэффициент пропускания T .

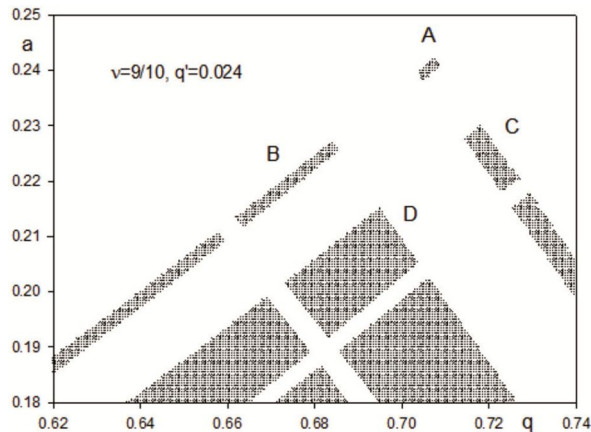


Рисунок 1 – Экспериментально наблюдаемые острова стабильности A, B, C и D при дополнительном квадрупольном параметрическом резонансном возбуждении колебаний ионов. Относительная частота резонансного сигнала $\nu = 9/10$ и его относительная амплитуда $q' = 0,024$ [10]. A – верхний остров стабильности, B – Y-остров вытянут вдоль изолинии характеристического показателя β_y , C – X-остров вытянут вдоль изолинии β_x

Figure 1 – Experimentally observed islands of stability A, B, C, D created by auxiliary quadrupole parametric resonance excitation of the ion motion. Relative frequency of the resonant signal $\nu = 9/10$ and its relative amplitude $q' = 0,024$ [10]. A – upper stability island, B – Y-island is elongated along the isoline β_y , C – X - island is elongated along the isoline β_x

Уравнения движения

Движение ионов в квадрупольном электрическом поле описывается уравнением Матъе:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2\xi)u = 0, \quad (1)$$

где $u = x$ или $u = y$ – поперечные безразмерные координаты, a и q параметры Матъе, ξ – безразмерное время.

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

где m_i и e – масса и заряд иона, U – напряжение постоянного тока, V – амплитуда переменного напряжения, Ω – угловая частота ВЧ напряжения, r_0 – радиус поля.

Потенциалы, приложенные к противоположным парам электродов при частотной или фазовой модуляции, будут равны:

$$F(t) = \pm(U - V \cos[\Omega t + m \cos \omega t]), \quad (3)$$

где U – напряжение постоянного тока, V – дополнительное ВЧ-напряжение, m – параметр модуляции (индекс модуляции), $\Omega = 2\pi f$ – угловая частота, t – время. Уравнение (3) справедливо как для частотной, так и для фазовой модуляции. Их отличие заключается в технической реализации типа модуляции [6].

Следовательно, в квадрупольной линейной ионной ловушке ионы будут заключены в потенциале $\Phi(x, y, t)$, заданном как:

$$\Phi(x, y, t) = [U + V \cos(\Omega t + m \cos \omega t)] \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}, \quad (4)$$

где x и y – поперечные координаты КФМ, а r_0 – радиус поля, то есть расстояние от центральной оси до электрода.

По второму закону Ньютона уравнение движения иона с массой m_i и зарядом e будет иметь вид:

$$m_i \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad m_i \frac{d^2 y}{dt^2} = -e \frac{\partial \Phi}{\partial y}. \quad (5)$$

Введем новые безразмерные параметры

$$\nu = \frac{\omega}{\Omega}; \quad \tilde{x} = \frac{x}{r_0}; \quad \tilde{y} = \frac{y}{r_0}; \quad \xi = \Omega t/2. \quad (6)$$

Произведем замену переменных и, оставляя исходные обозначения для поперечных координат, получим:

$$x'' + \{a - 2q \cos[2(\xi - \xi_0) + m \cos(2\nu(\xi - \xi_0))]\}x = 0, \quad (7)$$

$$y'' - \{a - 2q \cos[2(\xi - \xi_0) + m \cos(2\nu(\xi - \xi_0))]\}y = 0, \quad (8)$$

где ξ_0 – начальная фаза, ν – относительная частота сигнала модуляции, m – параметр модуляции, x и y – поперечные координаты, нормированные к r_0 , r_0 – радиус поля, a и q – параметры уравнения Маттье:

$$a = \frac{8eU}{m_i \Omega^2 r_0^2}; \quad q = \frac{4eV}{m_i \Omega^2 r_0^2}. \quad (9)$$

Метод построения островов стабильности

Метод построения островов стабильности на плоскости координат (a, q) представлен подробно в работах [3, 7, 8].

На рисунке 2 представлена диаграмма стабильности для параметра модуляции $m = 0,155$ и частоты модуляции $\nu = 25/13$. По осям отложены параметры уравнения Маттье: по оси абсцисс – параметр стабильности q , а по оси ординат – параметр стабильности a .

Узкая область стабильности, вытянутая вдоль изолинии β_x называется X-островом стабильности. На диаграммах, образованных квадрупольными потенциалами с относительными частотами возбуждения $\nu = \beta, \beta \pm 1, \beta \pm 2$, можно увидеть, что линия сканирования $a = 2\lambda q$ проходит только через X-остров. Это говорит о том, что данные острова не подвергаются «затенению», что исключает наложение масс-спектров.

Как видим на рисунке 2, линия сканирования $a = 2\lambda q$ не пересекает другие острова стабильности, за исключением крайнего левого Y-острова, который, тем не менее, имеет очень маленькое пропускание, вследствие чего им можно пренебречь.

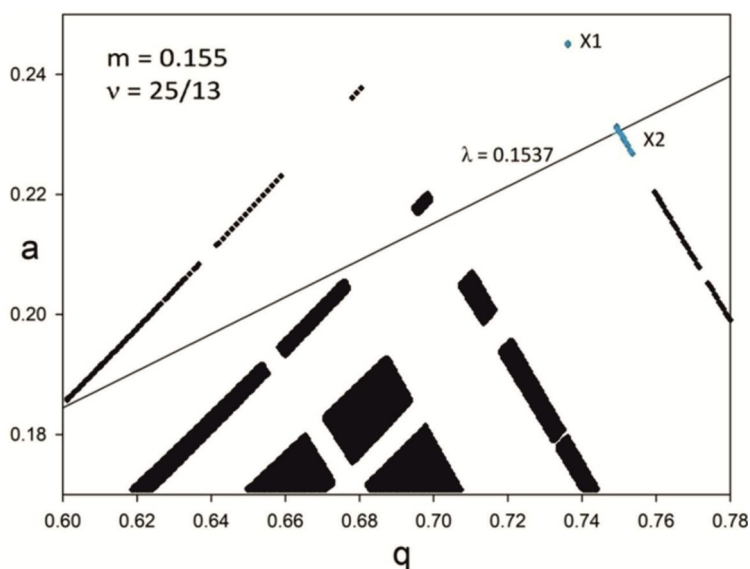


Рисунок 2 – Острова стабильности, полученные при фазовой модуляции ВЧ напряжения с параметрами $m = 0,155$ и частотой $\nu = 25/13$

Figure 2 – Stability islands created by phase modulation with parameters $m = 0,155$ and $\nu = 25/13$

На рисунке 3 представлены две группы X-островов стабильности (X1 и X2), формируемые фазовой модуляцией ВЧ напряжения с различными значениями сигнала с индексом m при относительной частоте $\nu = 25/13$. При увеличении параметра m происходит смещение островов вверх и вправо по диаграмме стабильности. Также стоит отметить, что при увеличении параметра m происходит сужение полосы пропускания. На рисунке 3 мы видим, что острова X1 не пересекаются одной линией сканирования. Для данных островов параметр сканирования $\lambda = 0,1637; 0,1641; 0,1645$. В случае с островами стабильности X2 ситуация

противоположна. Линия пересекает все представленные острова и имеет параметр $\lambda = 0,1537$. Таким образом, при работе в островах X2, изменяя параметр m , мы имеем возможность регулировать разрешающую способность и пропускание для данного случая.

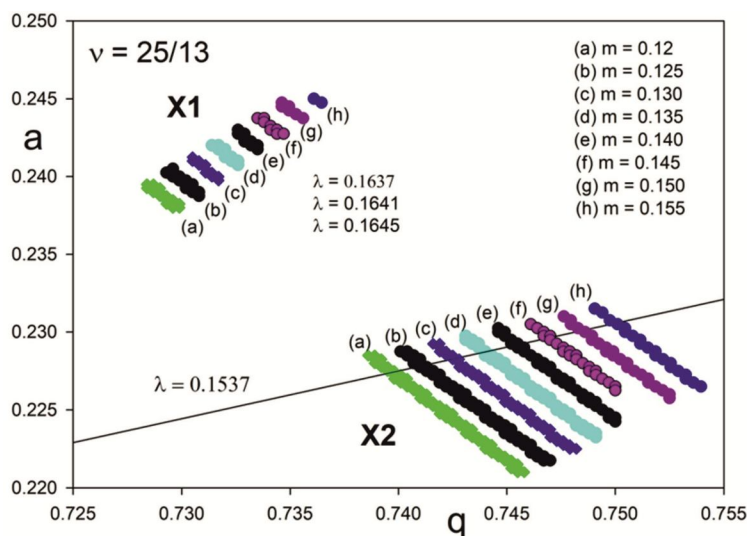


Рисунок 3 – Острова стабильности, полученные при фазовой модуляции ВЧ напряжения с различными значениями параметра m при относительной частоте $\nu=25/13$
Figure 3 – Stability islands created by phase modulation with various parameters m and $\nu = 25/13$

Результаты

На рисунке 4 представлена форма массового пика для X-острова стабильности с индексом сигнала $m = 0,195$ и относительной частотой $\nu = 25/13$. Сканирование острова проводилось по линии сканирования $\lambda = \frac{a}{2q} = 0,1537$. Как мы видим, коэффициент пропускания для данного массового пика составляет $\sim 16\%$. Разрешение по 10 %-му уровню массового пика $R_{0,1} = 5450$, а для 50 %-го уровня $R_{0,5} = 7550$.

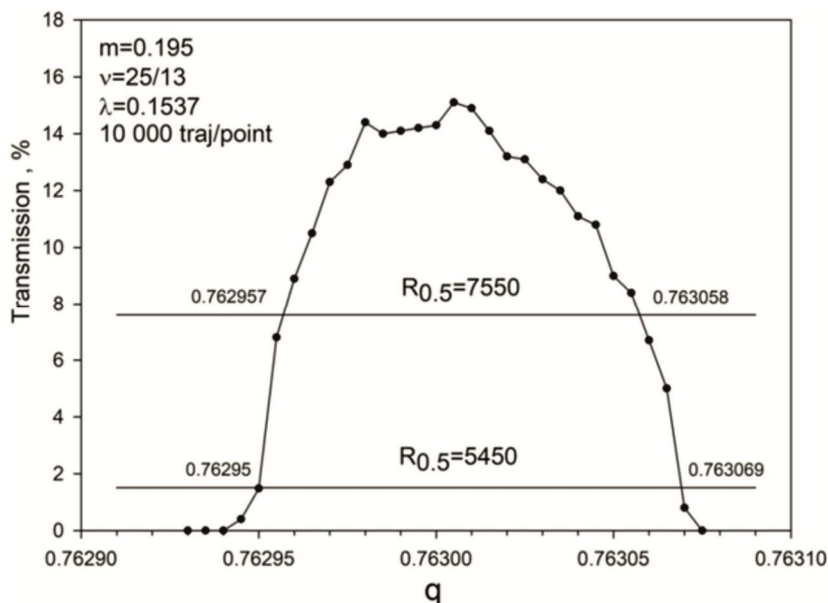


Рисунок 4 – Контур массового пика для X-острова стабильности с индексом сигнала $m = 0,195$ и относительной частотой $\nu = 25/13$. Линия сканирования $\lambda = \frac{a}{2q} = 0,1537$

Figure 4 – Mass peaks shape for X-island of stability created by phase modulation with parameters $m = 0,195$ and $\nu = 25/13$. Scanning line $\lambda = \frac{a}{2q} = 0,1537$

На рисунке 5 представлена зависимость разрешающей способности $R_{0,1}$ от параметра m для островов стабильности X2, представленных на рисунке 3. Из графика видно, что с повышением параметра m происходит и повышение разрешающей способности $R_{0,1}$.

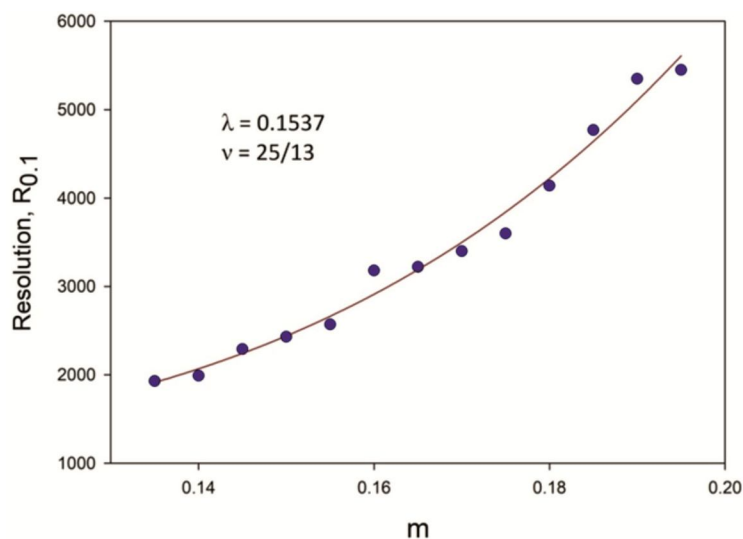


Рисунок 5 – Кривая зависимости разрешающей способности $R_{0,1}$ от параметра возбуждения m для X2 островов стабильности при относительной частоте $\nu = 25/13$ и параметре сканирования $\lambda = 0,1537$

Figure 5 – Curve of resolution $R_{0,1}$ dependence on excitation parameter m for X2 – stability islands with parameters $\nu = 25/13$ and $\lambda = 0,1537$

На рисунке 6 представлены контуры возбуждения для X-острова стабильности с индексом $m = 0,17$ и частотой $\nu = 25/13$ для различных значений времени сканирования n . Как видно из рисунка, при малом времени сканирования ($n = 50$ периодов) массовый пик имеет заметные «хвосты». Наличие «хвостов» ограничивает разрешающую способность и изотопическую чувствительность. Повышение времени сортировки устраняет эту проблему, но требует увеличения рабочей частоты или увеличения длины электродов. Из рисунка 6 следует, что достаточное время сортировки $n = 100$ периодов.

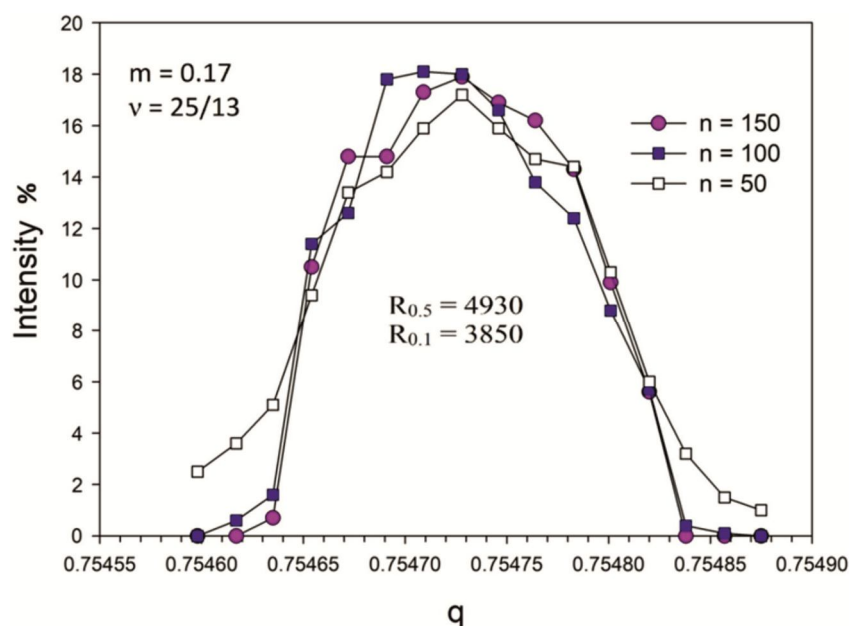


Рисунок 6 – Контур массового пика для X-острова стабильности с индексом сигнала $m = 0,17$ и относительной частотой $\nu = 25/13$

Figure 6 – Mass peaks shapes for X-island of stability created by phase modulation with parameters $m = 0,17$ and $\nu = 25/13$

Заключение

В сравнении с другими способами возбуждения колебаний ионов, [11] представленный метод масс-сепарации в узких X-островах стабильности имеет превосходные характеристики: малое время сортировки ($n = 100 - 150$), при рекордной разрешающей способности $R_{0,1} = 5450$ с умеренным коэффициентом пропускания $\sim 16\%$. Техническая реализация частотной или фазовой модуляции питающего ВЧ квадрупольного напряжения, а так же стабильности питающих напряжений требуют анализа и экспериментальной проверки.

Благодарности

Авторы благодарят РФФИ за поддержку в выполнении данной работы. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-07-00437, 18-07-00429.

Библиографический список

1. **Kozo M.** Development of Quadrupole Mass Spectrometers and Ion Optical Devices // *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*. 2009, no. 57 (1), pp. 23-29.
2. **Konenkov N. V., Cousins L. M., Baranov V. I., Sudakov M. U.** Quadrupole Mass Filter Operation with Auxiliary Quadrupole Excitation: Theory and Experiment. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2001, no. 208, pp. 17-27.
3. **Konenkov N. V., Sudakov M. U., Douglas D. J.** Matrix Methods for the Calculation of the Stability Diagrams in Quadrupole Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2002, no. 13, pp. 597-613.
4. **Glebova T. A., Konenkov N. V.** Quadrupole mass filter transmission in island A of the first stability region with quadrupolar excitation. *European Journal of Mass Spectrometry*. 2002, no. 8, pp. 201-205.
5. **Konenkov N. V., Korolkov A. N., Makhmudov M. N.** Upper stability island of the quadrupole mass filter with amplitude modulation of the applied voltages. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2005, no. 16, pp. 379-387.
6. **Баранов А. Е., Черняк Е. Я., Корольков А. Н., Коненков Н. В.** Частотная и фазовая модуляция гармонического питания квадрупольного фильтра масс // *Масс-спектрометрия*. 2007, no. 4 (1), pp. 31-36.
7. **Douglas D. J., Konenkov N. V.** Quadrupole mass filter operation with dipole direct current and quadrupole radio frequency excitation. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2018, no. 32, pp. 1971-1977.
8. **Konenkov N. V., Seregin K. E., Makhmudov M. N., Konenkov A. N.** Stable X-islands of Quadrupole Mass Filter. *European Journal of Mass Spectrometry*. 2020, no. 26 (1), pp. 78-87.
9. **Yan Y., Seregin K. E., Konenkov N. V., Tang K., Ding C.-F.** QMF with Frequency Modulation of the Applied RF potential. *VIII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»*. 2019, no. 1, pp. 114.
10. **Konenkov N. V., Cousins L. M., Baranov V. I., Sudakov M. Yu.** Quadrupole mass filter operation with auxiliary quadrupolar excitation: theory and experiment // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2001, no. 208, pp. 17-27.
11. **Серегин К. Е., Коненков Н. В.** Квадрупольное возбуждение колебаний ионов в ловушке путем амплитудной модуляции ВЧ напряжения. *VIII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»*. 2019, no. 1, pp. 127.

UDC 543.51, 621.376.32

X-ISLANDS OF STABILITY AT PHASE MODULATION OF QUADRUPLER MASS FILTER HIGH-FREQUENCY VOLTAGE

K. E. Seregin, post-graduate student, Ryazan State University named for S. A. Yesenin, Ryazan, Russia;
orcid.org/0000-0002-4165-8058, e-mail: k.seregin@365.rsu.edu.ru

N V. Konenkov, Dr. Sc. (Phys. and Math.), full professor, Ryazan State University named for S. A. Yesenin, Ryazan, Russia;
orcid.org/0000-0002-8873-2479, e-mail: n.konenkov@365.rsu.edu.ru

The article considers the task to determine ion-optical characteristics of X-islands of stability in quadrupole mass filter for HF voltage phase modulation. The aim of the work is to determine basic parameters (viz., resolution, transmittance) for upper X-islands of stability in quadrupole mass filter formed by HF voltage phase modulation. X-islands are the islands being formed along the isolines of β_x characteristic exponent on coordinate (a, q) plane for Mathieu equation parameters. The work uses the method of mathematical modeling of the process with the ions moving through QFM (quadrupole mass filter) being the basis for modified stability diagram on coordinate (a, q) plane as well as for mass peak corresponding to the stability area under consideration (X-island) in the diagram received. The results of the research are presented as graphs.

Key words: quadrupole mass filter, phase modulation, parametric resonance, X-islands of stability, resolution, transmittance, sorting time, Gaussian ion beam.

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-73-147-153

References

1. **Kozo M.** Development of Quadrupole Mass Spectrometers and Ion Optical Devices // *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*. 2009, no. 57 (1), pp. 23-29.
2. **Konenkov N. V., Cousins L. M., Baranov V. I., Sudakov M. U.** Quadrupole Mass Filter Operation with Auxiliary Quadrupole Excitation: Theory and Experiment. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2001, no. 208, pp. 17-27.
3. **Konenkov N. V., Sudakov M. U., Douglas D. J.** Matrix Methods for the Calculation of the Stability Diagrams in Quadrupole Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2002, no. 13, pp. 597-613.
4. **Glebova T. A., Konenkov N. V.** Quadrupole mass filter transmission in island A of the first stability region with quadrupolar excitation. *European Journal of Mass Spectrometry*. 2002, no. 8, pp. 201-205.
5. **Konenkov N. V., Korolkov A. N., Makhmudov M. N.** Upper stability island of the quadrupole mass filter with amplitude modulation of the applied voltages. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2005, no. 16, pp. 379-387.
6. **Baranov A. E., Chernjak E. Ja., Korolkov A. N., Konenkov N. V.** Chastotnaja i fazovaja moduljacija garmonicheskogo pitaniya kvadropolnogo filtra mass. *Mass-spektrometrija*. 2007, no. 4 (1), pp. 31-36.
7. **Douglas D. J., Konenkov N. V.** Quadrupole mass filter operation with dipole direct current and quadrupole radio frequency excitation. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2018, no. 32, pp. 1971-1977.
8. **Konenkov N. V., Seregin K. E., Makhmudov M. N., Konenkov A. N.** Stable X-islands of Quadrupole Mass Filter. *European Journal of Mass Spectrometry*. 2020, no. 26 (1), pp. 78-87.
9. **Yan Y., Seregin K. E., Konenkov N. V., Tang K., Ding C.-F.** QMF with Frequency Modulation of the Applied RF potential. *VIII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»*. 2019, no. 1, pp. 114.
10. **Konenkov N. V., Cousins L. M., Baranov V. I., Sudakov M. Yu.** Quadrupole mass filter operation with auxiliary quadrupolar excitation: theory and experiment. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2001, no. 208, pp. 17-27.
11. **Seregin K. E., Konenkov N. V.** Kvadropolnoe возбуждение колебаний ионов в ловушке путем амплитудной модуляции VCh напряженности. *VIII Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»*. 2019, no. 1, pp. 127.