

01;09;10

©1994 г.

ДИАГРАММЫ СТАБИЛЬНОСТИ ИОНОВ В РАДИОЧАСТОТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

М. Ю. Судаков

Для решения задач радиочастотной масс-спектрометрии и динамического удержания ионов изучены и систематизированы различные способы построения диаграмм стабильности ионов. Предложен новый универсальный набор параметров для построения диаграмм — угловые переменные, которые являются набегом фазы колебательного движения ионов в течение положительного и отрицательного значений питающего напряжения. Для прямоугольно-импульсного питания найден способ построения границ диаграммы по аналитическим формулам. На основе использования угловых переменных предложен эффективный аналитический метод оптимизации параметров импульсного питающего напряжения, в частности его скважности. Результаты работы свидетельствуют об удобстве использования импульсных переменных для решения разнообразных задач динамической масс-спектрометрии.

Введение

В теоретической и практической масс-спектрометрии часто возникает необходимость расчета так называемых диаграмм стабильности ионов — областей на плоскости параметров периодического радиочастотного (РЧ) питающего напряжения, соответствующих устойчивым траекториям движения ионов в ловушке или фильтре масс. В зависимости от формы периодического напряжения, приложенного к электродам прибора, выбор параметров, на плоскости которых будет производиться построение диаграмм и ее форма, бывают различными. В литературе по радиочастотной масс-спектрометрии, в особенности для импульсного питания [1,2], используются различные наборы параметров. В этой ситуации целесообразно провести систематизацию различных методов построения диаграмм и анализ их общих свойств. В этом состоит основная цель работы. Кроме этого, в работе предлагается новый универсальный набор параметров — “угловые переменные” и будет показано, что этот набор наиболее удобен для теоретического анализа принципов работы приборов РЧ масс-спектрометрии.

Условие стабильности движения ионов

Уравнения движения иона с массой m и зарядом e в квадрупольном поле имеют вид

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} \pm \varepsilon \frac{e}{m} \frac{U(t)}{R_0^2} \xi = 0, \quad (1)$$

где $U(t)$ — питающее напряжение, R_0 — “радиус поля” (основной геометрический размер прибора), ε — параметр эллиптичности.

В случае фильтра масс $\varepsilon = 1$, а уравнение (1) описывает движение иона вдоль направлений X и Y соответственно, при знаках $+$ и $-$. Для ионной ловушки движение вдоль X и Y в уравнении (1) нужно брать знак $+$ и $\varepsilon = 1$, а для движения вдоль оси ловушки Z имеем $\varepsilon = 2$ и знак $-$.

При периодическом питающем напряжении $U(t+T) = U(t)$ уравнение (1) принадлежит к классу уравнений Хилла. В силу линейности и периодичности коэффициентов уравнения (1) координата и скорость иона, взятые через период T , связаны между собой матричным соотношением [3]

$$\begin{pmatrix} \xi(nT) \\ \dot{\xi}(nT) \end{pmatrix} = \hat{M}^n \begin{pmatrix} \xi(0) \\ \dot{\xi}(0) \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Матрицу $\hat{M}(2 \times 2)$ называют матрицей монодромии. Она выражается через пару линейно независимых решений уравнения (1) со специальными начальными условиями

$$\hat{M} = \begin{bmatrix} y_1(T) & y_2(T) \\ \dot{y}_1(T) & \dot{y}_2(T) \end{bmatrix},$$

где

$$\begin{aligned} y_1(0) &= 1; & y_2(0) &= 0; \\ \dot{y}_1(0) &= 0; & \dot{y}_2(0) &= 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Из соотношения (2) следует условие стабильности траекторий ионов: движение ионов вдоль направления ξ будет устойчиво, если оба собственных значения матрицы монодромии комплексны и по модулю не превышают единицы, в противном случае координата и скорость ионов будут нарастать экспоненциально. Собственные значения матрицы монодромии определяются из уравнения

$$\lambda^2 - \lambda \cdot \text{Spur}(\hat{M}) + \text{Det}(\hat{M}) = 0. \quad (4)$$

Здесь $\text{Det}(\hat{M}) = 1$, как Вронскиан уравнения (1). В результате получаем условие устойчивости траекторий в виде

$$\left| \text{Spur}(\hat{M}) \right| < 2 \quad \text{или} \quad |y_1(T) + \dot{y}_2(T)| < 2. \quad (5)$$

При выполнении последнего условия собственные значения комплексно сопряжены $\lambda_1 = \lambda_2^* = \exp(i\pi\beta)$. Величину β называют характеристическим показателем и для него получаем из (3) и (4) выражение

$$\cos(\pi\beta) = 0.5 \cdot [y_1(T) + \dot{y}_2(T)]. \quad (6)$$

Границы областей устойчивости, определяемые условием (5), соответствуют линиям, вдоль которых характеристический показатель принимает натуральный ряд значений $\beta = 0, 1, 2, \dots$

Диаграмма стабильности уравнения Хилла

Пара решений $y_1(t), y_2(t)$ зависит от параметров питающего напряжения, так и от массы иона. В таком случае удобно построить на плоскости безразмерных параметров уравнения (1) области, соответствующие устойчивым траекториям ионов — диаграмму стабильности. Наиболее часто используются параметры Матье. Периодическое питающее напряжение $U(t)$ можно представить в виде суммы постоянного напряжения и переменного сигнала

$$U(t) = U + V \cdot f(t). \quad (7)$$

Здесь функция $f(t)$ имеет нулевое среднее значение и размах, равный 2. Тогда U — постоянная составляющая, а V — амплитуда переменного напряжения. Безразмерные параметры Матье равны

$$a = \pm \varepsilon \frac{e}{m} \frac{T^2}{\pi^2 R_0^2} U, \quad q = 0.5 \cdot \varepsilon \frac{e}{m} \frac{T^2}{\pi^2 R_0^2} V. \quad (8)$$

Время в уравнении (1) делают безразмерным $\tau = \pi t/T$, тогда оно принимает вид

$$\ddot{\xi} + [a - 2q \cdot f(\tau)] \cdot \xi = 0. \quad (9)$$

В частном случае при $f(t) = \cos(2\tau)$ последнее уравнение является уравнением Матье, откуда и идет название параметров (8). Диаграммы стабильности для уравнения Матье хорошо известны [4].

Другой не менее универсальный способ выбора параметров для построения диаграммы основан на аналогии уравнения (1) с уравнением гармонических колебаний. Коэффициент, стоящий перед ξ , является квадратом мгновенной частоты колебаний. В отличие от гармонических колебаний в случае уравнения Хилла эта величина периодически изменяется со временем и даже может принимать отличительные значения. Определим параметры κ_1 и κ_2 как

$$\kappa_{1,2} = \frac{1}{R_0} \int_T \sqrt{\frac{e}{m} |U(t)|} dt. \quad (10)$$

Здесь для κ_1 интеграл берется в той области периода, в которой $U(t) > 0$, а для κ_2 — в области, где $U(t) < 0$. Согласно определению, параметр κ_1 является набегом фазы колебательного движения иона за один период в течение положительной полярности напряжения, κ_2 — комплексный набег фазы за отрицательную часть периода. Поэтому мы называем параметры $\kappa_{1,2}$ “угловыми переменными” (УП). В случае уравнения Матье параметры a и q однозначно определяют значения угловых переменных. Известные значения a и q для границ областей

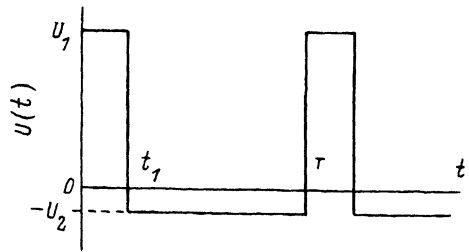
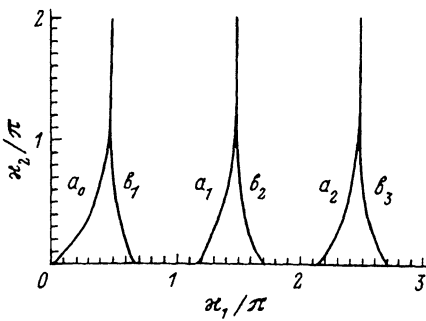


Рис. 1. Диаграмма стабильности решений уравнения Матве в угловых переменных.

Рис. 2. Форма и параметры импульсного питающего напряжения.

Обозначения границ областей стабильности соответствует принятым в литературе [4]: $a_0 - \beta = 0$, $b_1 - \beta = 1$, $a_1 - \beta = 2$, $b_2 - \beta = 3$, $a_2 - \beta = 4$, $b_3 - \beta = 5$.

устойчивости [4] позволяют легко построить диаграмму стабильности решений уравнения Матве в угловых переменных (рис. 1).

Как будет показано, наиболее удобно использовать УП в случае импульсного питающего напряжения (рис. 2). Для импульсного сигнала угловые переменные равны

$$x_{1,x} = s \frac{T}{R_0} \sqrt{\frac{e}{m}} U_1; \quad x_{2,x} = (1-s) \frac{T}{R_0} \int_T \sqrt{\frac{e}{m}} U_2. \quad (11)$$

где $s = t_1/T$ — скважность сигнала.

Для постоянных значений напряжения уравнение (1) легко решается [2]. В результате получаем условие устойчивости решений в виде $|\cos(\pi\beta)| < 1$, где

$$\cos(\pi\beta) = \cos(x_1) \cdot \text{Ch}(x_2) + \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{U_2}{U_1}} - \sqrt{\frac{U_1}{U_2}} \right) \cdot \sin(x_1) \cdot \text{Sh}(x_2). \quad (12)$$

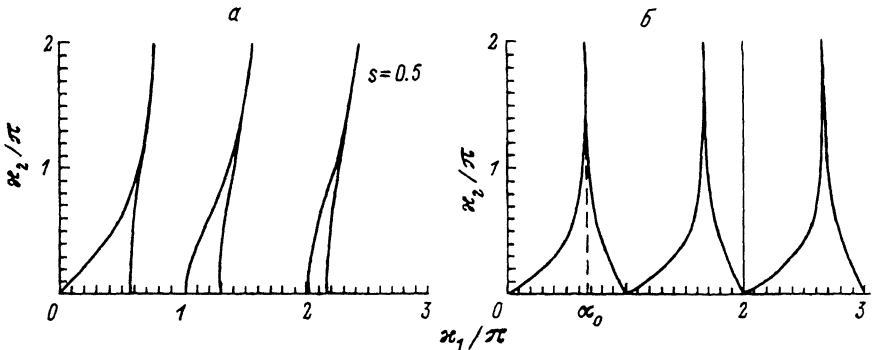


Рис. 3. Диаграмма стабильности решений уравнения Хилла для случая импульса питания при фиксированной скважности $s = 0.5$ (а) и при фиксированном отношении напряжений $\delta = \sqrt{U_2/U_1} = 1.33$ (б).

Построение диаграмм стабильности для импульсного напряжения осложняется тем, что сигнал имеет три независимых параметра: U_1 , U_2 , s . Поэтому выбор пары переменных для построения диаграмм неоднозначен. Помимо этого, форма и вид диаграммы зависят от значения третьего параметра, который считается неизменным. Чаще всего строят диаграмму на плоскости параметров Матье с фиксированной скважностью сигнала. Для импульсного питания эти параметры равны

$$a = \pm \varepsilon \frac{e}{m} \frac{T^2}{R_0^2} s \left[U_1 - \frac{1-s}{s} U_2 \right], \quad q = \varepsilon \frac{e}{m} \frac{T^2}{4R_0^2} [U_1 + U_2]. \quad (13)$$

В литературе встречаются "импульсные переменные" [2,5]. Для них используют те же обозначения a и q , хотя, согласно приведенному в [2] определению, они равны квадратам угловых переменных.

Диаграммы стабильности в угловых переменных

Из условия (12) очевидно, что наиболее удобными переменными для построения диаграмм в случае импульсного питания являются угловые переменные. В случае диаграммы с фиксированной скважностью $s = \text{const}$ в уравнении (12) напряжения U_1 и U_2 необходимо выразить через параметры \varkappa_1 и \varkappa_2 . Тогда уравнение для границ областей стабильности является трансцендентным, его решение возможно только численными методами. Пример такой диаграммы для скважности $s = 0.5$ (меандр) приведен на рис. 3,а.

Значительно удобнее строить диаграммы не при фиксированной скважности, а при постоянном отношении напряжений $\delta = \sqrt{U_2/U_1} = \text{const}$. В этом случае уравнение (12) удастся решить аналитически. Переходя в (12) к функциям половинного угла, получим для границ областей стабильности четыре ветви решений

$$\text{tg}(0.5 \cdot \varkappa_1) = \delta \cdot \text{th}(0.5 \cdot \varkappa_2) \quad (\text{для } \beta = 4k), \quad (14a)$$

$$\text{tg}(0.5 \cdot \varkappa_1) = \delta \cdot \text{cth}(0.5 \cdot \varkappa_2) \quad (\text{для } \beta = 4k + 1) \quad (14б)$$

в промежутке $2\pi k \leq \varkappa_1 \leq \pi + 2\pi k$ и

$$\text{tg}(0.5 \cdot \varkappa_1) = -\delta^{-1} \cdot \text{cth}(0.5 \cdot \varkappa_2) \quad (\text{для } \beta = 4k + 2), \quad (14в)$$

$$\text{tg}(0.5 \cdot \varkappa_1) = -\delta^{-1} \cdot \text{th}(0.5 \cdot \varkappa_2) \quad (\text{для } \beta = 4k + 3) \quad (14г)$$

в промежутке $\pi + 2\pi k \leq \varkappa_1 \leq 2\pi(k + 1)$, где k — натуральное число.

Нетрудно убедиться, что уравнения (14в), (14г) совпадают с (14а), (14б) после замены $\varkappa_1 \rightarrow \tilde{\varkappa}_1 + \pi$, следовательно, кривые $\beta = 2 + 4k$ и $\beta = 3 + 4k$ можно получить сдвигом на π вдоль оси \varkappa_1 из линий $\beta = 4k$ и $\beta = 1 + 4k$ соответственно. Поэтому для построения всей диаграммы достаточно уравнений (14а), (14б), которые решаются аналитически. Пример такой диаграммы изображен на рис. 3,б, из которого видно, что границы областей стабильности имеют общую асимптоту при значениях

$$\kappa_1^* = \alpha + n\pi, \quad (15)$$

где $\alpha = 2 \cdot \operatorname{arctg}(\delta)$.

Замечательным свойством диаграммы при $\delta = \text{const}$ является ее π -периодичность по переменной κ_1 .

Диаграммы в угловых переменных, представленные на рис. 1,3, обладают общим характерным свойством: области стабильности, ограниченные кривыми $\beta = 2k$ и $\beta = 2k + 1$, лежат в пределах $2\pi k \leq \kappa_1 \leq 2\pi k + \pi$. Это свойство имеет объяснение. Известно, что параметрический резонанс (нестабильное движение) наступает, если удвоенная частота модуляции кратна частоте собственных колебаний системы. Из этого условия следует, что набег фазы колебательного движения за один период модулирующего сигнала кратен π . Согласно определению, угловая переменная κ_1 является набегом фазы за один период РЧ сигнала, следовательно, области устойчивости на диаграммах стабильности ионов должны быть разделены областями параметрического резонанса вблизи значений $\kappa_1 = \pi k$.

В заключение этого раздела приведем сводку формул, связывающих угловые переменные с параметрами Матье в двух случаях: $s = \text{const}$ и $\delta = \text{const}$. Для $s = \text{const}$

$$a = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\kappa_1^2}{s} - \frac{\kappa_2^2}{1-s} \right); \quad q = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\kappa_1^2}{s^2} + \frac{\kappa_2^2}{(1-s)^2} \right). \quad (16a)$$

Для $\delta = \text{const}$

$$a = \frac{1}{\pi^2} (\delta \kappa_1 + \kappa_2)(\delta^{-1} \kappa_1 - \kappa_2); \quad q = \frac{1}{4\pi^2} [(\delta \kappa_1 + \kappa_2)^2 + (\kappa_1 + \kappa_2 \delta^{-1})^2]. \quad (16b)$$

Совместные диаграммы стабильности

Диаграммы, приведенные на рис. 1,3, ограничивают области переменных, соответствующие устойчивым движениям только вдоль одного направления X (X -диаграмма). Для устойчивости траекторий иона в целом необходима устойчивость движения по всем трем направлениям. Поэтому необходимо построить диаграмму стабильности вдоль остальных направлений и наложить их друг на друга. Поскольку уравнения движения по всем направлениям имеют одинаковый вид, то построение выполняется аналогично. Необходимо учесть, что, согласно уравнениям (1), угловые переменные для движений вдоль Z связаны с параметрами движения вдоль X соотношениями

$$\sqrt{\varepsilon} \cdot \kappa_{1,z} = \kappa_{2,x}; \quad \sqrt{\varepsilon} \cdot \kappa_{2,z} = \kappa_{1,x}; \quad \delta_z = 1/\delta_x. \quad (17)$$

Поэтому для границ Z -диаграммы в первой области имеем уравнения

$$\operatorname{tg}(0.5 \cdot \kappa_2 \sqrt{\varepsilon}) = \delta^{-1} \cdot \operatorname{th}(0.5 \cdot \kappa_1 \sqrt{\varepsilon}) \quad \text{для } \beta = 0; \quad (18a)$$

$$\operatorname{tg}(0.5 \cdot \kappa_2 \sqrt{\varepsilon}) = \delta^{-1} \cdot \operatorname{cth}(0.5 \cdot \kappa_1 \sqrt{\varepsilon}) \quad \text{для } \beta = 1. \quad (18b)$$

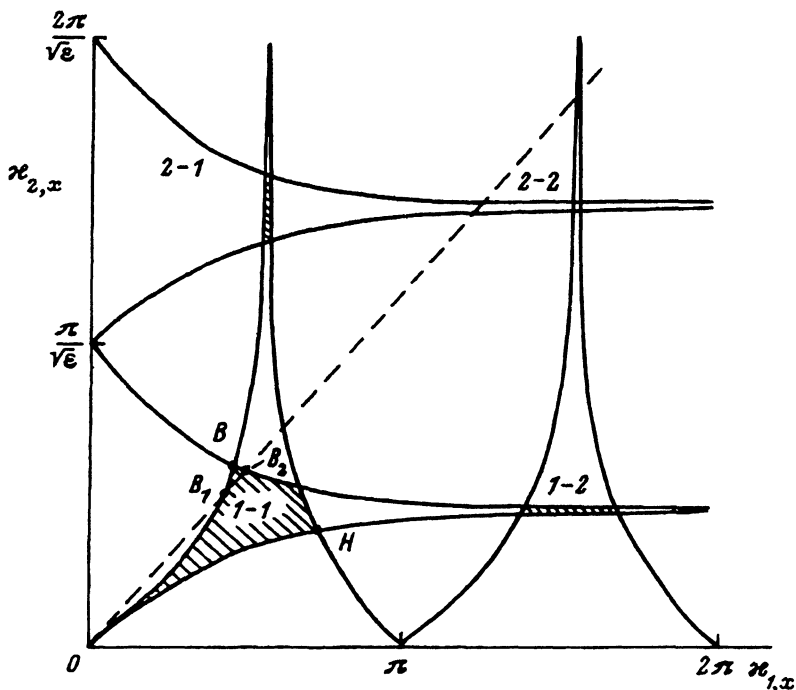


Рис. 4. Совместная диаграмма стабильности для ионной ловушки ($\epsilon = 2$) при фиксированном $\delta = 1.09$.

Заштрихованы области параметров стабильного движения 1-1, 1-2, 2-1, 2-2. Пунктир — положение рабочей прямой при скважности импульсного питающего напряжения $s = 0.5$. Стабильным траекториям ионов соответствует отрезок рабочей прямой $[B_1, B_2]$.

В результате наложения диаграмм получаем совместную диаграмму стабильности (рис. 4). В местах пересечения X - и Z -диаграмм имеем области параметров для стабильных в целом траекторий. Наиболее практическое значение имеет зона 1-1, находящаяся в пределах $0 < \kappa_1 < \pi$, $0 < \kappa_2 < \pi/\sqrt{\epsilon}$.

Важно отметить, что из всех допустимых значений параметров (κ_1, κ_2) для различных ионов реализуются только такие, которые лежат на одной прямой. Угол наклона этой прямой, согласно (11), не зависит от массы ионов и определяется условиями работы прибора, а именно параметрами питающего напряжения

$$\frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \frac{1-s}{s} \delta. \quad (19)$$

Эта прямая называется рабочей прямой прибора и при обычном режиме работы она проходит вблизи одной из вершин зоны 1-1 диаграммы стабильности верхней — B или нижней — H . Таким образом, при выбранных условиях работы прибора в его датчике будут удерживаться только такие ионы, для которых соответствующая точка на рабочей прямой попадает внутрь зоны стабильности. Отсюда следует

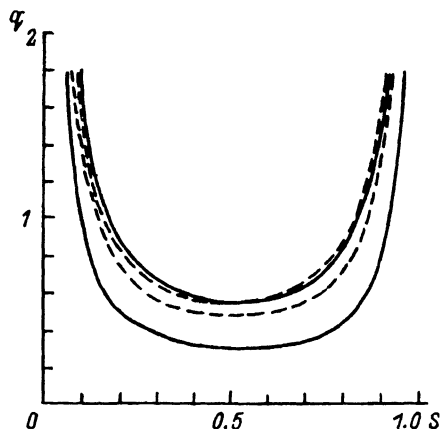


Рис. 5. Зависимость амплитуды переменной составляющей импульсного питающего напряжения от скважности при работе в верхней (сплошные кривые) и нижней (штриховые) точках диаграммы стабильности.

Верхняя пара кривых относится к фильтру масс, а нижняя — к ионной ловушке.

определение теоретической разрешающей способности прибора

$$R_T = \frac{M}{\Delta M} = 0.5 \frac{\kappa_{B2}^2 + \kappa_{B1}^2}{\kappa_{B2}^2 - \kappa_{B1}^2}. \quad (20)$$

Здесь κ_{B1} и κ_{B2} — координаты точек пересечения рабочей прямой с границами зоны стабильности (рис. 4). Расчет разрешающей способности прибора удобно производить через угловые переменные при $\delta = \text{const}$, так как в этом случае границы области стабильности вычисляются аналитически.

Координаты вершины B диаграммы стабильности определяются как пересечения линий $\beta_x = 0$ и $\beta_z = 1$ ($\beta_x = 1$ и $\beta_z = 0$ для точки H). Согласно уравнениям (14а), (14б) и, (18а), (18б), вершины B и H лежат на кривых, описываемых уравнениями

$$\text{th}(0.5\kappa_2) \cdot \text{ctg}(0.5\kappa_2\sqrt{\varepsilon}) = \text{tg}(0.5\kappa_1) \cdot \text{th}(0.5\kappa_1\sqrt{\varepsilon}), \quad (21a)$$

$$\text{th}(0.5\kappa_2) \cdot \text{tg}(0.5\kappa_2\sqrt{\varepsilon}) = \text{ctg}(0.5\kappa_1) \cdot \text{th}(0.5\kappa_1\sqrt{\varepsilon}). \quad (21б)$$

Аналогичные уравнения в импульсных переменных были получены в работе [5], где были построены эти кривые на плоскости импульсных переменных. Такие кривые неудобно использовать на практике, поскольку каждой точке приходится приписывать соответствующую скважность. Рассмотрим методику расчета режима работы прибора с помощью формул (21).

Задавая определенный наклон рабочей прямой (19), можно определить координаты ее пересечения с кривой (21а) или (21б) — (κ_1^* , κ_2^*).

Значения оптимальной скважности, постоянной (a) и амплитуды переменной (q) составляющих в вершинах диаграммы стабильности 1-1

Тип прибора	Вершина	s	a	q
Фильтр	B	0.5171	-0.2344	0.5522
	H	0.4831	0.2344	0.5522
Ловушка	B	0.5341	-0.0732	0.3044
	H	0.5077	0.3381	0.4858

Полученная точка, как вершина диаграммы, принадлежит границам зоны стабильности, что позволяет рассчитать соответствующий ей параметр β согласно уравнениям (14а), (14б). Поскольку эта же точка принадлежит рабочей прямой, то скважность рассчитывается из (19). Коль скоро получены значения величин κ_1 , κ_2 , s , то можно рассчитать любую из необходимых величин a , q , U , V , которые соответствуют вершине диаграммы стабильности. С помощью данной методики нами, в частности, была рассчитана зависимость амплитуд переменного и постоянного питающих напряжений при работе в верхней B и нижней H точках зоны 1-1 (рис. 5). Графики на рис. 5 показывают, что минимальное значение амплитуды переменного напряжения достигается вблизи значения скважности $s = 0.5$ (меандр). Этот результат был ранее известен [6]. Более точные значения скважности, соответствующие минимуму переменной составляющей, представлены в таблице. Предлагаемая методика, основанная на использовании угловых переменных, позволила уточнить вывод, полученный в [6].

Заключение

Угловые переменные, предложенные в данной работе, являются таким же универсальным средством для построения диаграмм стабильности ионов, как и переменные Матье. Во многих отношениях они более удобны, чем последние. Области стабильности лежат целиком в пределах $\pi k (\kappa_1 < \pi \cdot (k + 1))$, что упрощает выбор доверительного интервала для поиска корней уравнения (12) методом половинного деления как для построения границ областей стабильности, так и для вычисления линий $\beta = \text{const}$. Угловые переменные дают единственный известный на данный момент случай построения диаграммы по аналитическим формулам, причем при $\delta = \text{const}$ диаграмм обладает свойством периодичности по переменной κ_1 . Использование УП значительно упрощает задачу расчета координат вершин совместных диаграмм стабильности и расчет необходимых питающих напряжений и разрешающей способности прибора при различных скважностях. Все эти особенности угловых переменных делают их наиболее удобным средством для теоретического анализа принципов работы приборов радиочастотой масс-спектрометрии.

В заключение автор пользуется случаем выразить свою благодарность О.В.Рожкову за интерес к работе и неизменную поддержку.

Список литературы

- [1] Richards J.A., Huey R.M., Hiller J. // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. 1973. Vol. 12. P. 317.
- [2] Шеретов Э.П., Терентьев В.И. // ЖТФ. 1972. Т. 52. Вып. 2. С. 953.
- [3] Bail M. // Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Phys. 1980. Vol. 35. P. 179.
- [4] Мак-Лазлан Н.В. Теория и приложения функций Матье. М.: ИЛ, 1953.
- [5] Шеретов Э.П., Борисовский А.П., Банин В.И. // ЖТФ. 1988. Т. 58. С. 1813.
- [6] Веселкин Н.В. Канд. дис. Рязань, 1985.

Рязанский радиотехнический институт

Поступило в Редакцию
26 января 1993 г.
В окончательной редакции
26 апреля 1993 г.