

УДК 543.51, 621.376.32

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АКСЕПТАНС X-ОСТРОВА СТАБИЛЬНОСТИ 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

А. А. Дягилев, к.т.н., доцент кафедры промышленной электроники РГРТУ имени В. Ф. Уткина, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0002-1168-0860, e-mail: dyagilew.a.a@rsreu.ru

Сравнивается эффективность согласования источника ионов с Гауссовым пучком и аксептансом квадрупольного фильтра масс (КФМ). Цель настоящего исследования состоит в сравнении эффективности согласования источника ионов и аксептанса КФМ для работы в первой области стабильности и X-острове стабильности указанным статистическим методом. Особенность задачи состоит в исследовании режима работы КФМ при относительно высоких значениях разрешающей способности $R_{0,1} = 6000$. Фильтр масс работает в обычном режиме (верхняя вершина первой области стабильности) и в X-острове стабильности, инициируемом частотной модуляцией ВЧ напряжения. Эффективность согласования указанного источника ионов с анализатором в X-острове выше на порядок. Эффективность оценивается с помощью моментов случайного распределения начальных координат и скоростей стабильных траекторий.

Ключевые слова: квадрупольный фильтр масс, частотная модуляция, параметрический резонанс, X-острова стабильности, разрешающая способность, пропускание, время сортировки, гауссов пучок ионов, аксептанс, эмиттанс.

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-73-154-160

Введение

Задача согласования аксептанса КФМ с круглыми электродами и эмиттанса источника ионов рассмотрена в статье [1] на основе функции плотности вероятности начальных координат скоростей стабильных траекторий. Эмиттанс источника ионов представляет собой пучок ионов с гауссовым случайным распределением ионов по поперечным координатам и скоростям. Безразмерная величина дисперсии ионов по скоростям определяется формулой [2]:

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{2kT_g}{m_i} \frac{1}{\pi r_0 f}}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; T_g – температура ионов; m_i – масс иона; r_0 – радиус поля; f – циклическая частота ВЧ поля. В основе формулы (1) лежит распределение Максвелла по скоростям ионов при охлаждении ионов в потоке газа [3-7]. Дисперсия ионов по x и y координатам также полагается Гауссовым пучком и равна:

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_u / r_0. \quad (2)$$

Для статического описания эффективности согласования источника ионов и аксептанса КФМ используется траекторный метод [1]. При заданных начальных случайных значениях координат и скоростей, характеризуемых дисперсиями σ_u и σ_v , рассчитывается $N = 100\,000$ траекторий на интервале времени $(0, \pi\tau)$. За время n периодов ВЧ поля достигнет детектора N_{out} ионов. В заданной точке (a, q) , соответствующей вершине контура пропускания, коэффициент пропускания равен N_{out}/N . В процессе расчета траекторий на плоскостях (x, V_x) и (y, V_y) формируем массивы из N_{out} точек. Начальные фазы помечаем фазовыми точками раз-

личных цветов. Далее из полученных массивов рассчитываем функции плотности вероятности $F_i(x, V_x)$ и $F_i(y, V_y)$. Зная функцию плотности, определяем матрицу моментов M_x [1]:

$$M_x = \begin{bmatrix} m_{xx} & m_{xy} \\ m_{yx} & m_{yy} \end{bmatrix}; \tag{3}$$

$$m_{xx} = \int_{-1,1}^{1,1} F_i(x, V_x) x^2 dx dV_x; \quad m_{VV} = \int_{-1,1}^{1,1} F_i(x, V_x) V_x^2 dx dV_x; \tag{4}$$

$$m_{xV} = m_{Vx} = \int_{-1,1}^{1,1} F_i(x, V_x) x V_x dx dV_x. \tag{5}$$

Изучение частотного спектра ВЧ напряжения показало, что существуют две частоты $\nu = 2 \pm \beta$, где $\beta = \frac{1}{P}$, P – целое и $P = 25 - 40$. Реализуются X-острова с хорошими ионно-оптическими свойствами: трапециевидальная форма пика с высокой разрешающей способностью $R_{0,1} = 5000 - 6000$ при коэффициенте пропускания 14-16 % и времени сортировки $n = 100-150$ ВЧ периодов. Один из таких островов представлен на рисунке 1. Положение острова на плоскости (a, q) параметров определяется индексом модуляции $m = 0,019$ и относительной частотой $\nu = 35/18$. Узкий остров пересекает линия сканирования $a = 2\lambda q$, которая определяет положение пика на шкале массовых чисел. X-остров (рисунок 1) получил такое название, поскольку следует изолинии характеристического показателя β_x невозмущенной первой области стабильности.

Задача настоящего исследования состоит в сравнении эффективности согласования источника ионов и акцептанса КФМ для работы в первой области стабильности и X-острове стабильности указанным статистическим методом. Особенность задачи состоит в исследовании режима работы КФМ при относительно высоких значениях разрешающей способности $R_{0,1} = 6000$.

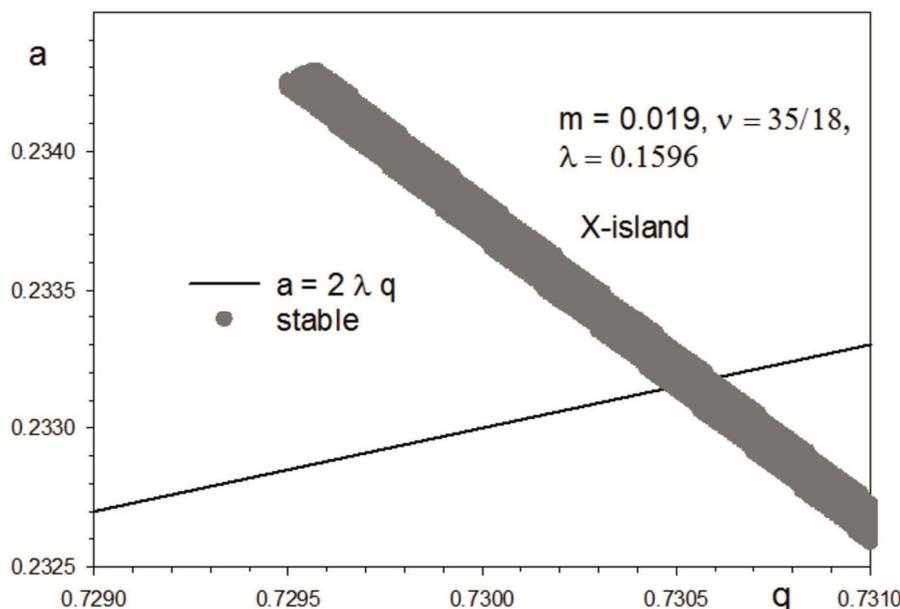


Рисунок 1 – X-остров при частотной модуляции ВЧ напряжения с параметрами: $m = 0,019, \nu = 35/18, a = 2\lambda q$ – линия сканирования с параметром $\lambda = 0,1596$

Figure 1 – X-stability island created by frequency modulation with parameters: $m = 0,019, \nu = 35/18, a = 2\lambda q$ – scanning line, $\lambda = 0,1596$

Контурь пропускания

Для построения контуров пропускания (рисунок 2) использовался траекторный метод, основанный на последовательном интегрировании уравнений движения ионов:

$$x'' + \{a - 2q \cos[2(\xi - \xi_0) + m \cos(2\nu(\xi - \xi_0))]\}x = 0, \tag{6}$$

$$y'' - \{a - 2q \cos[2(\xi - \xi_0) + m \cos(2\nu(\xi - \xi_0))]\}y = 0. \tag{7}$$

В уравнениях (6) и (7) x и y – поперечные координаты, нормированные на r_0 , a и q – безразмерные параметры:

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

где U – постоянное и V – амплитуда переменного напряжения $\pm(U - V \cos[\Omega t + 2m \cos \omega t])$, прикладываемых к противоположным парам электродов, Ω – угловая частота ВЧ напряжения, ω – угловая частота напряжения модуляции, m_i и e – масса и заряд иона; r_0 – радиус поля, ξ – безразмерное время, ξ_0 – начальная фаза, $\nu = \omega / \Omega$ – относительная частота модуляции, m – индекс модуляции.

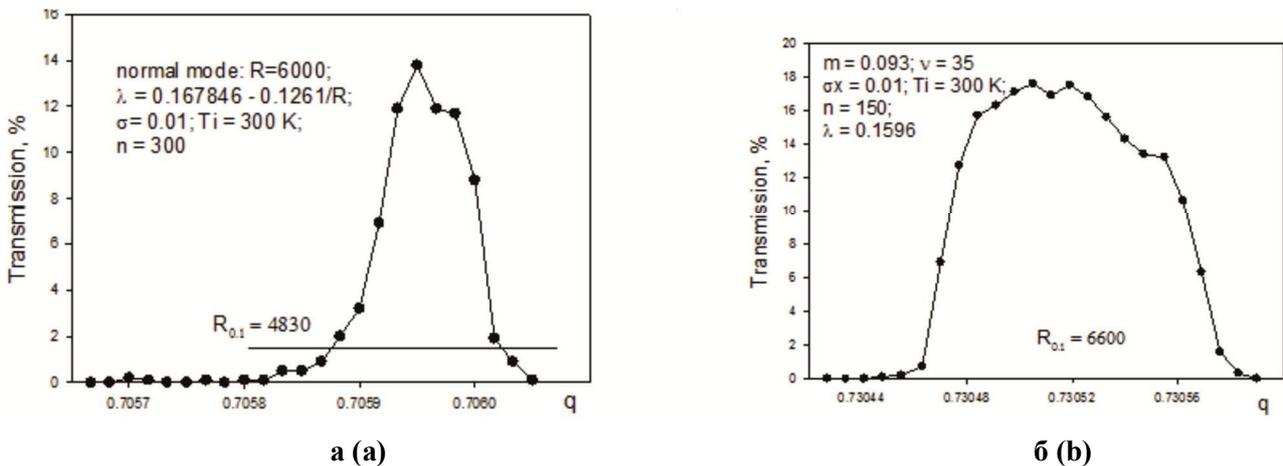


Рисунок 2: а – Рассчитанный массовый пик в обычном режиме работы КФМ (а).

Дисперсии ионов по скоростям $\sigma_v = 0,007\pi r_0 f$ и координатам $\sigma_x = 0,01r_0$, соответственно.

Время сортировки $n = 300$ периодов ВЧ поля, б – X-остров стабильности с параметрами: индекс частотной модуляции $m = 0,093$, относительная частота модуляции $\nu = 35/18$, $n = 150$. Параметр λ линии сканирования $a = 2\lambda q$ равен $\lambda = 0,1596$

Figure 2: а – X-stability island created by frequency modulation with parameters: $\sigma_v = 0,007\pi r_0 f$ and in coordinates $\sigma_x = 0,01r_0$. Sorting time $n = 300$ periods of RF field, б – Mass peaks shapes for created by the frequency modulation X – island with parameters: $m = 0,093$, $\nu = 35/18$, $n = 150$, $a = 2\lambda q$ – scanning line, $\lambda = 0,1596$

Заметим, что при $m = 0$ уравнения Хилла (6), (7) переходят в уравнения Матье, описывающие движение ионов в фильтре масс. Важно отметить, что период изменения начальной фазы ξ_0 равен π для уравнения Матье и $P\pi$ для уравнения Хилла, если $\nu = n + k/P$, где $n = 0,1,2, \dots$, k/P – простая несократимая дробь, k и P – целые числа.

На рисунке 2 приведены рассчитанные контуры пропускания (массовые пики) в обычном режиме сепарации (рисунок 2, а) и в X-острове стабильности (рисунок 2, б). Можно видеть преимущества работы в X-острове стабильности: форма пика – трапецеидальная, требуемое время сортировки n в два раза меньше, коэффициент пропускания выше. Для прояснения такого различия в эффективности согласования эмиттанса источника и акцептанса анализатора проанализируем распределение начальных условий на фазовых плоскостях (x, V_x) и (y, V_y) .

Статистический анализ

На рисунке 3 приведены распределения начальных координат и скоростей в первой области (рисунок 3, а, б) и в X-области стабильности (рисунок 3, в, д).

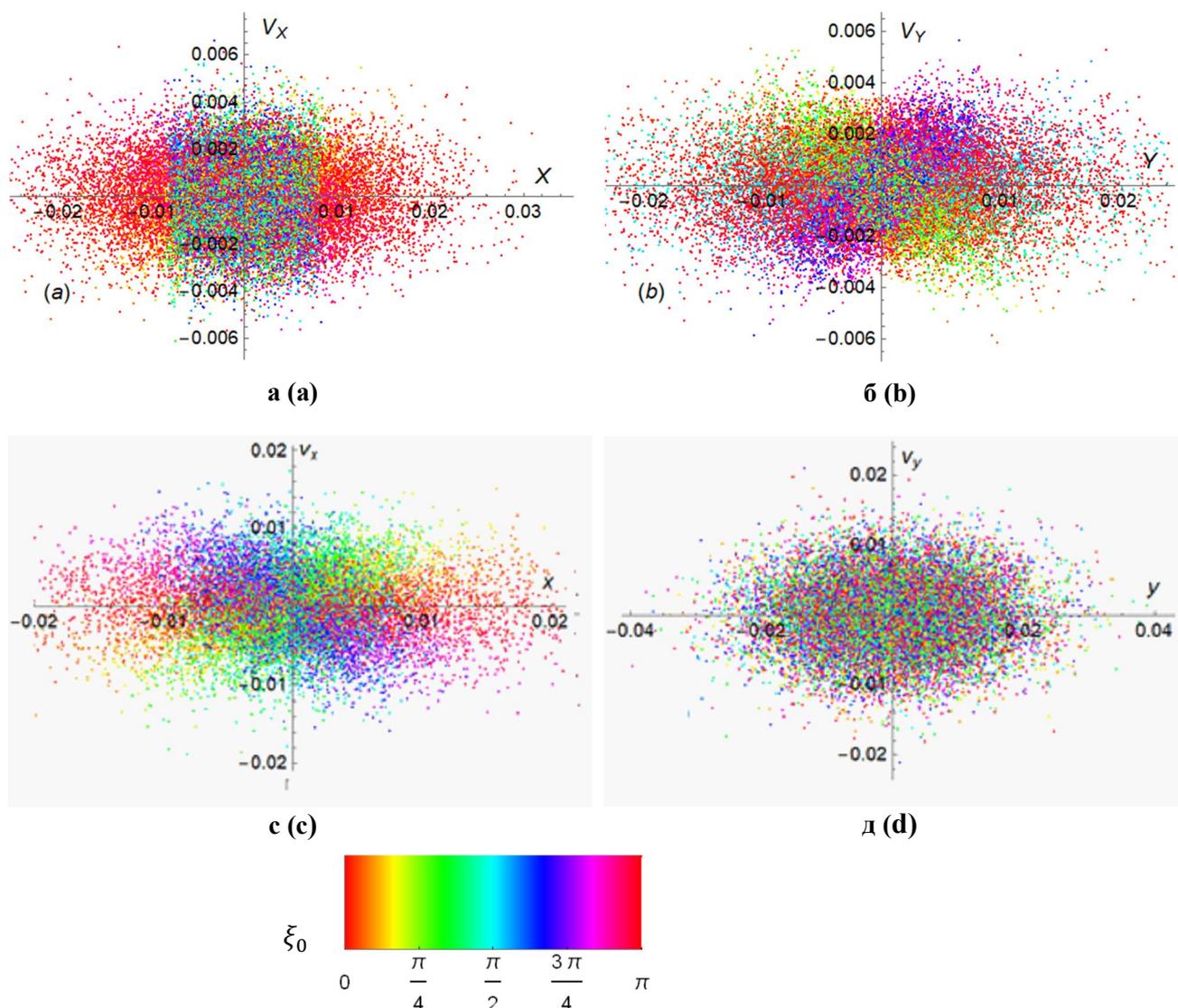


Рисунок 3 – Распределения начальных координат и скоростей стабильных траекторий в X и Y направлениях в первой области стабильности (а, б) при следующих параметрах:

$n = 300, a = 0,2368, q = 0,70595$ и в X-области стабильности (с, д) при следующих параметрах $n = 150, a = 0,2332, q = 0,73052$. Гауссово распределение начальных координат и скоростей с дисперсиями $\sigma_x = 0,01r_0$ и $\sigma_v = 0,007\pi r_0 f$

Figure 3 – Distribution of initial coordinates and velocities of stable trajectories in X and Y directions in the first stability region (a, b) with the following parameters $n = 300, a = 0,2368, q = 0,70595$ and in the X-stability region (c, d) with the following parameters $n = 150, a = 0,2332, q = 0,73052$. Gaussian distribution of initial coordinates and velocities with dispersions $\sigma_x = 0,01r_0$ and $\sigma_v = 0,007\pi r_0 f$

Из рисунка 3 можно визуально заметить, что облако точек занимает большую фазовую площадь для X-острова (рисунок 3, с, д) в сравнении с площадью для первой области (рисунок 3, а, б). Этот факт может быть описан количественно на основе функции плотности вероятности, определенной численно по ансамблю точек на фазовых плоскостях рисунок 3.

Функции $F(x, V_x)$ и $F(y, V_y)$ представлены графически на рисунке 4 для первой области стабильности (рисунки 4, а, б) и для X-острова (рисунки 4, с, д).

В первой области стабильности при больших значениях разрешающей способности $R = 6000$ аксептанс (область допустимых начальных координат и скоростей) в (x, V_x) плоскости меньше, чем в (y, V_y) плоскости (рисунок 4, а, б). Область допустимых начальных скоростей по X-координате очень мала (рисунок 4, а).

Белыми прямоугольниками на рисунок 4, а, б, с, д отмечены границы функции плотности вероятности, где ее значение пренебрежимо мало. Отсюда следует, что аксептансы по X и Y координатам для X-острова значительно превышают аксептансы для первой области. Кроме этого, величины максимумов функции плотности вероятности больше для X-острова стабильности.

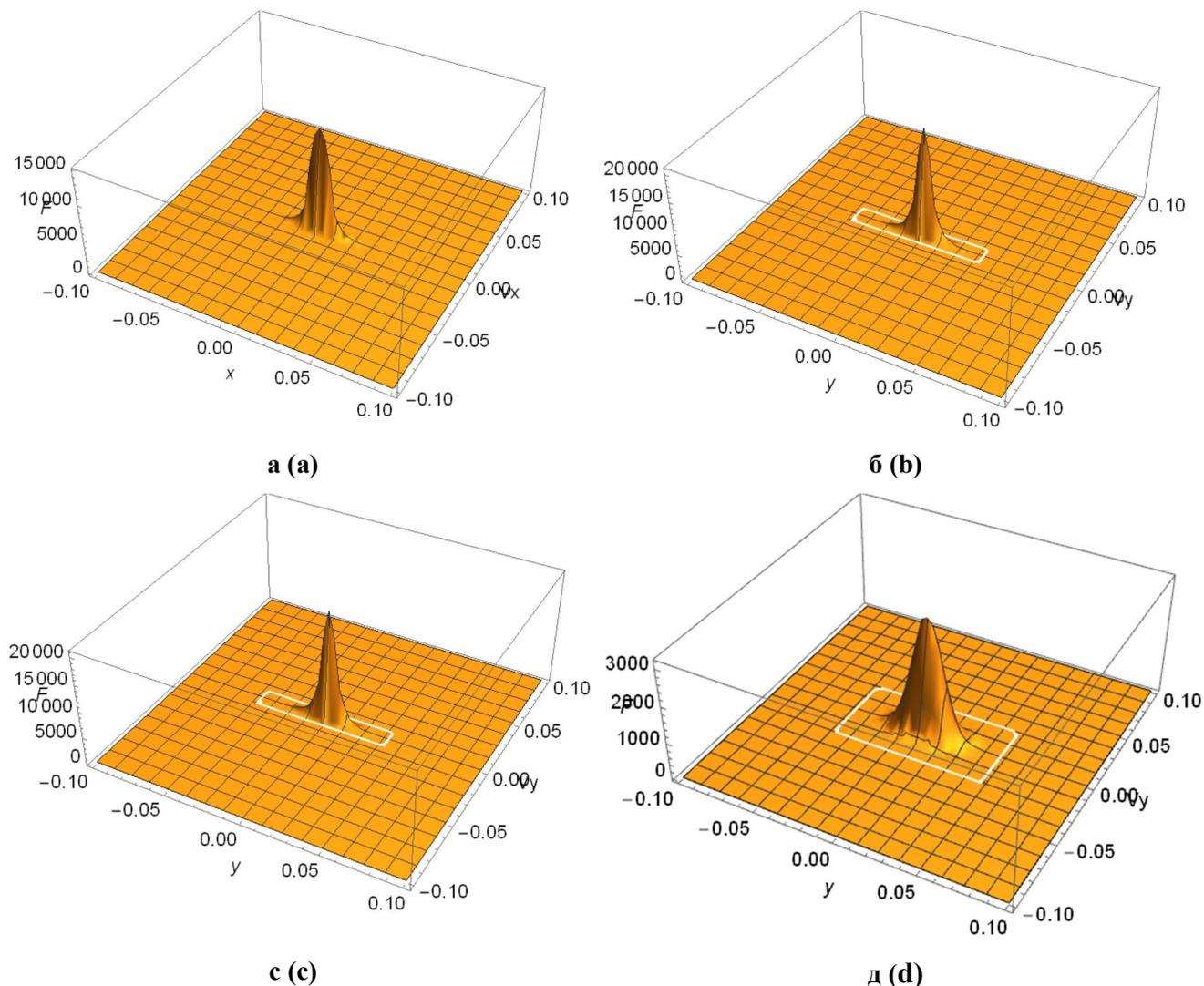


Рисунок 4 – Функции плотности вероятности для первой области стабильности (а, б) и для X-острова стабильности (с, д)

Figure 4 – Probability density functions for the first stability region (a, b) and for X – stability islands (c, d)

Обсуждение результатов

Перейдем к количественному описанию статистического аксептанса двух режимов работы. Используя формулы (3) – (5) и функции $F(u, \dot{u})$ (рисунок 4) найдем элементы матриц моментов M_x и M_y для X-острова:

$$M_x = \begin{bmatrix} 3,65 * 10^{-5} & -1,02 * 10^{-8} \\ -1,02 * 10^{-8} & 1,85 * 10^{-5} \end{bmatrix}; M_y = \begin{bmatrix} 1,00 * 10^{-4} & 1,12 * 10^{-7} \\ 1,12 * 10^{-7} & 2,46 * 10^{-5} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

и для первой области стабильности:

$$M_x = \begin{bmatrix} 5 * 10^{-5} & 3,2 * 10^{-8} \\ 3,2 * 10^{-8} & 2,43 * 10^{-6} \end{bmatrix}; M_y = \begin{bmatrix} 4,9 * 10^{-5} & 2,5 * 10^{-9} \\ 2,5 * 10^{-9} & 2,1 * 10^{-5} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

Элемент $m_{11} = \sigma_{xx}^2$ и $m_{22} = \sigma_{VV}^2$, где σ_{xx} – дисперсия разброса точек по оси x и σ_{VV} – дисперсия начальных поперечных скоростей относительно оси V (рисунок 4, а). Величины $m_{12} = m_{21}$ характеризуют степень асимметрии распределения фазовых точек.

Контуры картин распределения фазовых точек (рисунок 3) приблизительно имеет вид эллипсов. Полуосями этих эллипсов могут служить дисперсии σ_{xx} и σ_{VV} по соответствующим осям x и V . Уравнения эллипсов захвата КФМ в заданном режиме работы имеет вид:

$$\frac{u^2}{m_{11}} + \frac{v^2}{m_{22}} = 1, \quad (11)$$

где $u = x$ или $u = y$. Количественно величину акцептанса или эффективность согласования можно характеризовать площадью эллипса [1]:

$$S = \pi \sqrt{m_{11} m_{22}}. \quad (12)$$

Таким образом, величины акцептансов для первой области стабильности $S_x = 3,46 * 10^{-6}$ (рисунок 3, а) и $S_y = 3,19 * 10^{-6}$ (рисунок 3, б) и для X-острова – $S_x = 8,16 * 10^{-5}$ (рисунок 3, в) и $S_y = 1,56 * 10^{-5}$ (рисунок 3, д). Комбинированный акцептанс ($S_x S_y$) в X-острове приблизительно в 11,5 раз больше, чем в первой области. В тоже время отношение коэффициентов пропускания (отношение высот пиков, рисунок 2) 18:14 весьма мало. Возможно, что связь между коэффициентом пропускания и комбинированным акцептансом – нелинейная.

Здесь имеет место одномерная сортировка ионов на X-электродах, на которые подают положительный потенциал $+U$ при анализе положительных ионов. Поэтому акцептанс по X-координате намного меньше акцептанса по Y-координате.

Заключение

Эффективность согласования Гауссова источника ионов с акцептансом квадрупольного фильтра масс больше для X-острова по сравнению с первой областью стабильности при высокой разрешающей способности $R_{0,1} = 6000$. Уровень пропускания КФМ в 18 % соответствует дисперсии $\sigma_{xx} \cong 0,006r_0$ для X-координаты и $\sigma_{yy} \cong 0,01r_0$ для Y-координаты (9). Для радиуса пучка $3\sigma_{uu}$ и $r_0 = 4,17 \text{ мт}$ находим параметры эллиптического сечения пучка $3\sigma_{xx} \cong 76 \text{ мт}$ и $3\sigma_{yy} \cong 125 \text{ мт}$. Использование транспортировки ионов в газах возможно позволит решить проблему согласования. Однако главной проблемой является создание ВЧ генератора на несколько киловольт с индексом модуляции $m = 0,02$ и частотой модуляции $\nu = 35/18$.

Благодарности

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

Библиографический список

1. Douglas D. J., Konenkov A. N., Konenkov N. V. Coupling Gaussian Input Beam in the QMF with Round Rods. International Journal of Mass Spectrometry. 2020, в печати.
2. Konenkov N. V., Londry F., Ding C.-F., Douglas D. J. Linear Quadrupoles with Added Hexapole Fields. Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 2006, no. 17, pp. 1063-1073.
3. Douglas D. J., French J. B. Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles. Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 1992, no. 3, pp. 398-408.
4. Kelly R. T., Tolmachev A. V., Page J. S., et al. The ion funnel: theory, implementations, and applications. Mass Spectrometry Reviews. 2010, no. 29, pp. 294-312.
5. Tolmachev A. V., Kim T., Udseth H. R. et al. Simulation-based optimization of the electrodynamic ion funnel for high sensitivity electrospray ionization mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry. 2000, no. 203, pp. 31-47.

6. **Ibrahim Y., Tang K., Tolmachev A. V., et al.** Improving Mass Spectrometer Sensitivity Using a High – Pressure Electrodynamic Ion Funnel Interface. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2006, no. 17, pp. 1299-1305.

7. **Kurnin I. V., Yavor M. I.** Ion beam transport in gas-filled radio-frequency quadrupole at intermediate pressures. *Technical Physics*. 2009, no. 54, pp. 1355-1362.

UDC 543.51, 621.376.32

STATISTICAL ACCEPTANCE OF X-ISLAND OF STABILITY OF QUADRUPLE MASS FILTER

K. E. Seregin, post-graduated 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

A. A. Dyagilew, Ph.D. (Tech.), associate professor, Ryazan State Radio Engineering University, Ryazan, Russia;

orcid.org/0000-0002-1168-0860, e-mail: dyagilew.a.a@rsreu.ru

In the article the effectiveness of ion source matching with Gaussian beam is compared with acceptance of quadrupole mass filter (QFM). The aim of the present research is the comparison between the effectiveness of ion source matching and acceptance of QFM which is used to investigate first stability region and X-stability island with the stated statistical method. The peculiarity of the task is in the investigation of QFM operation mode with comparatively high resolution value $R_{0,1} = 6000$. Mass filter works in a customary mode (high peak of the first stability region) and in X-stability island initiated by the RF voltage frequency modulation. The effectiveness of the mentioned ion source matching with the analyzer in X-island is by an order higher. The effectiveness is evaluated with the help of several random distributions of initial coordinates and velocities of stable trajectories.

Key words: quadrupole mass filter, frequency modulation, parametric resonance, X-stability islands, resolution, transmission, scanning time, Gaussian ion beam, acceptance, emittance.

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-73-154-160

References

1. **Douglas D. J., Konenkov A. N., Konenkov N. V.** Coupling Gaussian Input Beam in the QMF with Round Rods. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2020, в печати.

2. **Konenkov N. V., Londry F., Ding C.-F., Douglas D. J.** Linear Quadrupoles with Added Hexapole Fields. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2006, no. 17, pp. 1063-1073.

3. **Douglas D. J., French J. B.** Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 1992, no. 3, pp. 398-408.

4. **Kelly R. T., Tolmachev A. V., Page J. S., et al.** The ion funnel: theory, implementations, and applications. *Mass Spectrometry Reviews*. 2010, no. 29, pp. 294-312.

5. **Tolmachev A. V., Kim T., Udseth H. R. et al.** Simulation-based optimization of the electrodynamic ion funnel for high sensitivity electrospray ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2000, no. 203, pp. 31-47.

6. **Ibrahim Y., Tang K., Tolmachev A. V., et al.** Improving Mass Spectrometer Sensitivity Using a High – Pressure Electrodynamic Ion Funnel Interface. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2006, no. 17, pp. 1299-1305.

7. **Kurnin I. V., Yavor M. I.** Ion beam transport in gas-filled radio-frequency quadrupole at intermediate pressures. *Technical Physics*. 2009, no. 54, pp. 1355-1362.