

10; 12

© 1990 г.

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЗАХВАТА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ
В ГИПЕРБОЛОИДНЫХ МАСС-АНАЛИЗАТОРАХ
ТИПА ТРЕХМЕРНОЙ ЛОВУШКИ. I***Э. П. Шеретов, Б. И. Колотилин, С. П. Овчинников,
В. И. Банин, А. П. Борисовский*

Развиваются основы теории захвата заряженных частиц в поле динамической трехмерной гиперболоидной ловушки. Проведен анализ особенностей захвата ионов, образующихся с заданной начальной скоростью. Для режима фазового ввода ионов получено соотношение, описывающее форму массового пика. Обсуждается эффективность использования ионизирующего электронного потока при фазовом вводе. Показано, что при разрешении больше 100 нерационально выбирать длительность ионизирующего импульса электронного тока более 7 % от периода ВЧ поля.

Гиперболоидные масс-спектрометры в настоящее время являются наиболее распространенными и интерес к таким приборам продолжает расти. Некоторые разновидности этого класса приборов, такие как фильтр масс и монополюсный масс-спектрометр, стали в настоящее время традиционными в оснащении самых современных технологических установок, устройств контроля процессов в химической промышленности, металлургии, атомной промышленности и т. д. [1].

В последнее время резко возрос интерес ученых и инженеров к другой разновидности этих приборов — гиперболоидному масс-спектрометру типа трехмерной ловушки. Этот интерес стимулируется уникальными возможностями таких устройств — практически неограниченной продолжительностью избирательного удержания заряженных частиц в объеме анализатора [2, 3, 4, 5, 6]. В этой связи весьма перспективной представляется возможность использования динамических ловушек в лазерной технологии, при создании высокостабильных стандартов частоты, в устройствах обнаружения следов элементов. В последнее время наметились реальные перспективы применения гиперболоидных масс-спектрометров типа трехмерной ловушки в космических исследованиях [7, 8].

Ниже излагаются основы теории захвата заряженных частиц в гиперболоидных масс-анализаторах типа трехмерной ловушки.

Гиперболоидный масс-спектрометр типа трехмерной ловушки является прибором, в котором реализуется ловушечный механизм сортировки заряженных частиц [1].

Электродная система анализатора такого прибора, состоящая из одного кольцевого и двух торцевых электродов, обычно выполняется с высокой точностью таким образом, чтобы в рабочем объеме распределение потенциала имело квадратичный характер. В таком случае можно показать, что в общем виде распределение потенциала в объеме анализатора можно описать соотношением [9]

$$\varphi(x, y, z) = \frac{U_x}{1 + n_0 + p_0} \left\{ 1 + p_0 + kn_0 + \frac{1-k}{y_a^2} [x^2 - (1 + p_0)y^2 + p_0z^2] \right\}, \quad (1)$$

где $k = U_y/U_x$; $p_0 = x_0^2/z_a^2$; $n_0 = x_a^2/y_a^2$; y_a, z_a, x_a — минимальные расстояния от центра до электродов вдоль соответствующих осей; U_x, U_y — потенциалы кольцевого и торцевых электродов соответственно.

Если из (1) определить проекции силы, действующей на заряженную частицу в таком поле, то легко видеть, что каждая проекция оказывается независимой от положения частицы по двум другим координатным осям, т. е. здесь реализуется принцип «независимости колебаний по трем координатным осям»^[1]. В таком случае имеем три независимые проекции уравнения движения на координатные оси

$$\begin{aligned} \ddot{x} + x(a - 2q \cos 2T) &= 0; \quad \ddot{y} - y(1 + p_0)(a - 2q \cos 2T) = \\ &= 0; \quad \ddot{z} + z p_0(a - 2q \cos 2T) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$a = \frac{(1-k)8eU_{\sim}}{(1+n_0+p_0)m\omega^2 y_a^2}; \quad q = \frac{(1-k)4eU_{\sim}}{(1+n_0+p_0)m\omega^2 y_a^2}.$$

При этом в (1)

$$U_x = U_{\sim} - U_{\sim} \cos \omega t,$$

т. е. на электродную систему подается переменное с постоянной составляющей напряжение.

Система (2) представляет собой систему уравнений Матье, имеющих в общем случае различный характер общих решений. Если U_x является более сложной периодической функцией времени, то уравнения (2) преобразуются в известные уравнения Хилла.

Для того чтобы заряженная частица могла продолжительное время удержаться в объеме трехмерной ловушки, т. е. была бы захвачена в ней, необходимо, чтобы для такой частицы общие решения всех трех уравнений (2) были ограниченными.

В ^[10] показано, что условием захвата заряженной частицы трехмерной ловушкой является попадание характеристической точки частицы на соответствующих фазовых плоскостях внутрь динамических зон захвата. В этой же работе отмечено, что при больших требуемых временах удержания частиц в ловушках (этот случай будет нас интересоваться в дальнейшем) динамические зоны вырождаются в эллипсы захвата. Расчет параметров эллипсов захвата для уравнений Матье дан в ^[11].

Следуя работе ^[11], в общем виде уравнения для эллипсов захвата можно записать так:

$$a_{j1} \xi_j^2 - 2a_{j3} \xi_j \dot{\xi}_j + a_{j2} \dot{\xi}_j^2 = a_{j4}, \quad (3)$$

где для x -координаты $j=1$, для y -координаты $j=2$ и для z -координаты $j=3$; ξ и $\dot{\xi}$ — соответствующие проекции начальной координаты и начальной скорости частицы. Коэффициенты a_{ji} определяются уравнением движения и зависят от фазы ввода заряженных частиц в поле.

Задачей настоящей работы является анализ особенностей захвата в ловушке частиц, образованных в ее объеме с начальными скоростями. Здесь мы будем предполагать, что для начальных скоростей образованных ионов нет выделенных направлений. Поскольку предугадать вид распределения образованных ионов по скоростям в реальной ситуации представляется сложной задачей, то ограничимся случаем, когда все ионы образуются с некоторой одной и той же начальной скоростью, вектор которой имеет случайную ориентацию. Рассмотрение этого случая даст возможность не только оценить влияние тепловых начальных скоростей на чувствительность анализа, но и понять особенности формы массовых пиков осколочных ионов, образующихся в ряде случаев со скоростями, существенно большими тепловых.

Полагая, что эффективность образования ионов в любой области рабочего объема ловушки постоянна, можно для скорости их накопления написать соотношение

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{N_0}{4\pi} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \int_{x_1}^{x_2} \int_{y_1}^{y_2} \int_{z_1}^{z_2} \sin \theta d\theta d\varphi dx dy dz. \quad (4)$$

В соотношении (4) пределы интегрирования зависят от конфигурации эллипсов захвата по координатным осям (3); N_0 — число частиц, образуемых за счет ионизации в единице объема в единицу времени.

Теперь, определяя пределы интегрирования по координатным осям из (3), можем (4) переписать в виде

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{2N_0\Omega_0}{\pi} \int_{\theta_1, \varphi_1}^{\theta_2, \varphi_2} \sqrt{(1 - \Delta_x \cos^2 \theta)(1 - \Delta_y \sin^2 \theta \cos^2 \varphi)(1 - \Delta_z \sin^2 \theta \sin^2 \varphi)} \times \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (5)$$

Здесь $\Delta_j = v_0^2/\xi_{mj}^2$, $\xi_{mj}^2 = (a_{j1}a_{j1})/(a_{j2}a_{j1} - a_{j3}^2)$, $\Omega_0^2 = a_{x4}a_{y4}a_{z4}/a_{x1}a_{y1}a_{z1}$.

На рис. 1 приведен эллипс захвата и показаны введенные величины. Из него понятен физический смысл введенных в соотношение (5) величин: ξ_{mj} — максимальная составляющая скорости захватываемого иона в направлении данной координатной оси, при которой частица еще может удерживаться полем ловушки; $8\Omega_0 = V_0$ — объем захвата для ионов, образовавшихся с начальной скоростью, равной нулю (медленные ионы). Теперь, поскольку $V_0 N_0$ — скорость накопления в объеме ловушки «медленных» ионов, можем ввести коэффициент подавления эффективности накопления быстрых частиц $\delta(v_0)$, определив его из соотношения (5) и выражения

$$\frac{dn_i}{dt} = \Gamma_0 N_0 \delta(v_0),$$

$$\delta(v_0) = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta_1, \varphi_1}^{\theta_2, \varphi_2} \sqrt{(1 - \Delta_x \cos^2 \theta)(1 - \Delta_y \sin^2 \theta \cos^2 \varphi)(1 - \Delta_z \sin^2 \theta \sin^2 \varphi)} \times \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (6)$$

Соотношение (6) определяет $\delta(v_0)$ для любой конфигурации электродов гиперболической ловушки.

В настоящей части работы проведем анализ особенностей захвата в ловушке ионов, образованных с малыми начальными скоростями, т. е. нас будет интересовать в общем случае форма массового пика для ионов, образованных без начальных скоростей.

Коэффициенты a_{ji} , входящие в соотношение (3), можно найти, используя теорию характерных решений, развитую нами в работах [10, 11]. В частности, для случая подачи на электроды анализатора гармонического сигнала нами получено в достаточно хорошем приближении следующее соотношение для введенного V_0 :

$$V_0 = \frac{0.86\beta_r\beta_z}{[\sin^2 T_0 + \beta_r^2 0.158 \cos^2 T_0] \sqrt{1.166 \sin^2 2T_0 + \beta_z^2 (1 + 0.37 \cos 2T_0)^2}}. \quad (7)$$

Здесь β_r и β_z — известные параметры стабильности для соответствующих осям r и z уравнений Матье, T_0 — фаза ввода ионов в высокочастотное поле (пачальная фаза). При выводе соотношения (7) предполагалось, что рабочая точка захватываемых ионов находится вблизи вершины общей диаграммы стабильности, т. е. реализуется режим работы ловушки как масс-спектрометра с высоким разрешением ($\beta_r \rightarrow 0$ и $\beta_z \rightarrow 0$). В этом случае для β_r и β_z нами получены следующие соотношения:

$$\beta_r^2 = 0.445(1 - \eta)/R_0 \quad \text{и} \quad \beta_z^2 = 0.92\eta/R_0, \quad (8)$$

где R_0 — определенная по общей диаграмме стабильности «теоретическая» разрешающая способность анализатора; η — безразмерный параметр, изменяю-

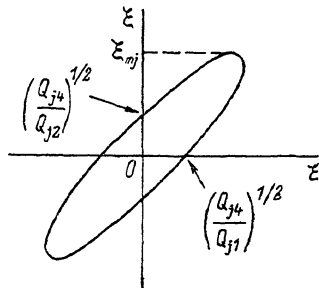


Рис. 1. Эллипс захвата.

щийся от 0 до 1 в пределах массового пика. Значение η определяется отношением расстояния по оси рабочей точки пика от z — границы общей зоны стабильности к значению q , соответствующему ее вершине.

Соотношение (7) в совокупности с (8) определяет зависимость чувствительности масс-спектрометра типа трехмерной ловушки от массового числа для ионов, образованных в рабочем объеме анализатора без начальных скоростей, либо с достаточно малыми скоростями. На рис. 2, а, б приведены рассчитанные по (7) зависимости чувствительности V_0 от η и фазы захвата T_0 для $R_0=100$. Видно, что особыми являются фазы 0 (π) и $\pi/2$, где чувствительность прибора по медленным ионам максимальна. При этом чувствительность на фазе 0 (π) почти в 10^3 раз превышает чувствительность на фазе $\pi/2$. Минимальную чувствительность по медленным ионам масс-спектрометр имеет при фазах ввода $\pi/4$ и $3\pi/4$. Здесь чувствительность падает больше чем на четыре порядка по сравнению с чувствительностью на фазе 0 (π).

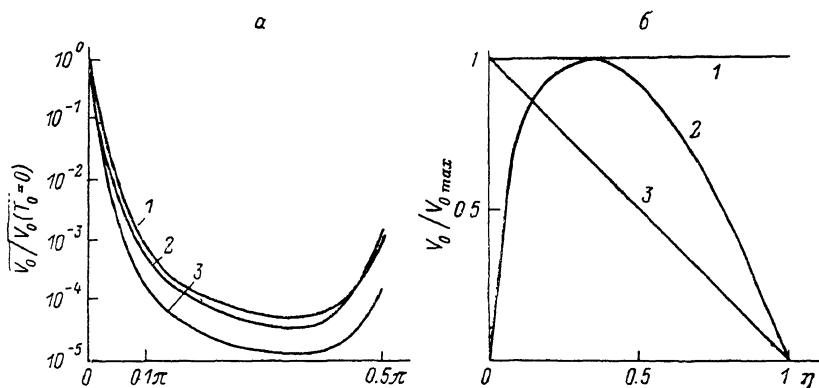


Рис. 2. Зависимость чувствительности от фазы захвата T_0 (а) и параметра η (б).

а — η : 1 — 0.33, 2 — 0.1, 3 — 0.9; б — T : 1 — 0, 2 — $\pi/10$, 3 — $\pi/2$.

На рис. 2, б иллюстрируется зависимость V_0 от η . Кривая 2 характерна для широкого диапазона фаз, отличных от 0 либо $\pi/2$. При этом максимум функции лежит вблизи $\eta \approx 0.33$ и его положение почти не зависит от T_0 . Вблизи фаз $T_0 = 0$ (π) и $\pi/2$ вид функции резко меняется. Весьма примечательным является постоянство чувствительности при фазе $T_0 = 0$ (π).

Теперь о форме массового пика, т. е. зависимости реальной чувствительности прибора от массового числа захватываемого иона. Соотношение, описывающее форму массового пика для рассматриваемого случая можно, используя (8), получить в виде

$$\nu(T_0, \eta, R_0) = \xi_1 \int_{T_{01}}^{T_{02}} V_0 dT_0. \quad (9)$$

Здесь ξ_1 — нормирующий коэффициент, а T_{01} и T_{02} определяют промежуток времени, в течение которого образуются (вводятся) ионы. Если, например, $T_{01} = 0$ и $T_{02} = \pi$, то это означает, что захватываемые ионы вводят в течение всего периода ВЧ поля. В настоящее время наиболее часто используемым режимом является режим фазового ввода ионизирующего потока в рабочий объем анализатора. В этом режиме электронный поток либо ионизирующее излучение вводят импульсно в оптимальную фазу. Приведенные на рис. 2 фазовые зависимости с определенностью показывают рациональность такого режима ввода ионов в рабочий объем.

Очевидно, что, относя $\nu(T_0, \eta, R_0)$ к $\Delta T = T_{02} - T_{01}$, получим величину, пропорциональную эффективности использования ионизирующего потока $\nu_i(T_0, \eta, R_0)$, которая является важным параметром трехмерных анализаторов. При конструировании приборов этого типа всегда стремятся $\nu_i(T_0, \eta, R_0)$ увеличить.

В режиме фазового ввода ионов, т. е. при $\Delta T/\pi \ll 1$ интеграл для $\nu_i(T_0, \eta, R_0)$ и (9) можно существенно упростить и свести при приемлемой точности к табличному

$$\nu_i(T_0, \eta, R_0) = \frac{0.8\beta_z^2}{\Delta T} \int_0^{\Delta T} \frac{dx}{\sqrt{a_0 + b_0x + c_0x^2(d_0 + e_0x + g_0x^2)}}, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} a_0 &= 1.166 \sin^2 2T_0 + \beta_z^2(1 + 0.37 \cos 2T_0)^2, \\ b_0 &= 2 \sin 2T_0 [2.33 \cos 2T_0 - 0.74 \beta_z^2(1 + 0.37 \cos 2T_0)^2], \\ c_0 &= 4.66 \cos 4T_0 + \beta_z^2 0.547 \sin^2 2T_0 - 1.48 \beta_z^2 \cos 2T_0 (1 + 0.37 \cos 2T_0)^2, \\ d_0 &= \sin^2 T_0 + \beta_r^2 0.158 \cos^2 T_0, \\ e_0 &= 2 \sin 2T_0 (1 - \beta_r^2 0.158), \\ g_0 &= \cos 2T_0 (1 - \beta_r^2 0.158). \end{aligned}$$

Таким образом, интеграл (10) описывает отнесенный к вводимому ионизирующему току нормированный массовый пик трехмерного гиперболического масс-спектрометра в режиме фазового ввода.

Анализируя (10) с учетом выражений для коэффициентов Q_0, b_0, c_0, d_0, e_0 и g_0 , можно сделать заключение, что при малых ΔT $\nu_i(T_0, \eta, R_0)$ стремится к V_0 . При этом в оптимальной фазе чувствительности растений. С увеличением ΔT (с ростом длительности импульса ионизации) в оптимальной фазе ($T_0=0$) $\nu_i(0, R_0, \eta)$ уменьшается и падает глубина модуляции чувствительности прибора по фазовому диапазону. Определив глубину модуляции $\Delta(T_0)$ соотношением

$$\Delta(T_0) = \nu_i(0, R_0, \eta) / \nu_i(\pi/4, R_0, \eta), \quad (11)$$

можем для входящих сюда величин получить выражения

$$\nu_i(0, R_0, \eta) = \frac{0.8\beta_z^2}{\Delta T} \int_0^{\Delta T} \frac{dx}{\sqrt{Q_{01} + c_{01}x^2(d_{01} + g_{01}x^2)}}, \quad (12)$$

где $a_{01} = 1.87\beta_z^2$, $c_{01} = 4.66 - 2.03\beta_z^2$,
 $d_{01} = 0.158\beta_r^2$, $g_{01} = 1 - 0.158\beta_r^2$,

$$\nu_i(\pi/2, R_0, \eta) = \frac{0.8\beta_z^2}{\Delta T} \int_0^{\Delta T} \frac{dx}{\sqrt{a_{02} + b_{02}x(d_{02} + e_{02}x)}}, \quad (13)$$

где $a_{02} = 1.166 + \beta_z^2$, $b_{02} = -1.48\beta_z^2$, $e_{02} = 2(1 - \beta_r^2 0.158)$, $d_{02} = 0.5(1 + 0.158\beta_r^2)$.

Вид решения (12) зависит от значения коэффициента ν_0

$$\nu_0 = a_{01}g_{01} - d_{01}c_{01}. \quad (14)$$

Учитывая (8), видим, что ν_0 изменяется для различных точек массового пика. В точке $\eta=0.16$ ν_0 меняет знак. Это означает, что для областей $\eta=0-0.16$ и $\eta=0.16-1$ интеграл (12) описывается различными функциями. Для большей части массового пика $\nu_0 > 0$ и (12) принимает вид

$$\nu_i(0, R_0, \eta) = \frac{0.9}{V_0} \left[\frac{\eta(1-\eta)}{\eta-0.16} \right]^{1/2} \arctg \frac{2.5V_0}{(1-\eta)^{1/2}} \left(\frac{\eta-0.16}{V_0^2 + 0.37\eta} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

где $V_0 = \Delta T R_0^{1/2}$.

На рис. 3 приведены результаты расчета формы массового пика $\nu_i(0, V_0, \eta)$ по (15) при различных V_0 .

Видно, что при конечных ΔT (с увеличением V_0) массовый пик из плоского (при $V_0 \rightarrow 0$) превращается в «обычный», имеющий максимум в области $\eta \approx 0.33$. Следует, однако, заметить, что изменение чувствительности прибора в пределах диапазона масс захватываемых ионов даже при $V_0=0.1-0.2$ весьма незначительно. Это указывает на возможность получения «прямоугольных» массовых

пиков в таких приборах при фазовом вводе ионов. В выводе приведены значения $v_1 = v_i(0, \nabla_0, \eta = 0.33)$, отнесенные к $v_2 = v_i(0, 0, \eta = 0.33)$, рассчитанные при различных ∇_0 .

v_1/v_2	1	0.982	0.928	0.777	0.528	0.383	0.242	0.124	0.025
∇_0	0.01	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	1	2	10

Видно, что эффективность использования электронного потока с увеличением ∇_0 быстро уменьшается, начиная с $\nabla_0 = 0.2 - 0.4$. Таким образом, используемый фазовый ввод ионов позволяет улучшить форму массового пика и повысить чувствительность прибора за счет более эффективного использования ионизирующего электронного потока.

При принятых выше допущениях (малые ΔT_0) соотношение для $v_i(\pi/4, R_0, \eta)$ принимает простой вид

$$v_i(\pi/4, R_0, \eta) \cong 0.16 \frac{(1-\eta)\eta^{1/2}}{R_0^2 \Delta T} \ln \frac{1}{1-8\Delta T}. \quad (16)$$

Сравнительный анализ (15) и (16) показывает, что если при малых ΔT ($\nabla_0 \rightarrow 0$) отношение $\nabla_0(T_0)$ для области вершины массового пика ($\eta \cong 0.33$) составляет $\sim 10^4$, то при $\Delta T = 0.1$ ($\nabla_0 = 1$) глубина модуляции чувствительности по фазам ввода ионов уменьшается на порядок. Другими словами, неравномерность чувствительности по фазам ввода очень быстро падает с увеличением длительности ионизирующего импульса.

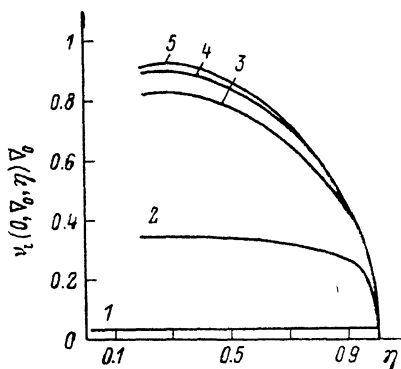


Рис. 3. Форма массового пика при различных значениях параметра ∇_0 . 1 — 0.01, 2 — 0.1, 3 — 0.5, 4 — 1, 5 — 5.

Численно прекращается уже при $\nabla_0^2 > 3.7 \eta$ (рис. 3). Если положить, как и раньше, для вершины пика $\eta = 0.33$, то для $\Delta T_{\text{крит}}$ получаем

$$\Delta T_{\text{крит}} \cong 1.1/R_0^2,$$

т. е. при $R_0 \sim 10^2$ $\Delta T_{\text{крит}} \sim 0.11$. Это означает, что в оптимальном случае (при фазе ввода, равной нулю) длительность ионизирующего импульса при разрешении прибора свыше 10^2 нерационально выбирать большей 7% от периода ВЧ поля. Поэтому желательно ΔT выбирать существенно меньше $\Delta T_{\text{крит}}$, а это означает, что в предпочтительном фазовом режиме масс-спектрометра полученные соотношения дают надежные результаты.

Выводы

В работе получены общие соотношения, определяющие эффективность захвата ионов в динамической гиперболической ловушке, если последние образуются в рабочем объеме с заданной начальной скоростью при произвольной ориентации ее вектора в пространстве. Показано, что скорость накопления таких ионов в ловушке пропорциональна произведению объема захвата ионов без начальных скоростей и некой функции, определяемой начальной скоростью ионов (коэффициент подавления эффективности захвата быстрых частиц). Приводится аналитическое соотношение, определяющее зависимость объема захвата ионов, образованных без начальных скоростей от фазы ввода, параметров

прибора, массового числа частиц. Отмечается сильная фазовая зависимость скорости накопления медленных ионов. Получены соотношения, определяющие форму массового пика прибора при захвате медленных ионов. Показано, что в оптимальной фазе ввода ионов уменьшение длительности ионизирующего импульса улучшает форму массового пика и увеличивает чувствительность масс-спектрометра. Показано, что при разрешении больше 100 нерационально выбирать длительность ионизирующего импульса более 7 % от периода ВЧ поля. Показано, что при увеличении длительности ионизирующего импульса глубина модуляции чувствительности масс-спектрометра по фазовому диапазону резко уменьшается. Обоснована предпочтительность фазового ввода ионизирующего потока в рабочий объем анализатора.

Список литературы

- [1] Шеретов Э. П. // Измерения, контроль, автоматизация. 1980, № 11-12. С. 29—43.
- [2] Stafford G. C., Kelly P. E., Syka I. E. P. et al. // Intern. J. Mass-Spectrometry and Ion Processes. 1984. N 60. P. 85—98.
- [3] Dawson P. H. // Intern. J. Mass-Spectrometry and Ion Processes. 1985. N 67. P. 267—276.
- [4] The Ultimate GC Detector: Ion Trap Detector 700 Series. Prospect of Finnigan Mat. (USA), 1986.
- [5] Сурков Ю. А., Иванова В. Ф., Пудов А. Н. и др. // Письма в Астрон. журн. 1986. Т. 12. № 6. С. 110—113.
- [6] Самодуров В. Ф., Гуров В. С., Сафонов М. П. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Сумы, 1986. Секция 8. С. 36.
- [7] Сурков Ю. А., Шеретов Э. П., Иванова В. Ф. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Сумы, 1986. Секция 8. С. 17.
- [8] Шеретов Э. П. Методы и аппаратура анализа вещества для космических исследований. Рязань, 1986. С. 5—12.
- [9] Шеретов Э. П. // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 7. С. 1360—1365.
- [10] Шеретов Э. П., Колотилин Б. И. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 2. С. 420—424.
- [11] Шеретов Э. П., Колотилин Б. И. // ЖТФ. 1972. Т. 42. Вып. 9. С. 1931—1933.
- [12] Шеретов Э. П., Колотилин Б. И., Сафонов М. П. // ЖТФ. 1974. Т. 44. Вып. 12. С. 2609—2613.

Рязанский радиотехнический институт

Поступило в Редакцию
22 декабря 1988 г.