

01;10

## Предельное сжатие ионного облака на буферном газе в ВЧ-полях с квадратичным распределением потенциала

© Д.В. Кирюшин, В.С. Гуров, Е.В. Мамонтов

Рязанский государственный радиотехнический университет,  
391000 Рязань, Россия  
e-mail: alex-dyagilev@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 6 июня 2007 г.)

На основе газокинетической теории разработана модель движения ионов в ВЧ-полях с квадратичным распределением потенциала при наличии буферного газа. С использованием представлений теории зон захвата получены выражения для предельных значений координат заряженных частиц. Аналитические расчеты подтверждаются результатами компьютерного моделирования.

PACS: 34.50.-s

В динамических масс-спектрометрах типа фильтра масс и ионной ловушки для уменьшения энергии ионов применяется буферный газ, в качестве которого обычно используют гелий. При разработке подобных приборов возникает задача оценки влияния буферного газа на движение заряженных частиц в двумерных или трехмерных ВЧ-полях с квадратичным распределением потенциала. Для решения этой задачи используются модели, рассматривающие движение заряженных частиц как наложение двух независимых процессов — движение ионов в линейном электрическом ВЧ-поле и столкновений заряженных частиц с молекулами нейтрального газа [1,2]. Менее разработанным в этой модели является механизм определения моментов соударений и расчета параметров движения заряженных частиц после столкновений с молекулами буферного газа.

Целью настоящей работы является усовершенствование этого механизма, создание на его основе более точной и надежной модели движения заряженной частицы в линейных ВЧ-полях в присутствии буферного газа и определение в этих условиях предельных параметров траекторий движения ионов.

Движение ионов в переменном поле с квадратичным распределением потенциала при питании анализатора импульсным напряжением прямоугольной формы описывается уравнением Матье–Хилла [3]. Для координаты  $z$  уравнение имеет вид

$$\frac{d^2z}{dt^2} + 2[a - q\Psi(t)]z = 0, \quad (1)$$

где  $z$  — нормированная на  $r_0$  ( $r_0$  — минимальное расстояние от начала координат до электродов) переменная,  $a$  и  $q$  — параметры Матье [4],  $\Psi(t)$  — нормированная прямоугольная функция с периодом  $T$ , время нормировано на период ВЧ-поля  $T$ . Решения уравнения (1) на  $n$ -м цикле ВЧ-поля для положительных и отрицательных значений функции  $\Psi(t)$  выражаются через

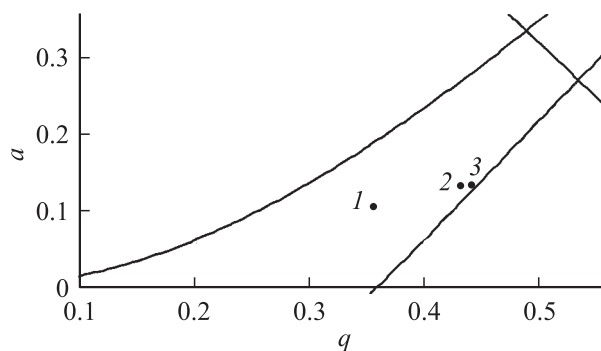
гиперболические и тригонометрические функции [4]

$$z = Z_{1n} \operatorname{ch}(\omega_1 t_1) + V_{1n} \operatorname{sh}(\omega_1 t_1)/\omega_1, \quad \Psi > 0,$$

$$z = Z_{2n} \cos(\omega_2 t_2) + V_{2n} \sin(\omega_2 t_2)/\omega_2, \quad \Psi < 0, \quad (2)$$

где  $\omega_1 = \sqrt{q-a}$ ,  $\omega_2 = \sqrt{q+a}$ , а  $Z_{1n,2n}$  и  $V_{1n,2n}$  — координаты и скорости частиц соответственно в начале положительного и отрицательного полупериодов ВЧ-поля. Аналогичные решения могут быть записаны для других координат. В дальнейшем будем рассматривать движение заряженных частиц по координате  $z$ . Вид решений уравнения (1) определяется значениями параметров  $a$  и  $q$ , которые на плоскости  $a, q$  образуют стабильные и нестабильные области [3].

На рис. 1 изображен фрагмент первой области стабильности диаграммы стабильности. В соответствии с решениями уравнений Матье–Хилла движение частиц в отсутствие столкновений полностью определяется значениями координат и скоростей в любой заданный момент времени. Методы моделирования движения заряженных частиц в ВЧ-поле с квадратичным распределением потенциала при отсутствии столкновений хорошо изучены [5,6]. Наиболее подходящим для решения



**Рис. 1.** Фрагмент I зоны стабильности для трехмерной ионной ловушки при  $a > 0$ ,  $q > 0$  для питающего напряжения прямоугольной формы; 1, 2, 3 — рабочие точки ионов, использованные при моделировании:  $a = 0.1054, 0.131, 0.1339$ ,  $q = 0.353, 0.43, 0.4397$ .

поставленной задачи, с нашей точки зрения, является матричный метод [7], который и применялся в данной работе.

Существующие модели движения заряженных частиц в линейных ВЧ-полях при наличии тормозящего газа учитывали столкновения ионов с молекулами буферного газа на основе модели твердых сфер [1,2]. При этом в [1] расчет скоростей ионов после столкновения ведется по упрощенной схеме, не учитывающей изменения направления скорости. В результате значения скоростей заряженных частиц оказываются монотонно убывающими функциями. В [2] используется модель твердых сфер с уточнением длины свободного пробега в зависимости от относительной скорости движения ионов и молекул буферного газа. Однако при этом не раскрыт механизм определения углов рассеяния ионов при столкновении.

В настоящей работе предлагается учитывать взаимодействие ионов и молекул в столкновительных процессах посредством поляризационного потенциала [8]

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{2r^4}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость молекул рассматриваемого газа,  $e$  — заряд электрона,  $r$  — расстояние между молекулой и ионом. При наличии поляризационного взаимодействия время между столкновениями не зависит от скорости относительного движения частиц и определяется соотношением [8]

$$\tau = \frac{1}{ne} \sqrt{\frac{\epsilon_0 m_r}{\pi \alpha}}, \quad (4)$$

где  $n$  — концентрация молекул буферного газа,  $m$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $m_r = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ .

Для поляризационного взаимодействия характерна некоторая энергия  $\epsilon'$ , при достижении которой поляризационное сечение становится меньше газокинетического. С точки зрения модели твердых шаров это означает, что захват на орбиту при поляризационном взаимодействии происходит при значениях прицельного параметра, меньших, чем радиус молекулы. Очевидно, что в этой ситуации захват на орбиту становится невозможным и рассеяние приобретает газокинетический характер. Пороговую энергию  $\epsilon'$  можно оценить, если поляризационное сечение приравнять к газокинетическому

$$\epsilon' = 8\pi^2 a_0^4 \beta I_0 / \sigma, \quad (5)$$

где  $i_0 = 13.6$  eV,  $a_0 = 0.528 \cdot 10^{-8}$  cm — боровский радиус,  $\beta = \alpha/a_0^3$ ,  $\sigma$  — газокинетическое сечение рассеяния, а  $\epsilon'$  — энергия относительного движения частиц в системе центра масс. Для гелия  $\beta = 1.45$ . Для рассеяния  $\text{He}^+$  в He  $\epsilon' = 0.57$  eV. При рассеянии других ионов на He

пороговая энергия в eV рассчитывается по формуле [8]

$$\epsilon' = 0.57 \left( \frac{\sigma_0}{\sigma} \right), \quad (6)$$

где  $\sigma_0 = 1.45 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> — газокинетическое сечение гелия, а  $\sigma$  — газокинетическое сечение рассеяния рассматриваемого иона на атоме гелия.

Из сказанного следует, что при моделировании столкновительных процессов необходимо учитывать возможность существования двух типов рассеяния: столкновений, обусловленных поляризационным взаимодействием, и столкновений твердых шаров. В первом случае остается постоянным время  $\tau$  между столкновениями, а во втором — расстояние  $l$ , проходимое ионами между столкновениями. Это обстоятельство учитывается при расчете вероятности  $P$  столкновения. Для поляризационного взаимодействия

$$P = 1 - \exp(-t/\tau), \quad (7)$$

где  $\tau$  — характерное время между столкновениями,  $t$  — шаг интегрирования уравнения движения частицы. Для столкновений твердых шаров

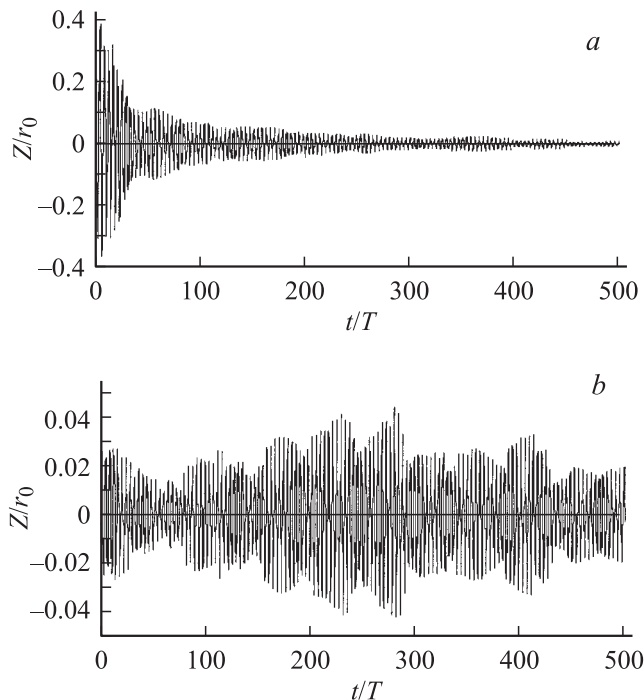
$$P = 1 - \exp(-l/\lambda), \quad (8)$$

где  $l$  — расстояние, пройденное ионом за время  $t$ ,  $\lambda$  — длина свободного пробега в газокинетической теории.

При расчете скоростей ионов после столкновений использовалась система центра масс с выполнением в ней законов сохранения импульса и энергии. Возможность изменения энергетических состояний ионов или молекул не рассматривалась. В системе центра масс модули скоростей сталкивающихся частиц остаются постоянными. Рассеяние в системе центра масс является изотропным, так что угол рассеяния можно считать случайной величиной. Полярный угол изменяется в диапазоне от 0 до  $2\pi$ , а азимутальный угол — в диапазоне от 0 до  $\pi$ .

Результаты расчета траекторий некоторых ионов в ВЧ-поле с буферным газом представлены на рис. 2. Анализ траекторий (рис. 2, а) показывает, что для ионов 200 массы с рабочими точками в глубине зоны стабильности и при значении начальной координаты  $z_0 \approx 0.1r_0$  наблюдается процесс постепенного уменьшения амплитуды колебаний. Этот процесс носит случайный характер. Усредненное минимальное значение амплитуды колебаний заряженных частиц составляет порядка  $0.02r_0$ . При задании начальной координаты ниже этого значения ( $z_0/r_0 = 0.01$ ; рис. 2, б) изменения амплитуды носят стохастический характер. Амплитуда колебаний заряженных частиц составляет  $(0.01-0.04)r_0$  вне зависимости от начальных координат.

Для интерпретации полученных результатов использовалась теория зон захвата ионов в фазовом пространстве [9]. В поле с идеальным квадратичным распределением потенциала зоны захвата имеют вид эллипсов с параметрами  $A, B$  и  $\alpha$ , зависящими от положения рабочей точки ионов в области стабильности и от фазы



**Рис. 2.** Траектории ионов в трехмерной ионной ловушке при наличии буферного газа. Параметры  $a = 0.1054$ ,  $q = 0.353$ , масса ионов 200 u.

ВЧ-поля. Для ионов, имеющих амплитуду колебаний  $z_m < 1$ , уравнение эллипса примет вид

$$(z \cos \alpha + v \sin \alpha)^2 / A^2 + (z \sin \alpha - v \cos \alpha)^2 / B^2 = z_m^2. \quad (9)$$

В отсутствие буферного газа траектории заряженных частиц достигают амплитудного значения  $z_m$  за некоторое число периодов ВЧ-поля. Из-за столкновений с нейтральными молекулами траектории частиц могут не достигать значения  $z_m$ . Но для анализа влияния столкновений на движение ионов использование характерного параметра  $z_m$  является полезным [10,11]. В дальнейшем будем считать его текущей амплитудой траектории движения частицы. В линейном ВЧ-поле без буферного газа фазовые точки этих ионов всегда будут лежать на вложенных эллипсах с постоянным параметром  $z_m$ , который может служить мерой удержания стабильных ионов.

Влияние столкновений на перемещение ионов на фазовой плоскости показано на рис. 3, где изображены эллипсы захвата для различных фаз ВЧ-поля. На рис. 3, *a* характеризуется рассеяние ионов при столкновениях, произошедших в фазу ВЧ-поля  $\xi = \pi/2$  или  $\xi = 3\pi/2$  (амплитуды движения всех рассеянных в эти фазы ионов уменьшились), на рис. 3, *b* — рассеяние ионов в другие фазы ВЧ-поля. Амплитуда колебаний иона 1 уменьшилась, а иона 2 — увеличилась.

Оценим влияние столкновений частиц на текущую амплитуду колебаний ионов  $z_m$ . При этом учтем, что

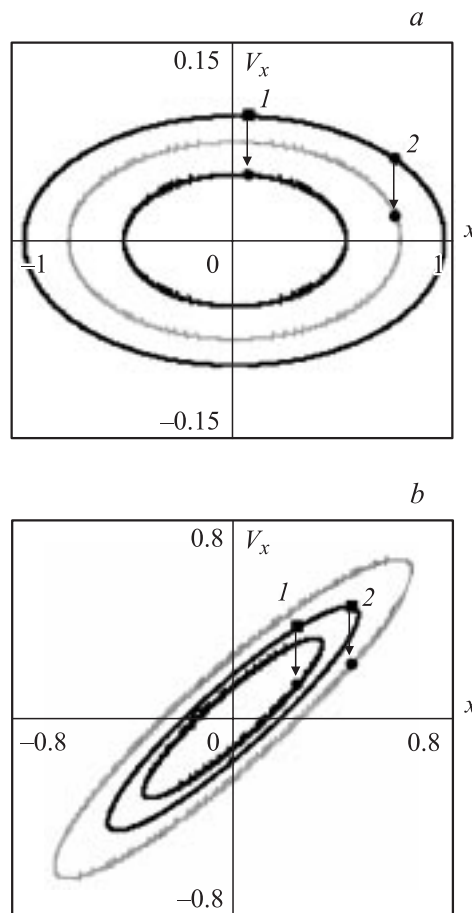
столкновение ионов с молекулами буферного газа приводит к снижению скорости заряженных частиц, так как массы и энергии ионов значительно превосходят массы и энергии молекул. При усреднении по всем углам рассеяния на неподвижном атоме имеем

$$v' = v(1 - \delta), \quad \delta = m_1/m_2,$$

где  $v$  — скорость иона до столкновения,  $v'$  — скорость иона после столкновения. Если предположить, что молекула буферного газа движется со скоростью  $v_0$  и скорость молекулы направлена под углом  $\beta$  к рассматриваемой координатной оси, получим

$$v' = v(1 - \delta) + v_0 \delta \cos \beta. \quad (10)$$

Для оценки изменений амплитуд траекторий ионов в уравнение эллипса захвата (9) подставим нормированную на характерный размер  $r_0$  и период ВЧ-поля  $T$  скорость  $v'$  иона после столкновения. При усреднении по всем углам  $\beta$  слагаемые с  $\cos \beta$  обращаются в нуль, а среднее значение от квадрата этого выражения даст  $1/2$ . Для определения изменения значения  $z_m$  необходимо учесть все ионы, которые до столкновения имеют одинаковое значение этого параметра. Поэтому усредним



**Рис. 3.** Эллипсы захвата для трехмерной ионной ловушки. *a* — для фазы ВЧ-поля  $3\pi/2$ , *b* — для  $7\pi/12$ .

с помощью интегрирования по всему первоначальному эллипсу захвата (9). В результате для квадрата нормированной амплитуды движения иона получим

$$z_m'^2 = z_m^2 (1 - \delta + \delta^2 K) + \delta^2 v_0^2 K_1, \quad (11)$$

где

$$K = 2.25 + 0.3125 \sin^2 2\alpha (A^2/B^2 + B^2/A^2 - 2),$$

$A$  и  $B$  — полуоси эллипса захвата в фазовом пространстве,  $\alpha$  — угол наклона оси  $A$  к оси координат,

$$K_1 = 1.5 \left( \sin^2 \alpha / A^2 + \cos^2 \alpha / B^2 \right),$$

$v_0$  — нормированная тепловая скорость молекулы буферного газа. При этом  $\delta v_0^2 = v_1^2$ , где  $v_1$  — нормированная средняя тепловая скорость ионов.

Из выражения (11) следует, что даже в глубине диаграммы стабильности средняя амплитуда колебаний ионов не может стать меньше определенного значения. Процесс сжатия ионного облака на буферном газе прекращается, когда средняя амплитуда ионов достигает предельной величины

$$z_{m \text{ lim}} = \sqrt{\frac{v_1^2 K_1}{1 - \delta K}}, \quad (12)$$

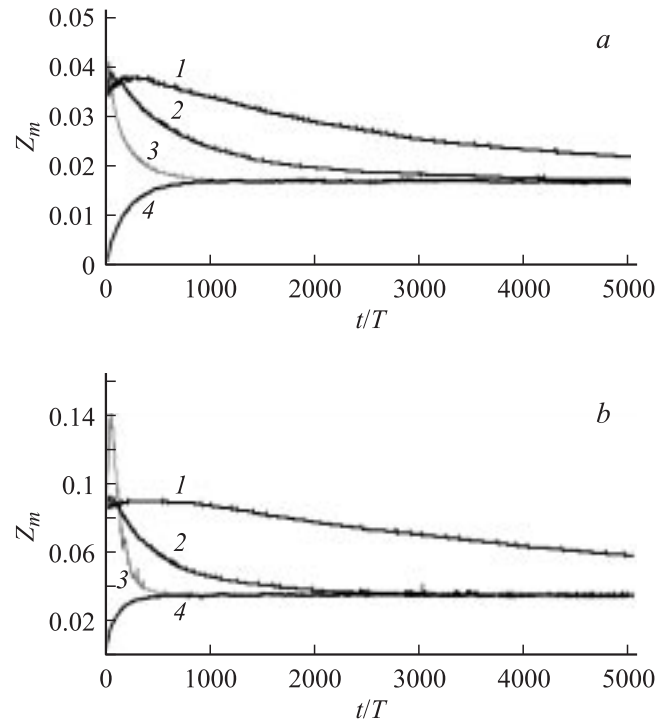
где  $v_1 = v_i T / (\pi r_0)$  — нормированная тепловая скорость ионов по данной координате. Воспользовавшись выражениями для  $v_i$  и  $q$ , получим

$$z_{m \text{ lim}} = \sqrt{3 \frac{kT}{eU} \frac{K_1}{1 - \delta K} q}, \quad (13)$$

где  $U$  — амплитуда переменной составляющей ВЧ-напряжения.

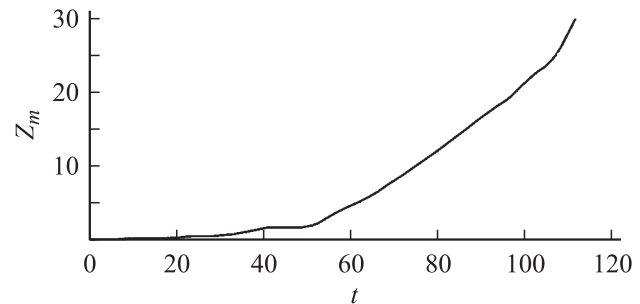
Достоверность предлагаемой модели столкновений и полученных аналитических результатов проверялась путем моделирования движения 5000 ионов с различными начальными координатами и скоростями. Расчеты проводились для трех рабочих точек внутри первой зоны стабильности (рис. 3). При этом определялось среднее значение параметра  $z_m$  и его изменение с течением времени при взаимодействии ионов с буферным газом. Результаты моделирования движения заряженных частиц при амплитуде ВЧ-напряжения 500 В,  $r_0 = 19$  мм,  $m = 200$  у,  $T = 300$  К, при различных давлениях буферного газа и различных начальных координатах представлены на рис. 4 в виде зависимостей амплитуды колебаний от числа периодов ВЧ-поля.

Из результатов моделирования следует, что при длительном взаимодействии с буферным газом амплитуда колебаний ионов стремится к установившемуся значению, которое зависит от положения рабочих точек на диаграмме стабильности (от параметров  $a$  и  $q$ ). Время достижения установившегося значения амплитуды зависит от давления буферного газа. Результаты расчетов



**Рис. 4.** Зависимость средней амплитуды  $z_m$  колебаний ионов от времени:  $a, b$  (соответственно) для  $a = 0.1054, 0.131$ ,  $q = 0.353; 0.43$ . 1–3 — начальные координаты  $z/r_0 \leq 0.1$ ,  $P = 0.5, 2, 10$  мм Hg, 4 —  $z/r_0 \leq 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $P = 10$  мм Hg.

установившихся значений амплитуд по формуле (13)  $z_m = 0.015, 0.04$  и результаты, полученные в результате моделирования  $z_m = 0.017, 0.038$  для трех рабочих точек ионов, дают хорошее совпадение, что является аргументом в пользу достоверности выбранной модели столкновений. При приближении к границе стабильности амплитуда колебаний неограниченно возрастает (рис. 5), хотя рабочие точки по-прежнему остаются в зоне стабильности. В этом случае наличие буферного газа приводит к нарушению стабильности траекторий, что можно объяснить выбросом ионов в результате столкновений из эллипса захвата.



**Рис. 5.** Зависимость средней амплитуды  $z_m$  колебаний ионов от времени с рабочей точкой  $a = 0.1339, q = 0.4397$  вблизи границы I области стабильности.  $P = 10$  мм Hg.

По полученным результатам можно сделать выводы.

1. В глубине диаграммы стабильности, при  $\delta K \ll 1$ , амплитуда предельного сжатия ионов не зависит от соотношения масс ионов и молекул буферного газа, а определяется отношением энергии теплового движения  $kT$  и потенциальной энергии иона в электрическом поле  $eU$ .

2. Наибольшее сжатие ионного облака происходит в глубине стабильной области диаграммы стабильности при малых значениях параметров  $K$  и  $K_1$ .

3. При использовании других газов вместо гелия в качестве буферного необходимо учитывать нарастание процессов, связанных с возможным выбросом ионов из эллипса захвата.

4. При моделировании процессов в ВЧ-полях с квадратичным распределением потенциала при наличии столкновений с нейтралами шаг интегрирования следует выбирать с учетом возможных столкновений ионов с молекулами нейтрального газа при различных фазах ВЧ-поля.

## Список литературы

- [1] *Appelhans D.A., Dahl E.* // Int. J. Mass Spectrom. 2002. Vol. 216. P. 269–284.
- [2] *Ding Li, Sudakov M., Kumashiro S.* // Int. J. Mass Spectrom. 2002. Vol. 221. P. 117–138.
- [3] *Мак-Лахлан Н.В.* Теория и приложения функций Матъе. М.: ИЛ, 1953. 327 с.
- [4] *Шертов Э.П., Терентьев В.И.* // ЖТФ. 1972. Т. 42. Вып. 5. С. 953–962.
- [5] *Lawson G., Todd J.E.J., Bonner R.F.* // Dyn. Mass Spectrom. 1975. Vol. 4. P. 39–63.
- [6] *Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 2. С. 103–106.
- [7] *Pipes L.A.* // J. of Appl. Phys. 1953. Vol. 24. P. 902–910.
- [8] *Мак-Даниель И.* Процессы столкновений в ионизированных газах. М.: Мир, 1967. 832 с.
- [9] *Paul W., Reinhard H.P., von Zan U.* // Zeitschrift für Physik. 1958. Bd 125. S. 143–182.
- [10] *Кирюшин Д.В.* // Научн. приборостр.: Межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 1997. С. 123–129.
- [11] *Кирюшин Д.В.* // Научн. приборостр.: Межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 2002. С. 14–17.