

01;10;12

## Теоретическое исследование режима масс-селективного нестабильного осевого вывода ионов из нелинейной ловушки

© М.Ю. Судаков

Рязанский государственный педагогический университет им. С.А. Есенина  
390000 Рязань, Россия  
E-mail: Sudakov@qms.sotkom.ru

(Поступило в Редакцию 30 декабря 1999 г.)

Проведено теоретическое исследование режима масс-селективного нестабильного вывода ионов из трехмерной квадрупольной ионной ловушки. Развита метод отображений координат ионов за один период питающего ВЧ напряжения с учетом нелинейных искажений квадрупольного потенциала. Получены уравнения для огибающей колебаний ионов в виде уравнения движения материальной точки в поле эффективных сил. Объяснен эффект "задержки вывода" ионов при наличии отрицательных четных гармоник поля. Доказано, что положительные четные искажения квадрупольного потенциала благоприятствуют реализации данного режима, и изучена динамика ионов в процессе вывода.

### Введение

Работа современных трехмерных квадрупольных ионных ловушек Пауля в качестве коммерческих масс-спектрометров основана на использовании метода вывода рабочей точки на границу стабильной области. За этим методом в иностранной литературе закрепился специальный термин [1], который можно перевести как масс-селективный нестабильный осевой вывод (МСНОВ). При изучении МСНОВ выяснилось, что в трехмерной ловушке с гиперболическими электродами (рис. 1, а) имеет место "задержка вывода" ионов, приводящая к перекрытию спектральных линий для соседних масс и уменьшению разрешающей способности прибора [2]. Это объясняется влиянием искажений квадрупольного потенциала, которые неизбежно появляются в ловушке Пауля из-за конечных размеров гиперболических электродов [3].

Численные расчеты [2] показывают, что "задержка вывода" не происходит при наличии положительных четных гармоник поля. Поэтому на практике нелинейные искажения квадрупольного поля вносят целенаправленно. Один из методов создания необходимых искажений заключается в увеличении расстояния торцевых электродов до центра ловушки (рис. 1, б) от значения  $z_0 = r_0/\sqrt{2}$ , соответствующего расположению электродов по эквипотенциалам квадрупольного поля. Этот метод "растягивания" электродной системы трехмерной ловушки был впервые применен фирмой Finigan MAT в приборе ITD<sup>TM</sup>-700 и был долгое время коммерческим секретом фирмы, пока он не был раскрыт в [4]. Другой метод — уменьшение асимптотического угла  $\Theta$  электродной системы (рис. 1, в) применен в приборе ESQUIRE<sup>TM</sup> фирмы Bruker-Franzen Analytic GmbH [5]. В обоих случаях относительное искажение геометрии электродной системы  $\Delta z_0/z_0$  или  $2\Delta\Theta_0/\Theta_0$  составляет около 10%, что приводит к появлению искажений поля в виде четных гармоник поля с положительной амплитудой. Приборы с такими электродными системами принято называть нелинейными ионными ловушками [3].

Цель данной работы — построение аналитической теории масс-селективного вывода ионов в нелинейной ловушке. Для этой цели мы развиваем метод отображений координат иона за один период ВЧ. Этот новый метод позволяет детально изучить движение ионов в процессе МСНОВ и исследовать влияние нелинейных искажений поля.

### Уравнения движения иона в нелинейной ловушке

Потенциал электрического поля в осесимметричной ионной ловушке можно представить в виде разложения по гармоникам поля [3]

$$\varphi(\rho, \Theta, z, t) = V(t) \sum_{k>1} A_k P_k(\cos \Theta) \frac{\rho^k}{r_0^k}. \quad (1)$$

Здесь  $\rho, \Theta, z$  — цилиндрические координаты;  $r_0$  — внутренний радиус кольцевого электрода ("радиус поля");  $P_k$  — полином Лежандра порядка  $k$ ;  $A_k$  — амплитуды соответствующих гармоник поля;  $V(t+T) = V(t)$  — напряжение питания ловушки, которое является периодической функцией времени  $t$ .

На практике торцевые электроды обычно заземлены, а питающее напряжение подается на кольцевой электрод, так что функция  $-2V(t)$  равна потенциалу кольцевого электрода относительно торцевых. Выберем начало координат в минимуме потенциала, тогда  $A_1 = 0$ . Другие гармоники имеют вид

$$k = 2: \quad \rho^2 P_2(\cos \Theta) = -\frac{1}{2}(2z^2 - r^2) \quad (\text{квадрупольная}), \quad (2)$$

$$k = 3: \quad \rho^3 P_3(\cos \Theta) = -\frac{1}{2}(2z^3 - 3zr^2) \quad (\text{гексапольная}), \quad (3)$$

$$k = 4: \quad \rho^4 P_4(\cos \Theta) = -\frac{1}{8}(8z^4 - 24z^2r^2 + 3r^4) \quad (\text{октупольная}), \quad (4)$$

$$k = 5: \rho^5 P_5(\cos \Theta) = -\frac{1}{8}(8z^5 - 40z^3 r^2 + 15zr^4) \text{ (декаполярная)}, \quad (5)$$

$$k = 6: \rho^6 P_6(\cos \Theta) = -\frac{1}{16}(16z^6 - 120z^4 r^2 + 90z^2 r^4 - 5r^6) \text{ (додекаполярная)}. \quad (6)$$

Для ловушки с идеальной гиперболической электродной системой  $A_2 = 2a$  высшие гармоники поля равны нулю. Для реальных ловушек величина  $A_2$  несколько отличается от двойки, а потенциал (1) содержит высшие гармоники. Уравнение движения вдоль оси  $z$  для иона с массовым числом  $M$  и положительным зарядом  $e$  имеет вид

$$M \frac{d^2 z}{dt^2} + 2e \frac{A_2}{r_0^2} V(t) z = -eV(t) \frac{\partial}{\partial z} \sum_{k>2} A_k P_k(\cos \Theta) \frac{\rho^k}{r_0^k}.$$

Движение вдоль поперечных к оси ловушки направлений при изучении МСНВО обычно не рассматривается [2], так как в промышленных ловушках движение ионов происходит в присутствии легкого буферного газа (гелий при давлении  $10^{-3}$  Торг [1]). Столкновения с молекулами буферного газа приводят к затуханию амплитуды колебаний как в поперечном, так и в осевом направлении. Однако колебательным движением в осевом направлении нельзя пренебрегать, так как в процессе осевого вывода его амплитуда нарастает и оно становится неустойчивым, несмотря на столкновительное затухание. В этих предположениях уравнение (7) сводится к уравнению "осевой модели"

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2 \frac{e}{M} \frac{A_2}{r_0^2} V(t) z = -\frac{e}{M} V(t) \sum_{k>2} k A_k \frac{z^{k-1}}{r_0^k}. \quad (7)$$

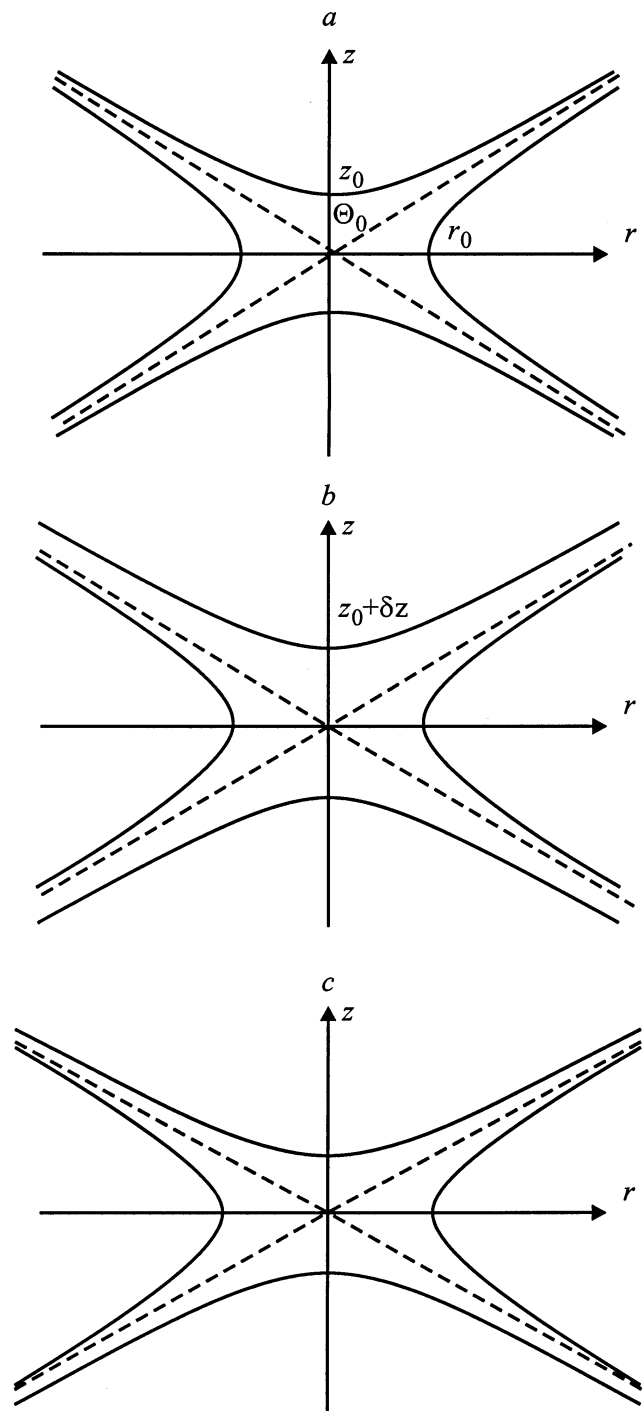
В случае гармонического питания  $V(t) = U + V \cos(\omega_0 t)$  принято вводить безразмерные параметры Матвея согласно соотношениям

$$\xi = \frac{\omega_0 t}{2}, \quad a = \frac{8eA_2 U}{Mr_0^2 \omega_0^2}, \quad q = \frac{4eA_2 V}{Mr_0^2 \omega_0^2}, \quad z_0 = \frac{r_0}{\sqrt{A_2}}. \quad (8)$$

Здесь  $U$  — постоянная разность потенциалов между торцами и кольцом;  $V$  — амплитуда переменной составляющей питания;  $z_0$  — расстояние от центра ловушки до торцевых электродов в предположении, что поле мало отличается от квадрупольного. В дальнейшем будем измерять координаты иона в единицах  $z_0$ , т.е. заменим в уравнении (7)  $z(t) \rightarrow z(\xi)z_0$ , а скорость — в единицах  $\omega_0 z_0/2$ , т.е. заменим  $dz/dt \rightarrow z'(\omega_0 z_0/2)$ . Окончательно уравнение модели осевого движения в безразмерных единицах принимает вид

$$z'' + [a + 2q \cos(2\xi)]z = -\frac{1}{2}[a + 2q \cos(2\xi)] \sum_{k>2} k \alpha_k z^{k-1}, \quad (9)$$

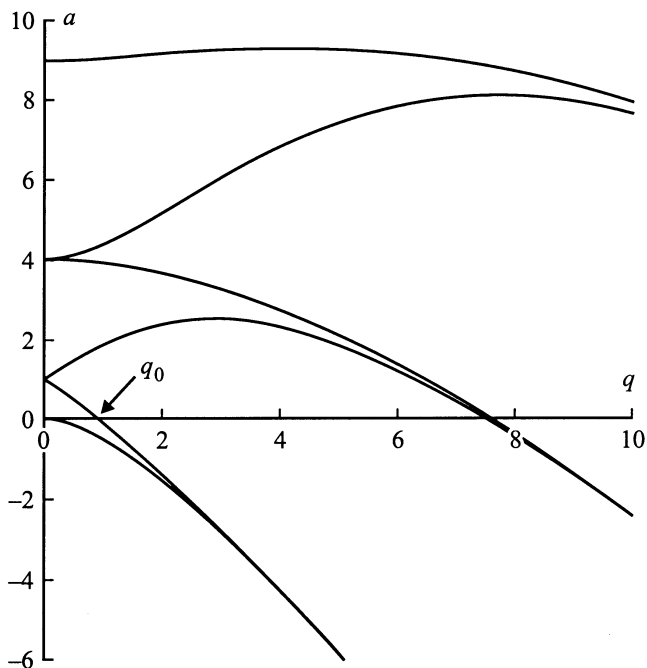
где  $\alpha_k = A_k / \sqrt{A_2^{k-2}}$  — амплитуды нелинейных гармоник поля по отношению к квадрупольной составляющей.



**Рис. 1.** Сечение вдоль оси вращения системы электродов трех наиболее распространенных трехмерных ловушек. *a* — ловушка Пауля: все три электрода, два торцевых (чашечных) и один кольцевой, имеют форму эквипотенциальных поверхностей квадрупольного поля — гиперboloидов вращения. Они имеют общую асимптотику в виде цилиндрической поверхности с углом раствора  $\Theta_0 = 54.37^\circ$  ( $\text{tg } \Theta_0 = \sqrt{2}$ ); штриховые линии — сечение этой поверхности; расстояние между вершинами торцевых электродов  $2z_0$  и радиус шейки кольцевого электрода  $r_0$  соотносятся как  $z_0/r_0 = 1/\sqrt{2}$ ; *b* — ловушка фирмы Finigan MAT; *c* — ловушка фирмы Bruker-Franzen Analytic GmbH.

## Метод матричных отображений

В отсутствие нелинейных искажений уравнение (9) сводится к уравнению Матъе, свойства которого хорошо изучены [6]. Оно возникает в теории параметрического резонанса. На плоскости параметров  $(a, q)$  можно построить области значений, соответствующих параметрическому резонансу колебаний — нестабильным движениям ионов. При значениях параметров  $(a, q)$ , для которых резонанс не наступает, возможно удержание ионов в квадрупольном поле. В итоге получаем диаграмму стабильности [6] осевого движения ионов в квадрупольном поле (рис. 2). В режиме ВЧ ( $a = 0$ ) первая область стабильности простирается от 0 до значения  $q_0 = 0.908047$ . Это используется в методе масс-селективного нестабильного вывода ионов вдоль оси. При заданной начальной амплитуде  $V_{\text{нач}}$  напряжения питания в объеме ловушки оказываются захваченными ионы с массами, большими, чем  $M_{\text{гр}} = 4eA_2V_{\text{нач}}/q_0r_0^2\omega^2$ . В дальнейшем при плавном увеличении амплитуды напряжения колебания ионов каждой массы  $M$  постепенно выходят на границу стабильной области. В результате роста амплитуды колебаний ионы попадают на торцевые электроды, где, проникая через отверстия, оказываются в системе детектирования. Ионы имеют значения  $q$ , обратно пропорциональные их массе, поэтому при



**Рис. 2.** Диаграмма стабильности осевого движения ионов. Параметр  $a$  пропорционален постоянной разности потенциалов  $U$  на электродах ловушки, параметр  $q$  является мерой амплитуды переменного напряжения  $V$ . Для ионов различной массы параметры  $(a, q)$  располагаются на одной прямой, проходящей через начало координат диаграммы с угловым коэффициентом  $\tan \alpha = 2U/V$ .

возрастании амплитуды ВЧ напряжения ионы выходят из объема ловушки в порядке возрастания их массы.

Для теоретического описания МСНВО необходим математический аппарат, позволяющий находить решения уравнения Матъе при медленно изменяющихся параметрах  $(a, q)$ , а также с нелинейными возмущениями в правой части, так как они оказывают существенное влияние на этот процесс. Для этого мы разрабатываем метод нелинейных отображений. Основой его являются свойства линейного уравнения с периодическими коэффициентами.

В отсутствие нелинейных искажений и при постоянных значениях  $(a, q)$  решение можно записать в виде

$$z(n\pi + \tau) = x_n u_1(\tau) + v_n u_2(\tau), \quad (10a)$$

$$z'(n\pi + \tau) = x_n u_1'(\tau) + v_n u_2'(\tau), \quad 0 < \tau < \pi, \quad (10b)$$

где  $x_n, v_n$  — координата и скорость иона в начале  $n$ -го периода;  $\tau$  — фаза, отсчитываемая от начала периода;  $u_1, u_2$  — пара решений линейного уравнения, которые определяются начальными условиями

$$u_1(0) = 1, \quad u_1'(0) = 0, \quad u_2(0) = 0, \quad u_2'(0) = 1. \quad (11)$$

Применяя уравнения (10) для момента времени, соответствующего окончанию периода  $\tau = \pi$ , запишем его в матричной форме

$$\begin{pmatrix} x_{n+1} \\ v_{n+1} \end{pmatrix} = U(\pi) \begin{pmatrix} x_n \\ v_n \end{pmatrix},$$

$$\text{где } U(\tau) = \begin{bmatrix} u_1(\tau) & u_2(\tau) \\ u_1'(\tau) & u_2'(\tau) \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Здесь  $x_{n+1} = z(\pi)$ ,  $v_{n+1} = z'(\pi)$  — координата и скорость иона (вектор состояния) в начале следующего периода. Из-за периодичности линейного уравнения решения  $u_1, u_2$  на следующем периоде будут такими же, если фазу  $\tau$  отсчитывать от начала нового периода. Это позволяет записать связь между векторами состояния в конце и в начале периода в виде (12) с той же самой матрицей  $U(\pi)$ . Продолжая эти рассуждения, получаем связь векторов состояния иона на начало каждого периода в виде

$$\begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_{n+1} = M \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_n, \quad \text{где } M \equiv U(\pi) = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Изучение отображения (13) составляет основу матричного метода описания движения ионов в квадрупольном поле, который раскрыт в работах [7–9]. Основные результаты следующие.

1. Изучение матричного отображения (13) позволяет определить условия стабильности движения ионов в виде  $|m_{11} + m_{22}| < 2$  [10]. Геометрическим образом данного неравенства на плоскости параметров питающего напряжения  $(a, q)$  является диаграмма стабильности движения (рис. 2).

2. Удастся решить систему уравнений (13) при произвольных начальных значениях вектора состояния в виде

$$\begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_n = \begin{bmatrix} \cos(n\pi\beta) + A \sin(n\pi\beta) & B \sin(n\pi\beta) \\ -\Gamma \sin(n\pi\beta) & \cos(n\pi\beta) - A \sin(n\pi\beta) \end{bmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_0, \quad (14)$$

где

$$\cos(\pi\beta) = \frac{m_{11} + m_{22}}{2}, \quad A = \frac{m_{11} - m_{22}}{\sin(\pi\beta)},$$

$$B = \frac{m_{12}}{\sin(\pi\beta)}, \quad \Gamma = \frac{-m_{21}}{\sin(\pi\beta)}.$$

3. Анализ решения (14) показывает, что координаты вектора состояния на фазовой плоскости  $(z, z')$  для стабильных траекторий лежат на "эллипсах захвата"

$$Ax^2 + 2\Gamma xv + Bv^2 = \Sigma. \quad (15)$$

Площадь эллипса  $\Sigma$  определяется начальными условиями  $(x_0, v_0)$  и сохраняется в силу теоремы Лиувилля.

4. Соотношения (10) совместно с решением (14) позволяют получить траекторию движения иона  $x(\xi)$  для любого момента времени  $\xi = nT + \tau$ . Для построения полного и точного решения оказывается достаточным вычисление пары решений  $u_1(\tau)$  и  $u_2(\tau)$  на одном периоде. Данная задача решается приближенными методами решения дифференциальных уравнений или с помощью аналитических методов теории уравнения Матье в случае гармонического питания.

Идея предлагаемого метода нелинейных отображений состоит в построении и изучении матричного отображения типа (13) для неоднородного уравнения Матье (Хилла) при наличии нелинейных искажений поля, например, как в (9). Необходимо отметить, что метод отображений широко применяется в теории нелинейных периодических колебаний и автоколебательных процессов [11]. В этой работе мы применяем эти методы к параметрическим колебаниям ионов в квадрупольном поле вблизи границы стабильности движения в присутствии нелинейных искажений поля.

## Математический аппарат метода нелинейных отображений

Построим нелинейное отображение для уравнения (9). Для этого выберем некоторую "опорную точку" на диаграмме стабильности  $(a_0, q_0)$  и вычислим для нее пару решений  $(u_1, u_2)$ , заданных начальными условиями (11). Обозначим функцию напряжения питания для опорной и исследуемой точек как

$$f_0(\xi) = a_0 + 2q_0 \cos(2\xi), \quad f(\xi) = a + 2q \cos(2\xi). \quad (16)$$

Опорная точка должна быть достаточно близка к текущей  $(a, q)$ , так чтобы разницу  $f_0 - f$  можно было

считать малой в сравнении с  $f_0$ . Перепишем уравнение (9) в виде

$$z'' + f_0(\xi)z = [f_0(\xi) - f(\xi)]z - \frac{1}{2}f(\xi) \sum_{k>2} k\alpha_k z^{k-1}. \quad (17)$$

Здесь в правой части уравнения собраны слагаемые, которые можно рассматривать как возмущение. Характерные решения  $(u_1, u_2)$  удовлетворяют однородному уравнению (17), поэтому решения на каждом из периодов  $[n\pi, (n+1)\pi]$  будем искать в рамках метода неопределенных множителей Лагранжа в виде

$$z(n\pi + \tau) = c_1(\tau) \cdot u_1(\tau) + c_2(\tau) \cdot u_2(\tau), \quad (18a)$$

$$z(n\pi + \tau) = c_1(\tau) \cdot u'_1(\tau) + c_2(\tau) \cdot u'_2(\tau), \quad 0 < \tau < \pi. \quad (18b)$$

В (18) содержится первое из уравнений, связывающих функции  $c_1(\tau)$  и  $c_2(\tau)$

$$c'_1(\tau)u_1(\tau) + c'_2(\tau)u_2(\tau) = 0. \quad (19a)$$

Второе уравнение следует из (17)

$$c'_1(\tau)u'_1(\tau) + c'_2(\tau)u'_2(\tau) = (f_0 - f)(c_1u_1 + c_2u_2) - \frac{1}{2}f \sum_{k>2} k\alpha_k (c_1u_1 + c_2u_2)^{k-1}. \quad (19b)$$

Разрешая данную систему уравнений относительно первых производных функций  $c_1(\tau)$  и  $c_2(\tau)$ , необходимо учесть, что величина  $u_1(\tau)u'_2(\tau) - u_2(\tau)u'_1(\tau) = 1$  как определитель Вронского однородного линейного уравнения. Получим систему

$$\begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \end{pmatrix} = \left( f_0 - f - \frac{1}{2} \sum_{k>2} k\alpha_k (c_1u_1 + c_2u_2)^{k-2} \right) \times \begin{bmatrix} -u_2u_1 & -u_2^2 \\ u_1^2 & u_1u_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Начальными условиями для полученной системы уравнений, согласно (18), являются значения вектора состояния

$$c_1(0) = x_n, \quad c_2(0) = v_n. \quad (21)$$

Решив систему уравнений (20) в интервале  $0 < \tau < \pi$ , можно получить из (18) отображение с переменной матрицей отображения

$$\begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_{n+1} = \begin{bmatrix} m_{11}^{(n)} & m_{12}^{(n)} \\ m_{21}^{(n)} & m_{22}^{(n)} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_n = M_n \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_n. \quad (22)$$

Уравнение (22) является искомым отображением, связывающим векторы состояния иона через период колебаний ВЧ поля. В общем случае оно является нелинейным, так как при наличии нелинейных искажений квадрупольного потенциала матрица  $M_n$  зависит от вектора состояния в начале периода.

Преобразуем отображение (22) к уравнению для единственной целочисленной переменной. Для этого применим его двукратно и, исключая переменную  $v_n$ , получим рекуррентное уравнение для  $x_n$

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= m_{11}^{(n)} x_n + m_{12}^{(n)} v_n = m_{11}^{(n)} x_n + m_{12}^{(n)} \\ &\times \left[ m_{21}^{(n-1)} x_{n-1} + m_{22}^{(n-1)} v_{n-1} \right] \\ &= m_{11}^{(n)} x_n + m_{12}^{(n)} m_{21}^{(n-1)} x_{n-1} + m_{12}^{(n)} \\ &\times \frac{m_{22}^{(n-1)}}{m_{12}^{(n-1)}} [x_n - m_{11}^{(n-1)} x_{n-1}]. \end{aligned} \quad (23)$$

Учтем, что, согласно теореме Лиувилля, для уравнения (17) должно выполняться  $\det(M_n) = 1$ . Получим

$$m_{12}^{n-1} x_{n+1} + m_{12}^n x_{n-1} = [m_{11}^n m_{12}^{n-1} + m_{22}^{n-1} m_{12}^n] x_n. \quad (24)$$

Уравнение (24) может быть более удобно для исследования, чем (22).

Вычисление точной матрицы отображения  $M_n$  аналитическими методами невозможно, так как это эквивалентно решению исходного уравнения (9). Однако изменения в колебательном движении ионов из-за нелинейных искажений, накапливающиеся за много периодов колебаний, достаточно малы на каждом отдельном периоде. Это позволяет определить матрицу отображения на каждом периоде приближенными аналитическими методами, а для адекватного описания движения ионов использовать точное отображение (22). В результате решения рекуррентных уравнений (22) или (24) мы получаем значения вектора состояния иона в фиксированные моменты времени, следующие через период ВЧ поля. Соотношения (10), а точнее (18) позволяют вычислить траекторию иона и в промежутках между этими точками. Таким образом, мы имеем полную информацию о траектории иона, несмотря на дискретный характер уравнений (22). Кроме того, можно выбрать начальную фазу ВЧ так, чтобы фиксированные моменты времени совпадали с моментами, когда амплитуда отклонения иона достигает максимума. Тогда разностное уравнение (24) будет описывать траекторию огибающей колебаний иона, что очень удобно для теоретического анализа движения.

В следующем разделе мы применим этот метод для описания движения ионов в режиме МСНОВ.

## Движение ионов в процессе развертки спектра

При выводе на границу стабильности осевого движения в режиме ВЧ рабочая точка ( $a = 0, q$ ) для ионов данной массы пересекает границу первой области стабильности в точке ( $a_0 = 0, q_0 = 0.90804671$ ), которую и возьмем в качестве опорной. Графики решений  $u_1(\tau)$  и  $u_2(\tau)$ , которые в этом случае являются функциями

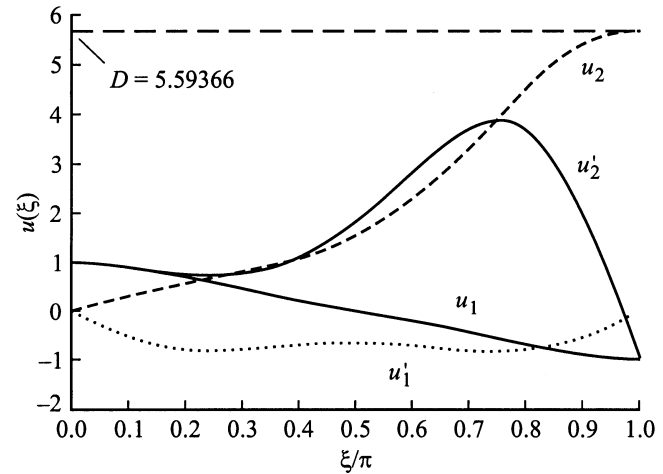


Рис. 3. Графики решений уравнения Матье с начальными условиями (11).

Матье целого порядка, приведены на рис. 3. Из-за симметрии питающего напряжения при гармоническом питании на границе стабильности  $\beta_z = 1$  получается  $u_1(\pi) = u_2'(\pi) = -1$ ,  $u_2(\pi) = D = 5.59366$ ,  $u_1'(\pi) = 0$ , причем решение  $u_1(\xi)$  является четной периодической функцией.

Вычисление матрицы преобразования приближенными методами выполнено в Приложении. Условие применимости этого метода — малая величина поправок по сравнению с основным решением на временном интервале длительностью в один период ВЧ поля. Их можно сформулировать в виде

$$q_0 \gg |q(n) - q_0|, \quad \alpha_3 A, \quad \alpha_4 A^2, \dots \quad (25)$$

Здесь  $q(n)$  — текущее положение рабочей точки;  $A$  — характерная амплитуда колебаний иона на данном периоде, которая в пределах ловушки не должна превышать 1. Будем рассматривать движения вблизи границы стабильности при условии, что разница  $q - q_0$  не больше 0.01. Амплитуды нелинейных искажений  $\alpha_0$  не превышают 2%. Таким образом, условия (25) выполнены с хорошей точностью.

В процессе развертки спектра текущая рабочая точка  $q(n)$  для ионов данной массы пересекает границу первой стабильной зоны. Скорость изменения огибающей колебаний тем меньше, чем ближе рабочая точка к границе стабильной зоны. Таким образом, в изучаемом случае уравнение (24) содержит малый параметр — скорость изменения функции  $|x_n|$ . Это позволяет свести разностное уравнение (24) к дифференциальному.

Для определенности будем считать, что производная  $d(\ln|x_n|)/dn$  является величиной порядка  $\varepsilon \ll 1$ . Так как диагональные элементы матрицы  $M_n$  близки к  $-1$ , то величина  $x_n$  является знакопеременной, следовательно, с

точностью до  $\varepsilon^2$

$$x_n = (-1)^n X(n),$$

$$x_{n\pm 1} \approx (-1)^{n\pm 1} \left[ X \pm \frac{dX}{dn} + \frac{1}{2} \frac{d^2X}{dn^2} \right], \quad (26)$$

где  $X(n)$  — непрерывная функция времени, выраженного в периодах ВЧ:  $n = t/T$ .

Величины  $q_0 - q(n)$ ,  $\alpha_3 x_n$ ,  $\alpha_4 x_n^2$  считаем малыми величинами порядка  $\varepsilon^2$ . Тогда можно считать  $m_{12}^{n-1} \approx m_{12}^n$  и  $m_{22}^{n-1} \approx m_{22}^n$ . Рекуррентное уравнение (24) сводится к дифференциальному для функции  $X(n)$

$$\frac{d^2X}{dn^2} + [2 + \text{Spur}(M_n)]X = 0, \quad (27)$$

где  $\text{Spur}(M_n)$  — след матрицы  $M_n$ .

Согласно вычислениям в Приложении,

$$\text{Spur}(M_n) = -2 + 2[q_0 - q(n)]DQ_{20} - Dq(n) \sum_{k>2} k\alpha_k P_{k-2}(x_n, v_n). \quad (28)$$

Здесь  $P_k$  — полином степени  $k$ ,

$$Q_{20} = \int_0^\pi \cos(2\xi) u_1^2(\xi) d\xi = 0.77396.$$

Для дальнейшего необходимо определить  $v_n$ . Из первого уравнения отображения (22) в приближении (26) получим

$$v_n = \frac{(-1)^{n+1}}{D} \frac{dX}{dn}. \quad (29)$$

Так как производная функция  $X(n)$  является величиной порядка  $\varepsilon$ , то в (27) можно считать  $v_n = 0$

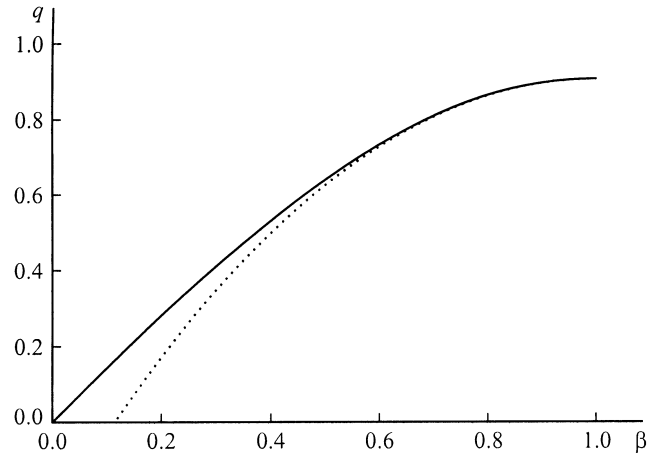
$$\text{Spur}(M_n) = -2 + 2[q_0 - q(n)]DQ_{20} - Dq(n) \sum_{k>2} k\alpha_k X^{k-2} Q_{k0}, \quad (30)$$

где

$$Q_{k0} = \int_0^\pi \cos(2\xi) u_1^k(\xi) d\xi. \quad (31)$$

Из-за того что  $u_1(\xi) \cos(2\xi)$  является нечетной относительно точки  $\xi = \pi/2$  функцией, для нечетных  $k$  получается  $Q_{k0} = 0$ . Следовательно, в этом приближении нечетные искажения потенциала не дают вклада. Уравнение (27) сводится к

$$\frac{1}{D} \frac{d^2X}{dn^2} + 2Q_{20}[q_0 - q(n)]X - q(n)4\alpha_4 Q_{40} X^3 - q(n)6\alpha_6 Q_{60} X^5 - \dots = 0. \quad (32)$$



**Рис. 4.** Зависимость  $q(\beta)$  вдоль линии режима ВЧ ( $a = 0$ ), рассчитанная путем прямого интегрирования уравнения Матье с точностью 2000 точек на период. Штриховая кривая — аппроксимация точной зависимости по формуле (34).

Полученное уравнение в линейном пределе ( $\alpha_k = 0$ ) при  $q(n) = \text{const}$  описывает гармонические колебания с частотой

$$\Omega = \sqrt{2DQ_{20}(q_0 - q)}. \quad (33)$$

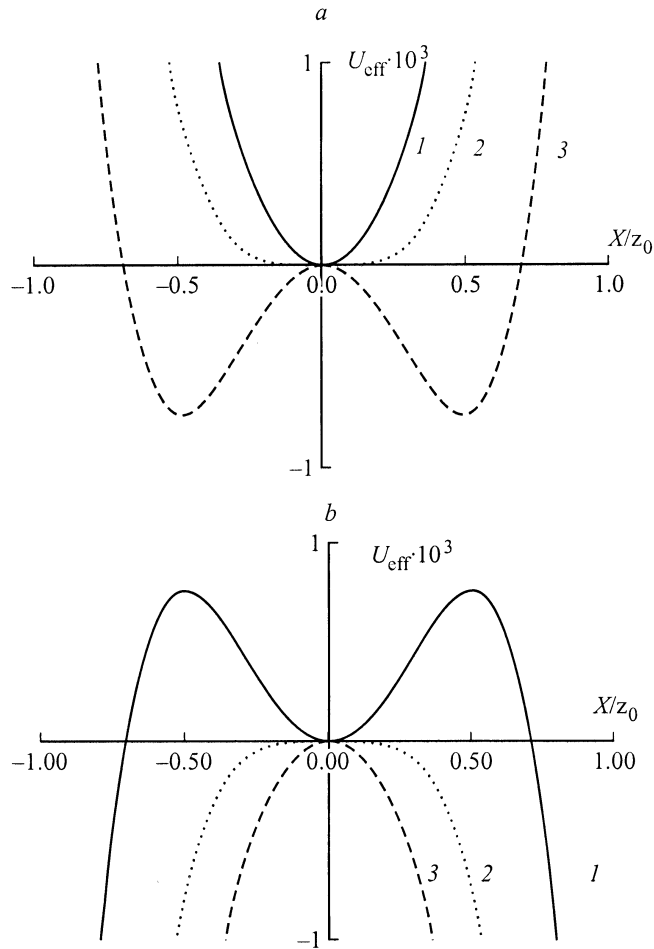
Так как функция  $X(n)$  является огибающей высокочастотных колебаний ионов, то очевидно, что (33) определяет частоту биений ионов. С другой стороны, период биений  $T_6$  определяется параметром стабильности  $\beta_z$  [6] как  $T_6 = 1/(1 - \beta_z) = \pi/\Omega$  (периодов ВЧ). Отсюда можно получить связь параметра стабильности  $\beta_z$  со значениями  $q$  вблизи границы стабильной области

$$q(\beta) = q_0 - \frac{\pi^2}{2DQ_{20}} (1 - \beta)^2 = 0.908047 - 1.139869(1 - \beta)^2. \quad (34)$$

На рис. 4 представлены результаты точного расчета зависимости  $q(\beta)$  для уравнения Матье вдоль линии  $a = 0$ . Для сравнения показан график зависимости (34). Как видно из рис. 4, формула (34) является разложением точной зависимости  $q(\beta)$  в ряд по  $(1 - \beta)$  с точностью до квадратичных членов. В пределах  $|q - q_0| < 0.01$  точность формулы (34) не хуже 0.2%. Это обуславливает высокую точность уравнения (32) при описании движения ионов вблизи границы стабильной зоны.

Перейдем к анализу уравнения (32) с учетом нелинейных искажений поля. При фиксированном значении  $q(n) = \text{const}$  уравнение (32) описывает движение материальной точки с эффективной массой  $D^{-1}$  в поле сил с потенциалом

$$U_{\text{eff}}(X) = (q_0 - q)Q_{20}X^2 - qQ_{40}\alpha_4 X^4 - qQ_{60}\alpha_6 X^6 - \dots \quad (35)$$



**Рис. 5.** Графики эффективного потенциала биений (формула (35)):  $\alpha_4 = -0.02$  (a),  $0.02$  (b),  $q = q_0 - 0.008$  (в стабильной области) (1),  $q_0$  (на границе стабильности) (2),  $q_0 + 0.008$  (в нестабильной области) (3).

Анализ этого движения позволяет понять характер влияния нелинейных искажений поля. На рис. 5, a показан вид потенциальной функции (35) при отрицательных значениях амплитуды октупольных искажений  $\alpha_4$  и различных значениях величины  $q_0 - q$ . Если последняя положительна (рабочая точка находится внутри стабильной зоны), то эффективный потенциал имеет форму потенциальной ямы с бесконечно высокими краями (кривая 1 на рис. 5, a). В этом случае уравнение (32) описывает нелинейные колебания с частотой зависящей от амплитуды. Для малых амплитуд колебания почти гармонические с частотой

$$\Omega(q, A) = \sqrt{2DQ_{20}(q_0 - q)} - \frac{3DQ_{40}\alpha_4}{\sqrt{2DQ_{20}(q_0 - q)}} \frac{A^2}{2}. \quad (36)$$

Амплитуду колебаний  $A$  можно считать малой, если второе слагаемое в (36) мало по сравнению с первым, т.е.  $3Q_{40}\alpha_4 A^2 \ll 4Q_{20}(q_0 - q)$ .

В рамках модели линейного уравнения Матье частота биений убывает до нуля при приближении к границе ста-

бильности. Согласно (36), частота биений увеличивается с увеличением амплитуды. Следовательно, при наличии отрицательных четных искажений поля с ростом амплитуды колебаний рабочая точка иона отбрасывается назад внутрь стабильной области и поглощение энергии от поля прекращается. Нарастание амплитуды параметрических колебаний ионов вдоль оси  $Z$  ограничивается нелинейностью и происходят нелинейные биения вблизи границы стабильности. Этим объясняется эффект "задержки вывода" в усеченной ловушке Пауля [2]. Количественное описание этого эффекта содержится в уравнении (32), из которого следует существование потенциальной ямы и внутри нестабильной зоны. Для рабочей точки, лежащей в нестабильной области,  $q_0 - q < 0$  и эффективный потенциал имеет вид потенциальной ямы с двумя минимумами (кривая 3 на рис. 5, a). Уравнение (32) описывает консервативную систему, поэтому в процессе колебаний сохраняется величина полной эффективной энергии биений

$$E_{\text{eff}} = \frac{1}{D} \left( \frac{dX}{dn} \right)^2 + U_{\text{eff}}(X). \quad (37)$$

При значениях  $E_{\text{eff}} < 0$  колебания происходят вблизи одного из положений равновесия

$$X_m = \pm \sqrt{\frac{(q - q_0)Q_{20}}{2q\alpha_4 Q_{40}}}. \quad (38)$$

При  $E_{\text{eff}} > 0$  имеют место симметричные колебания. В целом в случае  $\alpha_4 < 0$  движение является стабильным, если только амплитуда колебаний иона не превышает размеры ловушки.

Из-за наличия потенциальной ямы в нестабильной области часть ионов совершает стабильное движение и остается в объеме ловушки даже тогда, когда рабочая точка находится внутри нестабильной зоны. Это приводит к эффекту "задержки вывода" ионов в режиме масс-селективного нестабильного осевого вывода в ловушке Пауля с электродами конечных размеров из-за наличия отрицательных четных искажений квадрупольного потенциала.

Противоположная ситуация имеет место для промышленных нелинейных ловушек, для которых  $\alpha_4 > 0$ . В стабильной области  $q_0 - q > 0$  график  $U_{\text{eff}}(X)$  имеет вид потенциальной ямы с конечной высотой стенок (кривая 1 на рис. 5, b). Полуширину ямы можно определить по формуле (38), а глубина потенциальной ямы

$$U_m = (q_0 - q)Q_{20} \frac{X_m^2}{2}. \quad (39)$$

При малой амплитуде частица совершает ангармонические колебания вблизи центра ловушки. Согласно (36), частота малых колебаний в этом случае уменьшается с увеличением амплитуды, приближая рабочую точку к границе стабильности. Если амплитуда колебаний становится больше ширины ямы, то колебания являются

абсолютно неустойчивыми, так как энергия колебаний  $E_{\text{eff}}$  превышает глубину ямы  $U_m$ .

В процессе вывода на границу стабильной области разница фаз уменьшается, что приводит к уменьшению глубины и ширины потенциальной ямы. Соответственно уменьшается объем захвата ионов в ловушке. Для стабильной области  $q_0 - q < 0$  и график эффективного потенциала не имеет минимумов (кривая 3 на рис. 5, б). В этом случае движение ионов является неустойчивым независимо от начальных координат. Имеет место эффект "взрывного выброса" ионов [2]. Поток ионов данной массы нарастает и резко прекращается при пересечении границы стабильной области.

## Обсуждение результатов

Результаты последнего раздела показывают высокую эффективность метода нелинейных отображений для описания движения ионов вблизи границы стабильной области. Он позволяет объяснить эффект "задержки выхода" ионов при отрицательных нелинейных искажениях четного порядка и эффект "взрывного выброса" ионов при положительной нелинейности. Анализ этих эффектов ранее производился численными методами [2], а в методе нелинейных отображений удастся получить их аналитическое описание с помощью понятия эффективного потенциала.

Обсудим влияние обстоятельств, которые были опущены в целях простоты, но которые могут быть существенными. Во-первых, в уравнении (7) не представлены члены, ответственные за столкновительное затухание, соответственно они не вошли и в уравнение (32). При столкновениях ионов с молекулами легкого буферного газа скорость иона практически не изменяется по направлению, а кинетическая энергия уменьшается по величине, определяемую отношением масс молекул газа и иона. Это приводит к затуханию колебательного движения ионов. В результате консервативные колебания, описываемые уравнением (32), становятся диссипативными. За достаточно большое время колебания ионов затухают вблизи положений равновесия — дна потенциальной ямы. Наличие затухания не изменяет выводов, полученных в предыдущем разделе. В случае отрицательных октапольных искажений поля затухание колебаний ионов вблизи дна потенциальной ямы только усиливает эффект задержки вывода ионов, а при положительных искажениях потенциальная яма имеется только для стабильной зоны и пропадает при пересечении границы стабильности.

Во-вторых, при анализе уравнения (32) предполагалось, что параметр  $q(n)$  имеет постоянное значение, тогда как он увеличивается в процессе развертки спектра. Стандартная скорость развертки массового спектра, используемая на практике [1], составляет

$dM/dt = 5555 \text{ u/s}$ . Из (8) следует

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{q_0}{M} \frac{dM}{dt}. \quad (40)$$

При частоте питания  $\omega_0/2\pi = 1 \text{ MHz}$  и массе  $M = 500 \text{ u}$  скорость изменения параметра  $q$  составляет  $10^{-5}$  за период ВЧ. Таким образом, положение рабочей точки при выходе ионов действительно можно считать квазистатическим, тем более если рассматривать, как это делается в (32), такие значения  $q(n)$ , что разница  $q(n) - q_0$  является малой величиной порядка или менее нелинейных искажений. Необходимость учета изменения параметра  $q(n)$  может возникнуть при использовании ускоренной развертки спектра, что неблагоприятно сказывается на разрешении прибора. Напротив, понижение скорости развертки до величины  $0.025 \text{ u/s}$  позволяет получить спектры с массовым разрешением  $3.1 \cdot 10^7$  при единичном сканировании [1].

В-третьих, в уравнение (32) не вошли слагаемые, связанные с нечетными нелинейными искажениями квадрупольного потенциала. Это объясняется тем, что вблизи границы стабильности колебания ионов имеют характер биений, при которых координата пробегает ряд отрицательных и положительных значений в пределах текущей амплитуды. Нелинейные искажения усредняются, и нечетные гармоники поля не оказывают влияния в первом приближении. На практике они дают вклад, который в рамках предлагаемого метода может быть учтен во втором порядке теории возмущений по величине нелинейных искажений. Известно [2], что вклад нечетных гармоник аналогичен вкладу отрицательных четных искажений поля, т.е. имеет деструктивный характер в режиме МСНОВ. По-видимому, из-за этого искажения геометрии ловушки Пауля в промышленных нелинейных ловушках столь велики (до 10%). Это вызвано необходимостью создавать достаточно большие положительные четные искажения поля, чтобы подавить влияние нечетных искажений.

## Заключение

Построено нелинейное отображение для уравнения, описывающего движение ионов вдоль оси ловушки при значениях параметров питающего напряжения, близких к границе стабильности осевого движения ( $\beta_z = 1$ ). Далее это отображение сводится к разностному уравнению, описывающему изменение огибающей колебаний ионов. С учетом характера изменения параметров  $a$  и  $q$  в процессе сканирования разностное уравнение сводится вновь к дифференциальному уравнению колебаний с нелинейной правой частью. Полученное уравнение можно интерпретировать как движение материальной точки в поле сил с эффективным потенциалом, содержащим четные гармоники.

В зависимости от знака амплитуды октапольных искажений возможны два случая. Когда  $\alpha_4 < 0$ , то вблизи



границы стабильности частота биений растет с ростом амплитуды колебаний за счет нелинейных искажений, что эквивалентно сдвигу рабочей точки в глубину стабильной области. В терминах эффективных потенциалов это объясняется существованием потенциальной ямы внутри нестабильной области диаграммы при  $\alpha_4 < 0$ . Такой вид искажений характерен для ловушки Пауля и он приводит к эффекту "задержки вывода" ионов.

Если  $\alpha_4 > 0$ , то в стабильной области потенциальная яма имеет конечную высоту стенок, а в нестабильной зоне потенциальная яма пропадает. В результате этого при переходе границы стабильности объем удержания очищается от ионов данной массы. Тем самым реализуется режим селективного детектирования ионов.

В свете полученных результатов представляется целесообразным разработать электродную систему ловушки, создающую в объеме удержания квадрупольное поле с заданной примесью четных гармоник и воспользоваться методом масс селективного нестабильного осевого вывода для создания компактных и современных отечественных приборов массового анализа вещества с высоким разрешением.

Автор пользуется возможностью выразить свою признательность Н.В. Коненкову за поддержку и плодотворное обсуждение данной работы.

## Приложение. Вычисление матрицы отображения

Система уравнений (20) является точной. Для построения матричного отображения необходимо получить приближенное решение данной системы. Для решения этой задачи подходит метод, при котором функции в правой части уравнений (20) считаются постоянными. Применимость данного метода в нашем случае обусловлена тем, что система (20) рассматривается в интервале, ограниченном одним периодом  $0 < \xi < \pi$ , и нам не требуется асимптотика решения на больших временах, где этот метод дает плохие результаты.

Считая величины  $c_1, c_2$  в правой части уравнения (20) постоянными величинами, равными своим значениям в начале периода, получим решение системы в первом приближении в виде

$$\begin{pmatrix} c_1(\pi) \\ c_2(\pi) \end{pmatrix} = \left\{ 1 + \int_0^\pi \left( f_0 - f \frac{f}{2} \sum_{k>2} k\alpha_k (x_n u_1 + v_n u_2)^{k-2} \right) \times \begin{bmatrix} -u_2 u_1 & -u_2^2 \\ u_1^2 & u_1 u_2 \end{bmatrix} d\xi \right\} \begin{pmatrix} x_n \\ v_n \end{pmatrix}. \quad (1\Pi)$$

Из (18) для  $\xi = \pi$  получим матричное отображение

$$\begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_{n+1} = \begin{bmatrix} m_{11}^{(n)} & m_{12}^{(n)} \\ m_{21}^{(n)} & m_{22}^{(n)} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix}_n = M_n \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix},$$

$$M_n = L_n + G_n. \quad (2\Pi), (3\Pi)$$

Здесь обозначено

$$L_n = U(\pi) \left[ 1 + \int_0^\pi (f_0 - f) W(\xi) d\xi \right], \quad (4\Pi)$$

$$G_n = -\frac{1}{2} U(\pi) \int_0^\pi f(\xi) \sum_{k>2} k\alpha_k [x_n u_1(\xi) + v_n u_2(\xi)]^{k-2} W(\xi) d\xi, \quad (5\Pi)$$

$$U(\pi) = \begin{bmatrix} u_1(\pi) & u_2(\pi) \\ u_1'(\pi) & u_2'(\pi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & D \\ 0 & -1 \end{bmatrix},$$

$$W(\xi) = \begin{bmatrix} -u_1 u_2 & -u_2^2 \\ u_1^2 & u_1 u_2 \end{bmatrix}. \quad (6\Pi)$$

Вычисление линейной части матрицы преобразования (24а) дает

$$L_n = \begin{bmatrix} -1 + 2[q_0 - q(n)] \times (Q_{11} + DQ_{20}) & D + 2[q_0 - q(n)] \times (Q_{02} + DQ_{11}) \\ -2[q_0 - q(n)]Q_{20} & -1 - 2[q_0 - q(n)]Q_{11} \end{bmatrix}, \quad (7\Pi)$$

где  $D = u_2(\pi) = 5.59366$ ,

$$Q_{pq} = \int_0^\pi \cos(2\xi) u_1^p u_2^q d\xi, \quad (8\Pi)$$

Вычисление нелинейной части матрицы преобразования для гексапольных искажений  $k = 3$  дает

$$G_n^{(3)} = -3\alpha_3 q_n \times \left\{ \begin{array}{l} x_n \left[ \begin{array}{cc} Q_{21} + DQ_{30} & Q_{12} + DQ_{21} \\ -Q_{30} & -Q_{21} \end{array} \right] + \\ v_n \left[ \begin{array}{cc} Q_{12} + DQ_{21} & Q_{03} + DQ_{12} \\ -Q_{21} & -Q_{12} \end{array} \right] \end{array} \right\}, \quad (9\Pi)$$

для октапольных искажений  $k = 4$

$$G_n^{(4)} = -4\alpha_4 q_n \times \left\{ \begin{array}{l} x_n^2 \left[ \begin{array}{cc} Q_{31} + DQ_{40} & Q_{22} + DQ_{31} \\ -Q_{40} & -Q_{31} \end{array} \right] + \\ 2x_n v_n \left[ \begin{array}{cc} Q_{22} + DQ_{31} & Q_{13} + DQ_{22} \\ -Q_{31} & -Q_{22} \end{array} \right] + \\ v_n^2 \left[ \begin{array}{cc} Q_{13} + DQ_{22} & Q_{04} + DQ_{13} \\ -Q_{22} & -Q_{13} \end{array} \right] \end{array} \right\}. \quad (10\Pi)$$

Аналогично вычисляются части матрицы преобразования для нелинейных искажений поля более высокого порядка.

Для исследования рекуррентного уравнения (24) важно вычислить след матрицы преобразования

$$\begin{aligned} \text{Spur}(L_n) &= -2 + 2[q_0 - q(n)]DQ_{20}, \\ \text{Spur}(G_n^{(3)}) &= -3\alpha_3 Dq(n)[x_n Q_{30} + v_n Q_{21}], \\ \text{Spur}(G_n^{(4)}) &= -4\alpha_4 Dq(n)[x_n^2 Q_{40} \\ &\quad + 2x_n v_n Q_{31} + v_n^2 Q_{22}]. \end{aligned} \quad (11\Pi)$$

Вычисления констант, входящих в эти выражения, для решений  $u_1$  и  $u_2$  на границе стабильной области дают  $Q_{20} = 0.77396$ ,  $Q_{30} = 0$ ,  $Q_{21} = 2.23778$ ,  $Q_{40} = 0.707862$ ,  $Q_{31} = 1.97977$ ,  $Q_{22} = 11.9614$ .

## Список литературы

- [1] *March R.E.* Advances in Mass Spectrometry. Amsterdam: Elsevier, 1998. Vol. 14. Ch. II. P. 241–278.
- [2] *Franzen J.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. 1993. Vol. 125. P. 165–170.
- [3] *Wang Y., Franzen J.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. 1994. Vol. 132. P. 155–172.
- [4] *Louris J., Schwartz J., Stafford G.* et al. // Proc. 40<sup>th</sup> ASMS Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics. Washington, DC, 1992. P. 1003–1013.
- [5] *Wang J. and Franzen J.* // Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. 1992. Vol. 112. P. 167–175.
- [6] *Мак Лахлан Н.В.* Теория и применение функций Матъе. М.: ИЛ, 1963.
- [7] *Pipes Louis A.* // J. Appl. Phys. 1953. Vol. 24. P. 902–910.
- [8] *Dawson P.H.* Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications. Elsevier, 1976. Ch. IV. P. 79–93.
- [9] *Waldren R.M., Todd J.F.J.* Dynamic Mass Spectrometry. London: Heyden, 1978. Vol. 5. Ch. 2. P. 14–40.
- [10] *Судаков М.Ю.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. С. 170–178.
- [11] *Бутенин И.В., Неймарк Ю.И., Фухаев Н.А.* Введение в теорию нелинейных колебаний. М.: Наука, 1987.