

01;10

Пространственно-временная фокусировка заряженных частиц в радиочастотных линейных электрических полях

© Е.В. Мамонтов, Д.В. Кирюшин

Рязанский государственный радиотехнический университет,
390005 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 21 июня 2011 г. В окончательной редакции 8 ноября 2011 г.)

Исследованы свойства пространственно-временной фокусировки немоноэнергетичных ионов в линейных высокочастотных электрических полях. Получены оценки степени временной фокусировки ионов в высокочастотных полях гиперболических анализаторов монополярного и дипольного типов. Обоснована возможность времяпролетного масс-разделения немоноэнергетичных ионов в радиочастотных масс-рефлекторнах.

Фундаментальные свойства колебаний заряженных частиц в высокочастотных (ВЧ) полях с двух- и трехмерным квадратичными распределениями потенциалов достаточно глубоко изучены и широко используются в динамических масс-анализаторах квадрупольного типа [1]. К таким свойствам относятся независимость движения заряженных частиц по всем координатам и стабильный или нестабильный характер колебаний в зависимости от отношения массы к заряду частиц m/e . Квадрупольные анализаторы со статическими полями также используются как электронно-ионные оптические системы для пространственной фокусировки и энергоанализа заряженных частиц [2]. Однако потенциал селективных свойств квадрупольных полей не исчерпывается возможностями разделения частиц по принципу стабильные–нестабильные. Анализ решений дифференциальных уравнений II порядка с периодическими коэффициентами (уравнений Матье) показывает, что спектральный состав колебаний ионов в линейных ВЧ-электрических полях является функцией отношения m/e и не зависит от начальных параметров движения частиц [3]. С использованием этих свойств, вытекающих из подобию траекторий движения в квадрупольных ВЧ-полях с одинаковым соотношением координата–скорость, может осуществляться пространственно-временная фокусировка и времяпролетное масс-разделение немоноэнергетичных ионов.

В работе [3] рассмотрена возможность времяпролетного масс-разделения ионов в статических линейных электрических полях путем измерения периода колебаний. Но из-за рассеяния ионов в поперечном направлении этот метод не был реализован. Для удержания ионов в пространстве дрейфа по всем координатам в [4] предложено к статическому линейному полю добавить высокочастотную составляющую. Хотя при этом фундаментальные закономерности движения иона в статическом поле по оси дрейфа сохраняются, колебания перестают быть строго периодическими, а квазипериод оказывается зависящим от начальных координат и скоростей заряженных частиц. Расчеты и эксперименты показали ограниченные возможности метода времяпролетного масс-разделения ионов в смещенных полях из-за сложного

непериодического характера колебаний заряженных частиц в традиционных режимах работы квадрупольных масс-анализаторов [4]. При дальнейшем исследовании установлено, что эффективное масс-разделение ионов во времени пролета в двумерных линейных радиочастотных полях возможно при условии, что колебания заряженных частиц по обеим координатам близки к монохроматическим с равными или кратными секулярными частотами. Эти требования выполняются при движении ионов в линейных ВЧ-электрических полях без постоянной составляющей при значениях параметра $q < 0.1$ [5]. Рассмотрим фокусирующие свойства таких полей с точки зрения осуществления в них масс-сепарации по временам пролета немоноэнергетичных заряженных частиц.

В динамической масс-спектрометрии широко используются квадрупольные анализаторы (рис. 1) с распределением потенциала вида [1]

$$\varphi(x, y) = u_1(x^2 - y^2)/r_0^2, \quad (1)$$

где r_0 — минимальное расстояние электродов от оси системы.

При действии на электродах анализатора напряжений $u_1 = -u_2 = V \cos(\omega t + \varphi_0)$ без постоянной составляющей, движение заряженных частиц по осям X и Y описывается уравнениями Матье [5]

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} - [2q \cos(\omega t + \varphi_0)]x &= 0, \\ \frac{d^2y}{dt^2} + [2q \cos(\omega t + \varphi_0)]y &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $q = 4eV/(r_0^2\omega^2m)$ — параметр Матье, r_0 — геометрический параметр квадрупольного анализатора. В области устойчивости решения уравнений (2) записываются в виде [5]

$$\begin{aligned} x(t) &= A ce_{\beta x}(q, t) + B se_{\beta x}(q, t), \\ y(t) &= C ce_{\beta y}(q, t) + D se_{\beta y}(q, t), \end{aligned} \quad (3)$$

где A, B, C, D — постоянные, определяемые начальными параметрами x_0, v_{0x}, y_0, v_{0y} по осям X и Y ,

ce_β, se_β — четная и нечетная функции Матье действительного дробного порядка β , которые могут быть выражены в виде гармонических рядов [5]

$$ce_\beta(q, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos[(2n+1)(\omega t/2 + \varphi_0)/2],$$

$$se_\beta(q, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin[(2n+1)(\omega t/2 + \varphi_0)/2]. \quad (4)$$

Коэффициенты C_{2n} рядов рассчитываются с помощью цепных дробей [5]

$$\frac{C_{2n}}{C_{2n-2}} = \frac{-q}{(2n+\beta)^2 - \frac{q^2}{(2n+2+\beta)^2} - \dots}. \quad (6)$$

Параметр стабильности β в (4) при малых $q < 0.1$ с точностью не хуже 10^{-4} вычисляется из уравнения

$$\frac{1}{(\beta+2)^2} + \frac{1}{(\beta-2)^2} \approx \frac{\beta^2}{q^2}. \quad (5)$$

Согласно (3), (4), колебания ионов по осям X и Y состоят из основных гармоник с секулярными частотами $\Omega_x = \beta_x \omega/2$ и $\Omega_y = \beta_y \omega/2$ и ряда высокочастотных гармоник с частотами $\omega_{xn} = n\omega + \Omega_x$ и $\omega_{yn} = n\omega + \Omega_y$. Уровень амплитуд ВЧ-гармоник относительно амплитуды основной гармоники определяется соотношением коэффициентов C_{2n}/C_0 и в соответствии с (6) зависит от значений параметра Матье q .

Оптимальным с точки зрения пространственно-временной фокусировки немонотонных ионов является монохроматический характер колебаний заряженных частиц по осям X и Y с секулярными частотами $\Omega_x = \Omega_y$. Равенство секулярных частот, соответствующее равенству параметров $\beta_x = \beta_y$, выполняется в силу симметрии изобетта-линий диаграммы стабильности квадрупольного анализатора и реализуется в ВЧ-поле без постоянной составляющей. Условие монохроматичности колебаний ионов $C_{2n} \approx 0$, $|n| > 1$ в случае конечных значений q выполняется приближенно. Точность приближения можно оценить с помощью выражения для коэффициентов рядов (4) в зависимости от параметра q , полученного из (6) при $|n| \geq 1$,

$$|C_{2n}| \approx |C_{-2n}| \approx \frac{q^n}{4^{2n-1}}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что в области $q < 0.1$ модули коэффициентов C_{2n} являются быстро убывающей функцией номера гармоник n . Поэтому при описании траектории движения ионов с точностью не хуже 10^{-3} достаточно учитывать три гармоники колебаний: основную с секулярной частотой $\beta\omega/2$ и две высокочастотные с частотами $\omega_1 = \omega + \Omega$ и $\omega_2 = \omega - \Omega$. Тогда выражение (3)

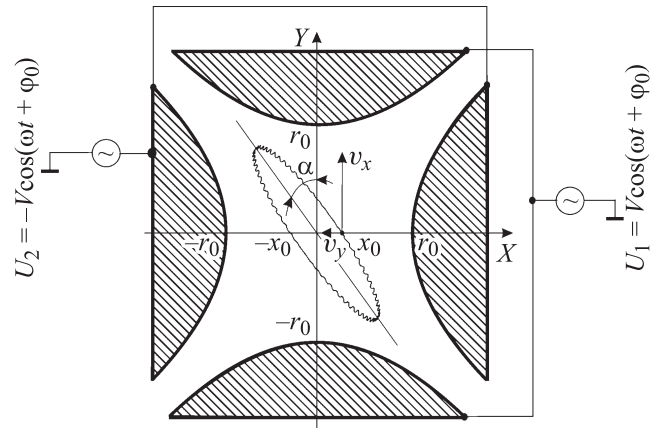


Рис. 1. Траектория ионов в ВЧ-поле без постоянной составляющей квадрупольного анализатора при $\beta = 0.07$.

для траекторий движения ионов по оси Y примет вид

$$y = y_0 \left[\cos(\Omega_c t + \xi_0) - \frac{q}{(2+\beta)^2} \cos(\omega_1 t + \xi_1) - \frac{q}{(2-\beta)^2} \cos(\omega_2 t + \xi_2) \right] + \frac{2v_{0y}}{\beta\omega} \left[\sin(\Omega_c t + \xi_0) - \frac{q}{(2+\beta)^2} \sin(\omega_1 t + \xi_1) + \frac{q}{(2-\beta)^2} \sin(\omega_2 t + \xi_2) \right], \quad (8)$$

где $\xi_0 = \beta\varphi_0/2$, $\xi_1 = (2+\beta)\varphi_0/2$, $\xi_2 = (2-\beta)\varphi_0/2$. Так как по оси X колебания описываются аналогичными выражениями, то на плоскости XOY траектории ионов будут близки к эллипсам, длины и наклон осей которых зависят от начальных параметров движения x_0, v_{0x}, y_0, v_{0y} (рис. 1).

Из (8) видно, что относительный уровень ВЧ-составляющих, определяемых параметром $q \sim 1/m$, с увеличением массы ионов снижается, и колебания все больше приближаются к монохроматическим. В пределе при $q = 0$ колебания вырождаются в гармонические с секулярной частотой $\Omega_c = \beta\omega/2$:

$$x = x_0 \cos \Omega_c t + \frac{2v_{0x}}{\beta\omega} \sin \Omega_c t,$$

$$y = y_0 \cos \Omega_c t + \frac{2v_{0y}}{\beta\omega} \sin \Omega_c t. \quad (9)$$

Период колебаний $T_0 = 2\pi/\Omega_c$ в выражениях (9) не зависит от начальных параметров движения ионов. За половину периода $t_0 = T_0/2$ значения координат ионов изменяются на противоположные $x(t_0) = -x_0$, $y(t_0) = -y_0$. Таким образом, линейное ВЧ-электрическое поле с параметром Матье $q \rightarrow 0$ осуществляет в плоскостях $y = kx$ периодическую через интервал $t_0 = T_0/2$ пространственно-временную фокусировку

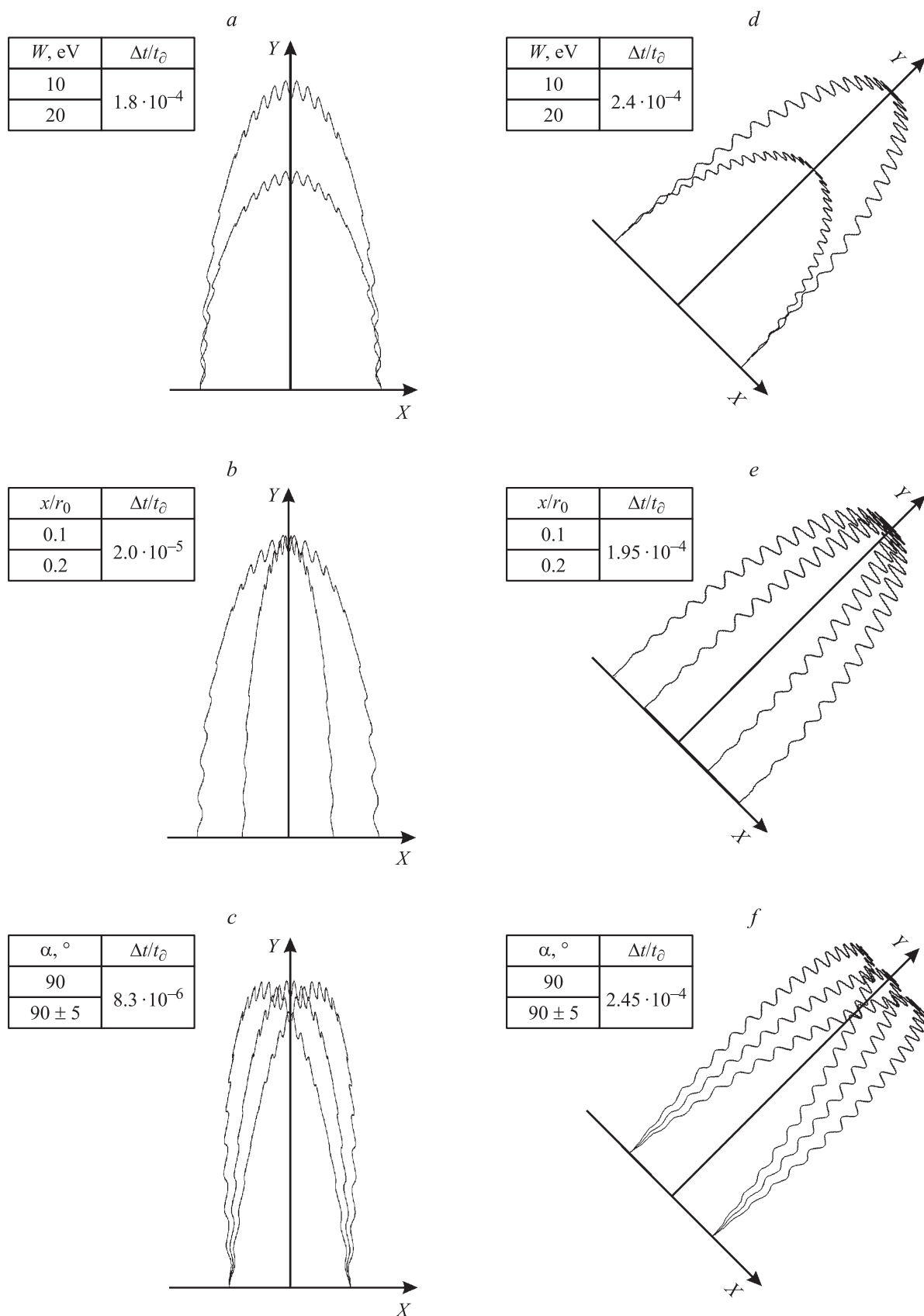


Рис. 2. Пространственно-временная фокусировка ионов в плоскостях $y = 0$ (*a, b* и *c*) и $y = -x$ (*d, e* и *f*) ионов с различными энергиями (*a, d*), начальными координатами (*b, e*), углами (*c, f*). Параметры поля $r_0 = 50 \text{ mm}$, $V = 1000 \text{ V}$, $f = 1 \text{ MHz}$, масса ионов 42 u .

ионов с начальными координатами, удовлетворяющих условию $y_0 = kx_0$. Независимость времени возвратного движения t_0 от параметров ионов x_0, v_{0x}, y_0, v_{0y} указывает на изохронность и изотропность фокусирующих свойств линейных радиочастотных электрических полей.

Для практического использования фокусирующих свойств линейных ВЧ-электрических полей интересен случай возвратного движения ионов, стартующих из плоскостей $y = 0$ (гиперболический монополь) или $y = \pm x$ (гиперболический диполь). Траектории, демонстрирующие пространственно-временную фокусировку в плоскостях $y = 0$ и $y = -x$ ионов с различными начальными параметрами движения в линейном ВЧ-поле с $q = 0.1$, показаны на рис. 2. Возвратный характер колебаний в сочетании с пространственно-временной фокусировкой заряженных частиц в линейных ВЧ-электрических полях создает благоприятные условия для времяпротетного масс-разделения немоноэнергетичных ионов в анализаторах нового типа — радиочастотных масс-рефлектронах [7].

Идеальная фокусировка пакетов ионов с большим объемом фазового пространства начальных параметров движения осуществляется в ВЧ-полях при $q \rightarrow 0$, когда траектории описываются функциями вида (9). В этом случае время возвратного дрейфа является монотонной функцией параметров ионов и ВЧ-поля

$$t_0 = \gamma \frac{\pi r_0^2 \omega}{\sqrt{2} e V} m, \quad (10)$$

где $\gamma = 1/\sqrt{1 - eq^2/8}$ — коэффициент, учитывающий нелинейную зависимость между параметрами β и q [3]. При $q < 0.1$ величина $\gamma < 2 \cdot 10^{-3}$, поэтому зависимость (10) времени дрейфа от массы ионов близка к линейной.

При решении задач, требующих высокой точности определения времени возвратного движения, фокусирующие свойства линейных ВЧ-полей следует оценивать с учетом высокочастотных составляющих колебаний ионов. Принимая во внимание (7), ограничимся оценкой влияния на время возвратного дрейфа t_d двух гармоник с частотами ω_1 и ω_2 . Введя обозначение $\Delta t = t_d - t_0$ и полагая в (8) $y(t_d) = -y_0$, получим уравнение для вычисления поправки $\Delta t = t_d - t_0$ к времени дрейфа t_0 , учитывающей наличие ВЧ-составляющих колебаний ионов,

$$\Delta t = \frac{y_0(\sqrt{2} + 2\beta)(-2 + \beta[1 + \cos(\psi + \varphi_0)]/2)/v_{0y} + 2\beta \sin(\psi + \varphi_0)/\omega}{(\sqrt{2} - \beta \cos(\psi + \varphi_0))}, \quad (11)$$

где $\psi = 2\pi/\beta + \omega\Delta t$. При старте ионов из плоскости $y = 0$ гиперболического монополя начальная координата $y_0 = 0$ и уравнение (11) преобразуется к виду

$$\Delta t = \frac{2\beta \sin(\psi + \varphi_0)}{\omega(\sqrt{2} - \beta \cos(\psi + \varphi_0))}, \quad (12)$$

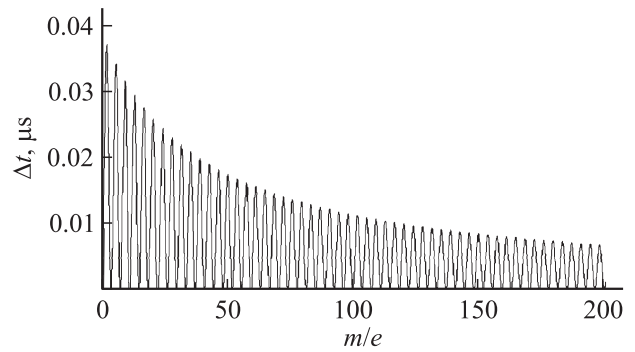


Рис. 3. Зависимость отклонения времени возвратного дрейфа от масс ионов в квадрупольном анализаторе с параметрами $r_0 = 50$ мм, $V = 1000$ В, $f = 1$ МГц.

где $T = 2\pi/\omega$ — период ВЧ-поля. При $\Delta t \ll t_0$ находим приближенное аналитическое решение уравнения (12)

$$\Delta t = \Delta t_\omega + \Delta t_\varphi \simeq \frac{\sqrt{2}\beta}{\omega} \left[\sin\left(\frac{2\pi}{\beta} + \varphi_0\right) + \sin \varphi_0 \right]. \quad (13)$$

Расчеты по формуле (13), отличающиеся не более, чем на 1% от результатов численного моделирования, представлены на рис. 3. Наличие высших гармоник в разложении (4) при конечных $q \neq 0$ учитывается в зависимости времени дрейфа от массы ионов колебательной Δt_ω с амплитудой $\Delta t_{\omega \max} = \sqrt{2}\beta/\omega$ и регулярной $\Delta t_\varphi = \Delta t_{\omega \max} \sin \varphi_0$ составляющими, уровень которых снижается с увеличением массы ионов. В поправку (13) не входят начальные параметры движения ионов, поэтому выводы относительно фокусирующих свойств линейных ВЧ-полей в плоскости $y = 0$, сделанные при $q = 0$ на основе соотношений (9), оказываются справедливыми и при конечных значениях параметра q . Высокочастотные составляющие колебаний изменяют функциональную связь времени дрейфа t_d с массой ионов m , что может быть учтено с помощью (13).

Для практической реализации фокусирующих свойств линейных электрических полей оптимальной является ионно-оптическая схема, в которой плоскость фокусировки ионов имеет нулевой потенциал. В квадрупольных электродных системах такими плоскостями являются асимптоты $y = \pm x$. При рассмотрении пространственно-временной фокусировки ионов в этих плоскостях систему координат квадрупольного анализатора следует повернуть на угол $\psi = \pm\pi/4$. В новой системе координат после отбрасывания составляющих второго порядка малости с β^2 выражение для колебаний ионов, стартующих из плоскости $y = 0$, примет вид

$$y = -\frac{\beta}{\sqrt{2}} x_0 (1 + \cos \omega t) \cos \frac{\beta \omega t}{2} + \frac{2}{\beta \omega} \left[v_{0y} + \frac{\beta}{\sqrt{2}} v_{0x} (1 - \cos \omega t) \right] \sin \frac{\beta \omega t}{2}. \quad (14)$$

Особенности движения ионов в линейном ВЧ-поле при старте из плоскости нулевого потенциала состоит в связанности колебаний ионов по осям X и Y . Это следует из вида распределения потенциала в квадрупольном анализаторе с повернутой на угол $\pi/4$ системой координат [7]

$$\varphi(x, y) = \frac{2u}{r_0^2} xy. \quad (15)$$

Проекция вектора электрического поля $E_x = 2uy/r_0^2$ и $E_y = 2ux/r_0^2$ на оси X и Y новой системы координат являются функциями y и x , что и определяет связанность колебаний. При старте из плоскости нулевого потенциала линейного ВЧ-поля колебания ионов с секулярной частотой Ω_c описываются, как и прежде, выражениями (8), изменяются лишь структура ВЧ-составляющих колебаний и параметры фокусировки ионов более высокого порядка.

Из (14) при $y(t_d) = 0$ получаем уравнение для вычисления поправки Δt к времени дрейфа t_0 , учитывающей ВЧ-составляющие колебаний ионов

$$\Delta t = \frac{\beta x_0}{\sqrt{2}v_{0y} + \beta v_{0x}} \times \frac{1 - \cos \psi - \beta \cos[(1 - \beta/2)\psi] + (\beta^2/\omega) \sin[(1 - \beta/2)\psi]}{1 + (\beta^2/\omega) \cos \psi}. \quad (16)$$

Решение уравнения (16) при $\beta < 0.07$ примет вид

$$\Delta t \approx \frac{\beta x_0}{\sqrt{2}v_{0y} + \beta v_{0x}} \left[\cos\left(\frac{2\pi}{\beta} + \varphi_0\right) + \cos \varphi_0 \right]. \quad (17)$$

Хотя по форме выражения (13) и (17) схожи, в них есть существенное различие. Из (17) следует, что степень пространственно-временной фокусировки в плоскости нулевого потенциала линейного ВЧ-поля зависит от начальных параметров движения ионов x_0, v_{0x}, v_{0y} . Так как реально $v_{0y} \gg v_{0x}$, а $\beta \ll 1$, степень фокусировки определяется отношением x_0/v_{0y} . Выразив проекции скоростей через начальные энергии ионов W_{0x} и W_{0y} по осям координат X и Y и выбрав оптимальные значения фазы ВЧ-поля $\varphi_{01} = \pi/2$ или $\varphi_{02} = 3\pi/2$, из (17) получаем выражение для оценки степени временной расфокусировки ионов в гиперболическом диполе в зависимости от разброса начальных координат Δx_0 , энергий ΔW_{0y} и углов влета $\Delta \alpha$

$$\delta t = \frac{\Delta t_m}{t_0} = \frac{\beta x_0}{\sqrt{2}u_m} \left[\frac{\Delta x_0}{x_0} - \frac{\Delta W_{0y}}{W_{0y}} - \frac{\beta \Delta \alpha}{2} \right], \quad (18)$$

где u_m — амплитуда колебаний ионов по оси дрейфа.

По результатам численного моделирования возвратного движения ионов в ВЧ-поле гиперболического диполя с параметрами $r_0 = 50$ mm, $V = 10^3$ V, $f = 1$ MHz построен график отклонения Δt в зависимости от массы ионов (рис. 4), в первом приближении совпадающий с расчетами по формуле (17). Как видно из (18), в плоскости нулевого потенциала гиперболического диполя из-за

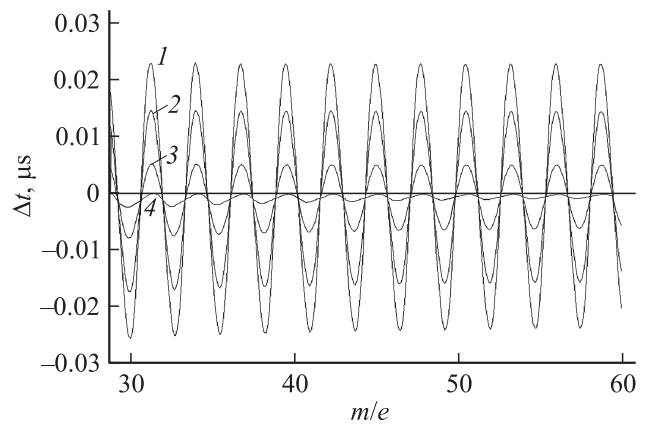


Рис. 4. Зависимость отклонения времени дрейфа от массы ионов в ВЧ-поле гиперболического диполя с параметрами $r_0 = 50$ mm, $V = 1000$ V, $f = 1$ MHz при $\varphi_0 = \pi/2$, $W_{0x} = 0$, $W_{0y} = 20$ eV, 1–4 — $x_0 = 3, 2, 1, 0$ mm.

разброса начальных энергий W_{0y} , координат x_0 и углов влета $\alpha \cong \sqrt{W_{0x}/W_{0y}}$ происходит временная расфокусировка ионов, которая по оси масс имеет периодический характер с периодом

$$m_T \cong \frac{4eV}{\sqrt{2}r_0^2\omega^2}. \quad (19)$$

При оптимальных фазах $\varphi_{01}, \varphi_{02}$, согласно (17), точки $\beta = 2/k$, где $k = 1, 2, 3 \dots$, соответствуют идеальной фокусировке, а точки $\beta = 2/(k + 0.5)$ — максимальной расфокусировке Δt_m ионов по времени. Используя результаты моделирования на рис. 4 для ионов с параметрами $M = 10^3$ u, $x_0 = 3$ mm, $\Delta x_0 = 1$ mm, $W_{0x} = 0$, $W_{0y} = 20$ eV, получаем оценку максимальной временной расфокусировки по времени $\Delta t_m = 9$ ns ионов в гиперболическом диполе. С учетом времени дрейфа $t_d = 361$ μs относительная расфокусировка не превышает уровня $\Delta t_m/t_d < 2.5 \cdot 10^{-5}$. Из (17) и результатов моделирования видно, что величина абсолютной расфокусировки Δt_m в гиперболическом диполе остается постоянной во всем массовом диапазоне, а ее относительная величина $\Delta t_m/t_0$ уменьшается пропорционально $m^{-3/2}$.

Аналитические оценки с использованием выражений (13) и (17), а также результаты численного моделирования позволяют заключить, что линейные высокочастотные электрические поля осуществляют с высокой точностью пространственно-временную фокусировку ионов с широким диапазоном начальных энергий, координат и углов влета. Эти свойства в сочетании с возможностью торможения и ускорения заряженных частиц позволяют использовать линейные ВЧ-электрические поля для времяпролетного масс-разделения немоноэнергетичных ионов в анализаторах типа радиочастотный масс-рефлектор.

Анализ выражений (13) и (18) и результатов численного моделирования показывает, что в идеальном линейном ВЧ-электрическом поле без постоянной со-

ставляющей гиперболического монополя происходит пространственно-временная фокусировка ионов по энергиям и углам влета, а в гиперболическом диполе степень фокусировки зависит от разброса начальных параметров ионов ΔW_{0y} , Δx_0 , $\Delta \alpha$, хотя уровень относительной расфокусировки оказывается незначительным (для рассматриваемой модели $\delta_i < 0.07/M$ [у]). Реально во всех случаях степень фокусировки будет ограничена отклонениями поля от линейного из-за неидеальности геометрии гиперболических анализаторов. Степень фокусировки можно оценить по приближенной формуле $\delta_i \approx 0.2\delta_\varphi$, где $\delta_\varphi = |\varphi - \varphi_p|/\varphi$ — относительная величина отклонения реального распределения потенциала $\varphi_p(x, y)$ от идеального $\varphi(x, y)$.

Возможным направлением использования фокусирующих свойств линейных ВЧ-полей является создание времяпролетных масс-анализаторов ионов с широким энергетическим диапазоном (до 1000%). Уровень отклонения поля $\delta_\varphi < 5 \cdot 10^{-4}$ в таких анализаторах соответствует разрешающей способности $R \geq 10^4$. Оценки показывают, что по сравнению с известными квадрупольными приборами фильтрами масс и ионными ловушками времяпролетные масс-анализаторы ионов с линейными радиочастотными полями могут иметь на порядок более высокие быстродействие и разрешающую способность.

Список литературы

- [1] *Dawson P.H.* Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications. Amsterdam: Elsevier, 1976. 349 p.
- [2] *Yavor M.* Advances in Imaging and Electron Physics. Amsterdam: Elsevier, 2010. 381 p.
- [3] *Blauth E.W.* Dynamic Mass Spectrometry, Amsterdam: Elsevier, 1966. 353 p.
- [4] *Carrico J.P.* Dynamic Mass Spectrometry, vol. 2. London: Hayden, 1971.
- [5] *Мак-Лахлан Н.В.* Теория и приложения функций Матъе. М.: ИЛ, 1953. 468 с.
- [6] *Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Филиппов И.В., Дятлов Р.Н.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 139–142.
- [7] *Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Филиппов И.В., Дягилев А.А.* // Вестник РГРТУ, 2008. Вып. 23. С. 131–134.