12

# Трехмерная ловушка с возбуждением колебаний ионов на границе устойчивости диаграммы Матье

© Е.В. Мамонтов, Р.Н. Дятлов

Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, 390005 Рязань, Россия e-mail: kaitp@list.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2023 г. В окончательной редакции 19 апреля 2023 г. Принято к публикации 20 апреля 2023 г.

> Исследованы колебания заряженных частиц в композициях трехмерных высокочастотных квадрупольных и статических однородных электрических полей в устойчивой области и в окрестностях границы стабильности диаграммы Матье. С использованием псевдопотенциальной модели быстроосциллирующего поля показано, что движение заряженных частиц при линейном сканировании секулярной частоты описано дифференциальным уравнением Эйри. На основе свойств решений уравнения Эйри разработан метод масс-сепарации ионов с резонансным возбуждением колебаний на границе устойчивости диаграммы Матье. Для реализации метода ионно-оптическая система трехмерной ловушки дополнена корректирующим электродами. Компьютерным моделированием определены оптимальные потенциалы корректирующих электродов, при которых погрешности распределений квадрупольного и однородного полей не превышают  $10^{-4}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$ .

> Ключевые слова: суперпозиция квадрупольных и однородных полей, дифференциальное уравнение Эйри, режим резонансного возбуждения колебаний, трехмерная ионная ловушка с корректирующими электродами.

DOI: 10.21883/JTF.2023.06.55608.25-23

#### Введение

Селективные свойства высокочастотных (ВЧ) квадрупольных электрических полей широко используются в масс-спектрометрии для разделения ионов по удельному заряду [1]. Но возможности собственно быстроосциллирующих полей для увеличения разрешающей способности и чувствительности квадрупольных масс-анализаторов ионов практически исчерпаны. Для усовершенствования аналитических параметров массспектрометров этого класса разработаны методы селекции ионов в квадрупольных ВЧ полях при наложении на них возбуждающих однородных полей [2]. В этом случае движение ионов описывается неоднородным дифференциальным уравнением Матье. Одним из независимых решений уравнения является функция возбуждения, не связанная с начальными параметрами (координатами и скоростями) частиц. При этом возникает возможность существенно улучшить аналитические параметры квадрупольных масс-спектрометров путем оптимизации функции возбуждения.

Рассмотренные в [2] методы предполагают возбуждение колебаний ионов гармоническим однородным полем в глубине первой зоны диаграммы устойчивости. Но изза малой скорости нарастания и нерегулярности функции возбуждения аналитические возможности метода оказались ограниченными.

Развитием метода является возбуждение колебаний ионов на одной из границ устойчивости диаграмм Матье, где функция возбуждения неограниченно нарастает. Метод реализуется в суперпозиции квадрупольного и однородного полей при медленном сканировании параметра Матье a из глубины зоны устойчивости от a = 0до граничного значения  $a = a_{\text{bound}}$ . При пересечении границ устойчивости диаграммы Матье колебания ионов приобретают регулярный с высокой скоростью нарастающий характер, что способствует достижению высокой разрешающей способности квадрупольных массанализаторов.

Задачей исследования является анализ движения заряженных частиц в комбинации статического однородного и квадрупольного радиочастотного полей при массселективном резонансном возбуждении колебаний ионов на границе диаграммы Матье.

# Движение заряженных частиц в квадрупольных ВЧ полях с возбуждением колебаний на границе устойчивости

Режим резонансного возбуждения колебаний может быть создан в трехмерной ионной ловушке при наложении на квадрупольное поле однородного возбуждающего поля. Распределение потенциала в рабочей области анализатора для этого случая описывается функцией

$$\varphi(r, z, t) = \frac{[U(t) + V\cos\omega t][z^2 - \frac{r^2}{2} + \frac{r_0^2}{2}]}{z_{01}^2 + \frac{r_{01}^2}{2}} + \frac{U_{\text{exc}}(t)}{2z_{01}}Z,$$
(1)

где z<sub>01</sub> и r<sub>01</sub> — минимальные расстояния от центра ионно-оптической системы (ИОС) гиперболических тор-

цевых и кольцевых электродов;  $V, \omega$  и U(t) — амплитуда, частота и медленно изменяющаяся в процессе развертки масс постоянная составляющая питающих напряжений;  $U_{\text{exc}}(t)$  — возбуждающее напряжение. Под действием напряжения  $U_{\text{exc}}(t)$  между торцевыми электродами образуется однородное по оси Z возбуждающее поле.

Движение заряженных частиц в поле потенциала (1) описывается дифференциальными уравнениями [3]:

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{\omega^2}{4} \left[ a_z(t) - 2q_z \cos \omega t \right] z = f_{\text{exc}}(t), \qquad (2)$$

$$\frac{d^2r}{dt^2} - \frac{\omega^2}{4} [a_r(t) - 2q_r \cos \omega t]r = 0,$$
(3)

где

$$a_{z}(t) = 2a_{r}(t) = 8eU(t)/(z_{01}^{2} + r_{01}^{2}/2)\omega^{2}m,$$
  
$$q_{z}(t) = 2q_{r}(t) = 4eV(t)/(z_{01}^{2} + r_{01}^{2}/2)\omega^{2}m$$

— параметры Матье; е и m — заряд и масса ионов;  $f_{\text{exc}}(t) = eU_{\text{exc}}(t)/2z_{01}m$  — ускорение частиц под действием однородного поля.

В отсутствие возбуждения (2) и (3) является уравнениями Матье [4]. Устойчивые и неустойчивые решения z(t) и r(t) уравнений разделены границами  $am(q_z)$  и  $b_{m+1}(q_z)$ , где m = 0, 1, 2, ... При пересечении границ из устойчивой области в неустойчивую решения дифференциальных уравнений неограниченно нарастают. На этом свойстве решений уравнений Матье основан метод осевого вывода ионов из трехмерной ловушки [5]. Метод реализуется при  $a_z = 0$  путем сканирования параметра  $q_z(t)$  через границу  $b_1(q_z)$ . Проблема осевого вывода состоит в зависимости времени вывода ионов из анализатора от начальных координат  $z_0$  и скоростей  $v_{0z}$  частиц. При этом даже при наличии буферного газа разрешение оказывается невысоким.

Разрешающая способность квадрупольных анализаторов с последовательным выводом ионов через границы устойчивости может быть повышена наложением на квадрупольное поле однородного по оси Z возбуждающего поля. В этом случае общее решение z(t) дифференциального уравнения (2) является суммой свободной  $z_1(t)$  и принужденной  $z_2(t)$  составляющих. Частное решение  $z_2(t)$  неоднородного уравнения (2) определяется действием  $f_{exc}(t)$  однородного возбуждающего поля и может рассматриваться как функция возбуждения. Так как  $z_2(t)$  не зависит от случайных значений начальных параметров частиц z<sub>0</sub> и v<sub>0z</sub>, разрешение метода будет определяться соотношением в момент возбуждения texc (вывода ионов из анализатора) значений функций  $z_1(t_{exc})$  и  $z_2(t_{exc})$ . Выбором способов развертки масс и оптимизацией режима может быть реализовано условие  $z_2(t_{\rm exc}) \gg z_1(t_{\rm exc})$  повышения разрешения квадрупольных масс-анализаторов с резонансным выводом ионов.

Анализ колебаний заряженных частиц в суперпозиции быстроосциллирующих квадрупольных и однородных



**Рис. 1.** Схема сканирования параметра  $a_z(t)$  к границе стабильности  $a_{0z}(q_z)$ .

возбуждающих полей показал эффективность метода резонансного вывода при сканировании параметров  $a_z(t)$  и  $q_z(t)$  из первой области устойчивости до пересечения границы  $a_{0z}(q_z)$  диаграммы Матье. В этом случае реализуется режим монополярных колебаний  $z_2(t) > 0$  заряженных частиц, что способствует улучшению аналитических параметров метода и упрощает его реализацию.

При резонансном выводе ионов возбуждение колебаний осуществляется на секулярной чистоте, зависящей от параметра стабильности  $\Omega_s = \beta \omega/2$ . На границе  $a_{0z}(q_z)$  параметр стабильности  $\beta_z = 0$  и секулярная частота  $\Omega_s = 0$ . Поэтому для возбуждения колебаний на границе  $a_{0z}(q_z)$  следует использовать статическое однородное поле, образуемое под действием дипольного напряжения  $U_{\rm exc}(t) = U_{0\rm exc}$ . При этом  $f_{\rm exc}(t) = f_0 = eU_{\rm exc}/2z_{01}m$ .

Возможны три варианта сканирования параметров  $a_z(t)$  и  $q_z(t)$  к границе  $a_{0z}(q_z)$ : 1 — изменением  $a_z(t)$  при  $q_z(t) = \text{const}$ , 2 — изменением  $q_z(t)$  при  $a_z(t) = \text{const}$ , 3 — изменением  $a_z(t)$  и  $q_z(t)$ . Во всех случаях по координате r параметры  $a_r$  и  $q_r$  находятся в устойчивой области и на процесс масс-сепарации частиц не оказывают существенного влияния. Рассмотрим случай развертки масс сканированием по линейному закону постоянной составляющей питающего напряжения U(t) при постоянных параметрах V и  $\omega$  [3]:

$$U(t) = v_U t, \tag{4}$$

где  $v_U = U_m/T$  и T — скорость и длительность развертки масс. В этом случае параметр  $a_z(t)$  также изменяется по линейному закону

$$a_{z}(t) = \frac{8ev_{U}}{(z_{01}^{2} + \frac{z_{01}^{2}}{2})\omega^{2}m}t.$$
 (5)

Схема возбуждения колебаний при сканировании параметра  $a_z(t)$  к границе  $a_{0z}(q_z)$  показана на рис. 1.

При q < 0.5 справедливо  $a_{0z}(q_z) \approx q_z^2/2$  и с учетом (4) для зависимости времени возбуждения, описы-

вающей закон развертки масс, получаем

$$t_{\rm exc} \approx \frac{eV^2}{(z_0^2 + r_0^2/2)\omega^2 v_U} \frac{1}{m}.$$
 (6)

Из-за изменения в процессе развертки параметра  $a_z(t)$  дифференциальные уравнения (2) и (3) являются нестационарными. Учитывая инерционный характер развертки масс при  $T \gg 2\pi/\omega$ , решение уравнения движения ионов по оси Z можно представить суммой свободной  $z_1(t)$  и вынужденной  $z_2(t)$  составляющих [3]. Функция  $z_1(t)$  зависит от случайных параметров частиц  $z_0$  и  $v_{0z}$ , а функция возбуждения  $z_2(t)$  при заданной  $f_{exc}(t)$  является детерминированной.

Для решения дифференциального уравнения (2) и нахождения функций  $z_1(t)$  и  $z_2(t)$  используем модель быстроосциллирующего квадрупольного поля в форме статического поля псевдопотенциала [6]:

$$\varphi_p(z,t) = \frac{U(t) - U_p}{z_0^2 + \frac{r_0^2}{2}} z^2 - \frac{U_{\text{exc}}}{2z_0} z = 0,$$
(7)

где  $U_p = eV^2/(z_{01}^2 + r_{01}^2/2)\omega m$  — псевдопотенциал квадрупольного ВЧ поля по оси *Z*. Используя (7), преобразуем (2) к дифференциальному уравнению гармонического осциллятора

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \Omega_s^2(t)z = f_0, \tag{8}$$

где

$$\Omega_s(t) \cong \sqrt{2e[U_{\text{exc}} - U(t)]/(z_0^2 + r_0^2/2)m}$$

— секулярная частота колебаний. Уравнение (8) является нестационарным из-за изменения во времени собственной частоты  $\Omega_s(t) = \beta(t)\omega/2$ , где  $\beta$  — параметр стабильности.

В первой зоне устойчивости для *q* < 0.5 справедливо приближение [7]:

$$\beta \approx \sqrt{a_z(t) - a_{0z}(q_z)}.$$
(9)

Точность приближения (9) возрастает с приближением параметра  $a_z(t)$  к границе стабильности  $a_{0z} \approx q^2/2$ . Тогда с учетом (5) для собственной частоты колебаний получаем

$$\Omega_c(t) \simeq \Omega_0 \sqrt{1 - t/t_{\rm exc}},\tag{10}$$

где  $\Omega_0 \approx q\omega/2\sqrt{2}$  — начальное значение секулярной частоты.

Подставляя (10) в (8), получаем

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \Omega_0^2 \left(1 - \frac{t}{t_{\text{exc}}}\right) z = f_0.$$
<sup>(11)</sup>

Введением безразмерных времени  $\eta = (t/t_{exc} - 1)\varphi_0^{2/3}$ и координаты  $W = z/z_m$ , где  $\varphi_0 = \Omega_0 t_{exc}$ ,  $z_m = e\pi U_{exc} \sqrt[3]{t_{exc}^2/\Omega_0^4/2z_0m}$ , уравнение (11) преобразуется в дифференциальное уравнение Эйри [8]:

$$\frac{d^2W}{d\eta^2} - Wy = \frac{1}{\pi}.$$
 (12)

Пара независимых решений уравнения (12) выражается через функции Эйри  $Ai(\eta)$  и  $Bi(\eta)$ :

$$W_{1}(\eta) = C_{1}[Ai(\eta) + Bi(\eta)] + C_{2}[Ai(\eta) - Bi(\eta)],$$
  
$$W_{2}(\eta) = \frac{2}{3}Bi(\eta) + \int_{0}^{\eta} [Ai(\xi)Bi(\eta) - Ai(\eta)Bi(\xi)]d\xi, \quad (13)$$

где С1, С2 определяется начальными условиями.

После приближенного вычисления интеграла в (13) и обратной замены переменных решение дифференциального уравнения (8) принимает вид: в области устойчивости 0 < t < t<sub>1</sub>:

$$z_{1}(t) = \frac{1}{\sqrt[4]{1 - t/t_{0}}} \left[ z_{0} \cos \varphi(t) + \frac{\nu_{0z}}{\Omega_{0}} \sin \varphi(t) \right],$$
  
$$z_{2}(t) = \frac{z_{m}}{\pi \varphi_{0}^{2/3}} \left[ \frac{1}{1 - t/t_{0}} = \frac{1}{\sqrt[4]{1 - t/t_{0}}} \cos \varphi(t) \right], \quad (14)$$

в области возбуждения  $t_1 < t \le 2t_{\text{exc}} - t_1$ :

$$z_1(t) \simeq z_1(t_1) + z_1'(t_1)(t-t_1),$$

$$z_{2}(t) \simeq z_{2}(t_{1}) \left[ c_{1} + c_{2} \frac{t - t_{1}}{t_{1}} + \frac{3}{2} c_{1} c_{2} \left( \frac{t - t_{1}}{t_{1}} \right)^{2} \right], \quad (15)$$

где  $\varphi(t) = \frac{2}{3} \varphi_0 \left[ 1 - \sqrt{(1 - t/t_{\text{exc}})^3} \right], t_1 = (1 - 1/\varphi_0^{2/3}) t_{\text{exc}}, c_1 \approx 0.355, c_2 \approx 0.259.$ 

Приближенность выражений (14), (15) обусловлена использованием при составлении дифференциального уравнения (8) псевдопотенциальной модели (7) быстроосциллирующего квадрупольного поля, не учитывающей ВЧ составляющие колебаний заряженных частиц. Уровень погрешности оценивается величиной

$$z_{\rm HF}(t) = \frac{q_z}{2} [z_1(t) + z_2(t)] \sin \omega t.$$
 (16)

Высокочастотная составляющая (16) в свободных и вынужденных колебаниях ионов может быть причиной многозначности с периодом  $2\pi/\omega$  массовых пиков анализатора, которая минимизируется с уменьшением параметра q.

Результаты численного решения дифференциального уравнения (2) — движение ионов в трехмерной квадрупольной ловушке с параметрами  $z_{01} = r_{01} = 60 \text{ mm}, V = 3000 \text{ V}, f = 0.4 \text{ MHz}, v_U = 3 \cdot 10^5 \text{ V/s}, U_{\text{exc}} = -5 \text{ V}$  — представлены на рис. 2 и 3. Результаты численного моделирования и расчетов по формулам (14), (15) совпадают с точностью до ВЧ составляющей колебаний  $z_{\text{HF}}(t)$ .

Как видно из рис. 2, наложение однородного возбуждающего поля на быстроосциллирующее квадрупольное поле позволяет реализовать условие  $z_2(t_{\rm exc}) \gg z_1(t_{\rm exc})$  достижения высокого разрешения метода резонансного вывода ионов. Соотношение  $z_2(t_{\rm exc}) \gg z_1(t_{\rm exc})$  может быть максимизировано оптимизацией параметров режима. Траектории движения ионов с массами M = 200 и 100 Da показаны на рис. 3. Время возбуждения в соответствии с (6) обратно пропорционально массе ионов.

**Рис. 2.** Траектории движения ионов с массой M = 200 Da в трехмерной ионной ловушке: I - c возбуждающим однородным полем; 2 - c начальной энергией W = 0.1 eV; 3 - c начальной координатой  $z_0 = 1$  mm.

2



# 2. Ионная ловушка с суперпозицией линейных и однородных электрических полей

Метод масс-селективного разделения ионов с возбуждением колебаний на границе устойчивости  $a_{0z}(q_z)$  может быть реализован в ИОС с двумерными или трехмерными квадрупольными быстроосциллирующими полями при наложении на них однородных статических возбуждающих полей. Для образования полей с распределением потенциала (1) в качестве ИОС используем трехмерную ионную ловушку. Схема ИОС ловушки приведена на рис. 4. Особенностью ионной ловушки по сравнению с известными вариантами ее использования [1,5] является система питания и наличие корректирующих электродов 4, 5. Использование корректирующих электродов позволяет при ограниченных размерах  $d_r$  и  $d_{ed}$  повысить точность распределений квадратичного по осям Z и r и линейного по оси Z потенциалов.

Для образования поля с квадратичным распределением потенциала по координатам z и r между торцевыми l, 2 и кольцевым 3 электродами прикладывается напряжение  $u_r(t) = U(t) + V \cos \omega t$ . Однородное статическое поле образуется под действием возбуждающих потенциалов на торцевых электродах  $U_{\rm exc\_ed1} = -U_{\rm ex\_ed2} = U_{\rm exc}$ . При этом  $u_{\rm ed1} = u_r(t) + U_{\rm exc}$ , а  $u_{\rm ed2} = u_r(t) - U_{\rm exc}$ .

В трехмерной ионной ловушке из гиперболических электродов распределение потенциала возбуждающего поля по оси Z сильно отличается от линейного, а точность квадратичного распределения зависит от размеров  $d_{\rm ed}$  и  $d_r$  торцевых и кольцевого электродов. Для повышения точности распределений потенциалов однородного и квадрупольного полей при ограниченных параметрах ded и d<sub>r</sub> по границам ИОС трехмерной ловушки устанавливаются корректирующие электроды 4,5 в форме усеченных конусов с потенциалами  $u_{c1} = a u_r(t) + b U_{exc}$ и  $u_{c2} = au_r(t) - bU_{exc}$  (рис. 4). При фиксированных параметрах  $z_{01} = r_{01}, d_{ed} = 1.48 z_{01}, d_r = 1.82 z_{01}$  путем компьютерного моделирования определены оптимальные значения коэффициентов  $a_{\text{opt}} = 0.55$  и  $b_{\text{opt}} = 30.8$ . При оптимальных параметрах а и b относительные погрешности  $\delta = \Delta \phi / \phi$  распределений потенциалов (рис. 5) квадрупольного и однородного полей не превысили величин  $|\delta_{sq}| < 10^{-4}$  и  $|\delta_l| < 2 \cdot 10^{-3}$ , которые соответ-



**Рис. 4.** Схема ИОС трехмерной ионной ловушки с суперпозицией линейного и однородного электрических полей: *1, 2* торцевые; *3* — кольцевой гиперболический электрод; *4, 5* корректирующие электроды в форме усеченных конусов.

*Coordinate z*, mm

40

20





**Рис. 5.** Зависимости относительных погрешностей: *а* — квадратичного распределения потенциала *1, 2, 3* при *a* = 0.50; 0.55; 0.60 и *b* — линейного распределения потенциала *1, 2, 3* при *b* = 29.8; 30.8; 31.8.

ствуют достижимой разрешающей способности анализатора  $R = M/\Delta M > 10^3$ .

### Заключение

Для исследования колебаний заряженных частиц в композициях нестационарных квадрупольных и однородных статических полей применима псевдопотенциальная модель быстроосциллирующего поля. В первой области устойчивости диаграммы Матье при постоянном q и линейном изменении параметра a(t) движение ионов описывается дифференциальными уравнениями Эйри. Независимые решения  $z_1(t)$  и  $z_2(t)$  уравнения являются колебательными функциями с медленно изменяющимися секулярной частотой и амплитудой в устойчивой области и неограниченным изменением в окрестностях границы  $a_0(q)$ . Свободная составляющая  $z_1(t)$  — функция со случайными параметрами  $z_0$  и  $v_{0z}$ , а детерминированная функция возбуждения  $z_2(t)$ , кроме колебательной, содержит монотонно нарастающую составляющую и является монополярной функцией. Свойства решения  $z(t) = z_1(t) + z_2(t)$  уравнения Эйри положены в основу метода разделения ионов по удельному заряду с резонансным возбуждением колебаний на границе устойчивости  $a_0(q)$  под воздействием однородных статических полей. Эффективность метода определяется различиями функций  $z_1(t)$  и  $z_2(t)$  в устойчивой области и области возбуждения. Анализ решений уравнения Эйри и результаты численного моделирования показывают, что оптимизацией параметров режима в момент возбуждения texc колебаний достигается соотношение  $z_2(t_{\text{exc}}) \gg z_1(t_{\text{exc}})$ , обеспечивающее высокое разрешение анализатора. Проблема многозначности массовых пиков из-за наложения на секулярное колебание ВЧ составляющей  $z_{\rm HF}(t)$  решается минимизацией параметра q и выбором оптимального способа развертки масс. Монополярность функции возбуждения  $z_2(t) > 0$  упрощает конструкцию ИОС и систему регистрации ионов массанализатора.

Для реализации метода резонансного вывода ионов на границе устойчивости Матье могут использоваться ИОС с двух- и трехмерным квадратичным распределением потенциала с элементами наложения на них однородных

возбуждающих полей. Простейший вариант приложения к противоположным электродам возбуждающих потенциалов  $\pm U_{\rm exc}$  образует поле с большими отклонениями от однородного. Для повышения линейности распределения потенциала по оси Z по границам гиперболических электродов трехмерной ловушки устанавливаются корректирующие электроды в форме усеченных конусов. При оптимальных постоянных и ВЧ потенциалах на корректирующих электродах погрешности линейных и квадратичных распределений потенциалов не превышают величин  $\delta \varphi_l < 2 \cdot 10^{-3}$  и  $\delta \varphi_{sq} < 10^{-4}$ , что соответствует достижимой разрешающей способности  $R > 10^3$ .

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- P.H. Dawson. Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications (AIP, NY, 1995)
- [2] D.J. Douglas, N.V. Konenkov. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 28, 430 (2014). DOI: 10.1002/rcm.6795
- [3] Е.В. Мамонтов, Р.Н. Дятлов. Радиотехника и электроника, 67 (1), 78 (2022). DOI: 10.31857/S0033849422010065
   [E.V. Mamontov, R.N. Dyatlov. J. Commun. Technol. Electron., 67 (1), 88 (2022). DOI: 10.1134/S1064226922010065]
- [4] Н.В. Мак-Лахлан. Теория и приложения функций Матье (ИИЛ., М., 1953)
- [5] R.E. March, R.J. Hughes. *Quadrupole Storage Mass Spectrometry* (Wiley, NY, 1989)
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика (Физматлит, М., 2001)
- [7] E.V. Mamontov, R.N. Dyatlov, A.A. Dyagilev, O.V. Melnik. 9th Mediterranean Conference on Embedded Computing (MECO) (Budva, Montenegro, 2020), p. 1–4. DOI: 10.1109/MECO49872.2020.9134193
- [8] М. Абрамовиц, И. Стиган (ред.) Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами (Наука, М., 1979)