

10;12

Особенности транспортировки ионных пучков в газонаполненных радиочастотных квадрупольных каналах на промежуточных значениях давления

© И.В. Курнин, М.И. Явор

Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mikhail.yavor@gmail.com

(Поступило в Редакцию 3 сентября 2008 г.)

Транспортировка и фокусировка ионов в радиочастотных квадрупольных каналах, заполненных буферным газом при „промежуточных“ значениях давления (100–1000 Па) исследована теоретически путем численных расчетов, основанных на комбинированной модели ионно-молекулярных взаимодействий. Расчеты выявили специфические эффекты, возникающие в рассматриваемом диапазоне давлений газа: „квазиабсолютную“ устойчивость движения ионов малых масс и радиальную ограниченность области фокусировки ионов.

PACS: 41.85.Ja

Введение

Эффект охлаждения при столкновении и фокусировки ионов в радиочастотных газонаполненных транспортных квадрупольных каналах при давлении буферного газа порядка 0.1–10 Па, заключающийся в стягивании ионного пучка к оси квадрупольного канала и уменьшении кинетической энергии ионов, был открыт в работе [1]. Этот эффект широко используется, например, для повышения эффективности транспортировки ионов в области низких давлений газа во времяпролетных масс-спектрометрах с ионными источниками, работающими при атмосферном давлении, например, Электроспрей. Однако основные потери ионов в таких масс-спектрометрах происходят при транспортировке ионов на ранних стадиях дифференциальной откачки — при значениях давления газа от 100 Па до уровня атмосферного. Улучшение пропускания интерфейсов, работающих при высоких значениях давления газа, является актуальной задачей, в частности, в многоотражательных ортогональных времяпролетных масс-спектрометрах [2] с малой частотой работы импульсного ортогонального конвертера и соответственно низким процентом отбора в этом конвертере ионов из непрерывного ионного пучка, создаваемого источником.

В последнее время появился ряд радиочастотных фокусирующих устройств, работающих при „промежуточных“ значениях давления буферного газа (100–2000 Па). Эти устройства, как правило, основаны на мультипольных электродных конфигурациях [3], каналах, использующих наборы кольцевых апертур [4], или так называемых „радиочастотных коврах“ [5]. Экспериментальные данные показывают, что, несмотря на существенное демпфирование радиочастотного движения в присутствии плотного газа и возрастание роли диффузии и газовых потоков, эффекты сжатия ионных пучков наблюдаются до уровня давлений 3000 Па [6] и даже выше.

Приближенная модель фокусировки ионов в транспортных газонаполненных радиочастотных квадруполь-

ных каналах на промежуточных значениях давления газа была предложена в работе [7]. Эта модель использует представление газа как квазинепрерывной вязкой среды и расширяет концепцию „псевдопотенциала“ радиочастотного электрического поля, предложенную в работе [8] для случая вакуума, на движение ионов в плотном газе. Хотя предложенная в работе [7] модель „демпфированного псевдопотенциала“ объясняет сохранение эффекта радиочастотной фокусировки при увеличении давления газа до определенных пределов, к сожалению, она применима для количественного анализа лишь в области очень малых значений кинетической энергии ионов, т.е. слабых электростатических полей. В реальных транспортных квадрупольных устройствах указанное условие соблюдается только для ионов, находящихся в непосредственной окрестности оси квадрупольного канала.

Несмотря на такой недостаток модель „демпфированного псевдопотенциала“ позволяет все же сделать ряд качественных предположений, сформулированных в разд. 2 настоящей работы, относительно существенных отличий процесса удержания ионов в объеме квадрупольного канала при малых и промежуточных значениях давления газа. Для проверки этих предположений было исследовано движение ионов в радиочастотных квадрупольных каналах на промежуточных значениях давления газа с помощью численного моделирования. Применяемая для расчетов модель использует комбинацию приближений твердых сфер и поляризованного взаимодействия для ионно-молекулярных столкновений (см. разд. 1). Численное моделирование проводилось с помощью программы SIMION 8.0 [9], в которую был введен пользовательский блок расчета случайных столкновений ионов с молекулами буферного газа. Результаты расчетов, приведенные в разд. 3 подтверждают предположения о наличии эффектов существенного улучшения устойчивости движения ионов малых масс и в то же время радиальной ограниченности области фокусировки ионов на промежуточных значениях давления.

В процессе представленных в работе расчетов не учитывалось влияние движения газа в квадрупольном канале, поскольку такой учет существенно осложнил бы проведение и интерпретацию результатов расчета. Моделирование удержания ионов в радиочастотных квадрупольных в условиях существования в квадрупольной газовой струи должно являться предметом отдельного исследования. В рамках настоящей работы следует лишь отметить, что на промежуточных значениях давления газа ионы уже являются существенно „вмороженными“ в газовую струю при наличии последней. Поэтому относительная скорость движения ионов и молекул газа сохраняется примерно одинаковой в покоящемся и движущемся газе, и, таким образом, процессы ионно-молекулярных столкновений и радиочастотной фокусировки описываются в обоих случаях одинаково.

1. Численное моделирование ионно-молекулярных столкновений

Процесс столкновений ионов и молекул буферного газа может быть с приемлемой точностью описан в приближениях упругости и изотропности таких столкновений. В этом случае результат случайного процесса рассеяния иона при единичном столкновении с молекулой газа описывается соотношением

$$\mathbf{v}'_i = \frac{M}{m+M} |\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_g| \mathbf{k} + \frac{M}{m+M} \mathbf{v}_i + \frac{M}{m+M} \mathbf{v}_g, \quad (1)$$

где \mathbf{v}'_i — скорость иона после столкновения, \mathbf{v}_i и \mathbf{v}_g — скорости перед столкновением иона и молекулы газа соответственно, m — масса иона, M — масса молекулы газа и \mathbf{k} — единичный вектор с изотропным пространственным распределением. Декартовы компоненты вектора \mathbf{k} могут быть представлены как $k_x = \cos \theta$, $k_y = \sin \theta \cos \varphi$, $k_z = \sin \theta \sin \varphi$, где θ и φ — полярный и азимутальный углы соответственно в сферической системе координат с осью x . В случае изотропного рассеяния угол φ распределен случайно и равновероятно на интервале $0 \leq \varphi < 2\pi$, а угол θ — на интервале $0 \leq \theta \leq \pi$ с функцией распределения плотности вероятности $f(\theta) = (\sin \theta)/2$.

Частота столкновений определяется сечением столкновения. В наших расчетах использовались, как и в работе [10], две модели столкновений, модель твердых сфер и аполяризованная. При большой взаимной скорости иона и молекулы газа использовалась, как и в работах [11,12], модель твердых сфер, предполагающая, что сечение столкновения σ_S не зависит от этой скорости. При этом вероятность для иона пройти без столкновений путь длиной l равна

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{l}{\bar{\lambda}}\right), \quad (2)$$

где $\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега иона, имеющая вид

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{n\sigma_S}. \quad (3)$$

Здесь n — объемная концентрация молекул газа: $n = p/kT$, где p — давление газа, T — его температура и k — постоянная Больцмана.

При малых взаимных скоростях иона и молекул газа частота столкновений, рассчитанная по модели твердых сфер, стремится к нулю, что не соответствует действительности. Более адекватной моделью столкновений в этом случае является модель, описывающая взаимодействие ионов с молекулами газа, обусловленное поляризацией этих молекул ионом [13–15]. Тогда сечение столкновения в системе единиц СИ определяется соотношением

$$\sigma_p = \frac{e}{v} \sqrt{\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0\mu}}, \quad (4)$$

где v — относительная скорость иона и молекулы газа, e — заряд иона, α — поляризуемость молекул газа, $\mu = mM/(m+M)$ — приведенная масса сталкивающихся частиц, и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Сечение столкновения (4) зависит от взаимной скорости иона и молекулы газа. Характеристикой, не зависящей от этой скорости, является среднее время между столкновениями

$$\bar{\tau} = \frac{1}{n\sigma_p v}. \quad (5)$$

Для описания процесса в переходном диапазоне взаимных скоростей, когда сечения столкновений, предсказываемые моделями твердых сфер и поляризационного взаимодействия, сравнимы, рассчитывалось среднее время τ_m между столкновениями, как было предложено в работе [16], в форме

$$\tau_m = \frac{\bar{\lambda}}{v_i + \bar{\lambda}/\bar{\tau}}, \quad (6)$$

где значения $\bar{\lambda}$ и $\bar{\tau}$ определяются уравнениями (3) и (5) соответственно. Параметр τ_m стремится к предельной величине $\bar{\lambda}/v_i$ при больших взаимных скоростях иона и молекулы газа к предельной величине $\bar{\tau}$ — при малых взаимных скоростях.

2. Модель демпфированного псевдопотенциала

Рассмотрим движение иона в плотном покоящемся газе ($v_g \approx 0$) под влиянием электрического поля, действующего в направлении x . Согласно уравнению (1), изменение компоненты скорости иона в этом направлении после одного столкновения равно

$$\Delta v_{ix} = v'_{ix} - v_{ix} = \frac{M}{m+M} [v_i \cos \theta - v_{ix}]. \quad (7)$$

Усреднив по углу θ с весом $(\sin \theta)/2$ на интервале углов $0 \leq \theta \leq \pi$, получим

$$\langle \Delta v_{ix} \rangle = -\frac{M}{m+M} v_{ix}. \quad (8)$$

Тогда, представив буферный газ как квазинепрерывную вязкую среду, можно выразить среднее изменение скорости иона в единицу времени как

$$\frac{dv_{ix}}{dt} = -\frac{v_{ix}}{\tau}, \quad (9)$$

где $\tau = m\tau_m/\mu$ — характеристическое время затухания движения, τ_m — среднее время между столкновениями. В присутствии электрического поля уравнение движения в направлении x принимает вид

$$\ddot{x} + \frac{\dot{x}}{\tau} = \frac{1}{m} eE_x, \quad (10)$$

где точка обозначает дифференцирование по времени, а E_x представляет x -компоненту напряженности поля.

Согласно уравнению (6), в общем случае время затухания τ является функцией скорости иона. В том случае, если этой зависимостью можно пренебречь, т.е. при малых взаимных скоростях иона и молекул газа и ионно-молекулярных столкновениях, адекватно описывающихся поляризационной моделью, $\tau_m = \bar{\tau} = \text{const}$ и из уравнений (4) и (5) получим

$$\tau = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\pi}} \frac{m}{ne\sqrt{\alpha\mu}}. \quad (11)$$

На рис. 1 области, в которых преобладают поляризационный механизм или модель твердых сфер для ионно-молекулярных столкновений, показаны для случая $\sigma_S = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ (характерного для ионов с массой $m \approx 1000 \text{ u}$) и $\alpha = 1.76 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ (поляризуемость молекул N_2). Линия, разделяющая эти области, соответствует условию $\sigma_p = \sigma_S$ и описывается соотношением $E = e\pi\alpha/(\epsilon_0\sigma_S)$. Рис. 1 показывает, что, например, при давлении 1300 Па параметр затухания τ в уравнении (10) можно считать постоянным для значений напряженности поля, не превышающих 10 В/мм. Для реального газонаполненного квадруполя с типичным радиусом апертуры $r_0 = 2.5 \text{ mm}$ и амплитудой электрического потенциала на этой апертуре 100 В данное условие соблюдается во все моменты времени лишь в узкой приосевой области с расстоянием от оси, не превышающим $0.125r_0$.

В условиях движения иона в неоднородном трехмерном радиочастотном поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \cos(\omega t)$, где ω — круговая частота поля, и независимости параметра затухания τ от скорости движения иона из уравнения (10) и соответствующих уравнений для других компонент ионного движения можно получить соотношение, показывающее, что средняя по периоду радиочастотного поля сила F , действующая на ион, всегда

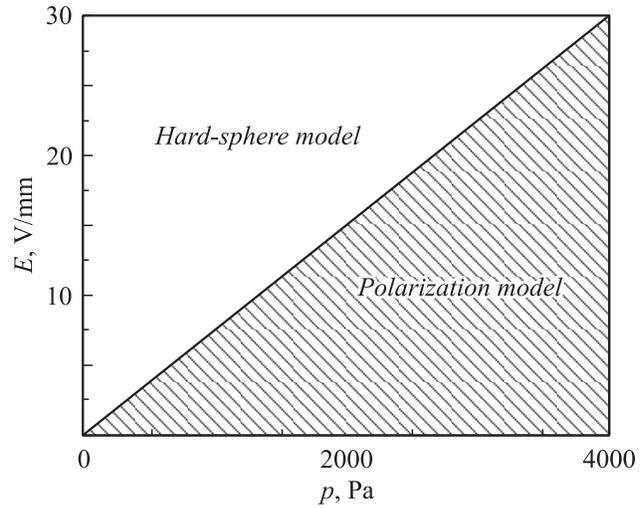


Рис. 1. Области на диаграмме „напряженность электрического поля–давление газа“, в которых преобладают механизмы поляризационного взаимодействия или модель твердых сфер при ионно-молекулярных столкновениях. Разделяющая линия соответствует условно $\sigma_p = \sigma_S$ для сечений столкновений однозарядных ионов при $\sigma_S = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ (характерное значение для массы ионов, близкой к 1000 u) и $\alpha = 1.76 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ (поляризуемость молекул N_2).

направлена в сторону уменьшения амплитуды напряженности поля [17] и может быть представлена как результат воздействия на ион поля некоторого „псевдопотенциала“: $F = -e\nabla U_p$. В случае движения иона в плотном газе „демпфированный“ псевдопотенциал был получен в работе [7] в виде

$$U_p(\mathbf{r}) = \frac{e\mathbf{E}_0^2(\mathbf{r})}{4m} \frac{\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (12)$$

который отличается от хорошо известного псевдопотенциала в случае вакуума [8] коэффициентом $\omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2)$. Отметим, что, хотя в работе [7] не формулировались в явном виде условия вывода соотношения (12), этот вывод неявно предполагал постоянство характеристического времени затухания τ в пределах цикла радиочастотного поля. Таким образом, хотя авторы работы [7] пытались развить теорию псевдопотенциала в сочетании с моделью твердых сфер для ионно-молекулярных столкновений, в реальности концепция псевдопотенциала (12) адекватно описывает физическую реальность в лишь рамках справедливости поляризационной модели таких столкновений. В этом случае подстановка выражения (11) в соотношение (12) дает

$$U_p(\mathbf{r}) = \frac{e\mathbf{E}_0^2(\mathbf{r})}{4m\omega^2 + \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{n^2 e^2 \alpha}{1+m/M}}. \quad (13)$$

В частном случае квадрупольного поля

$$E_0^2(r) = \frac{4V^2}{r_0^2} \left(\frac{r^2}{r_0^2} \right), \quad (14)$$

где V — амплитуда радиочастотного потенциала на стержнях квадруполя, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ — расстояние от оси квадруполя до точки наблюдения и r_0 — радиус апертуры квадруполя. Из соотношений (13) и (14) получим формулу для демпфированного псевдопотенциала в квадрупольном транспортном канале в виде

$$U_p(r) = \frac{q_p V}{4} \left(\frac{r^2}{r_0^2} \right), \quad (15)$$

где

$$q_p = \frac{q}{1 + \frac{\pi n^2 e^2 \alpha}{\epsilon_0 m \omega^2} \frac{1+m/M}}{\quad} \quad (16)$$

и $q = 4eV/(m\omega^2 r_0^2)$ — параметр устойчивости в радиочастотном квадрупольном поле [18].

Рассмотрим качественные особенности движения ионов, предсказываемые моделью демпфированного псевдопотенциала. При фиксированном давлении псевдопотенциал демпфируется тем больше, чем больше частота поля, что очевидно из соотношения (12). Последнее свидетельствует о том, что для поддержания фокусирующего действия псевдопотенциала желательнее уменьшать частоту поля. В случае малых давлений газа, когда $q_p \approx q$, возможность понижения частоты поля ограничена неустойчивостью движения ионов, которая возникает при условии $q > q_c \approx 0.908$ [18] для ионов с массой, меньшей значения $m_c = 4eV/(q_c \omega^2 r_0^2)$. Снижение частоты поля сдвигает границу m_c в сторону увеличения и таким образом уменьшает массовый диапазон пропускания квадруполя. При промежуточных давлениях газа, однако помогает неожиданный фактор, перпятствующий развитию неустойчивости.

Возникновение неустойчивости ионов в транспортных квадрупольях физически связано с приближением круговой частоты Ω их крупномасштабного (секулярного) движения в поле псевдопотенциала (15) к круговой частоте мелкомасштабных движений, определяемых радиочастотным полем. Поэтому наступление неустойчивости движения ионов в плотном газе должно характеризоваться примерно тем же значением отношения частот Ω/ω , что и в вакууме. При небольших значениях параметра q_p в формуле (15), когда отношение частот $\Omega/\omega \ll 1$ и приближение псевдопотенциала физически корректны, это отношение легко получить; оно имеет вид $\Omega/\omega = q_p/(2\sqrt{2})$, т.е. полностью определяется значением q_p . Хотя при приближении частоты секулярного движения к частоте мелкомасштабных колебаний ионов понятие псевдопотенциала теряет свою корректность, можно предположить, что неустойчивость движения ионов как в вакууме, так и в газе характеризуется одинаковыми значениями параметра q_p , т.е. что она наступает при $q_p \approx q_c$.

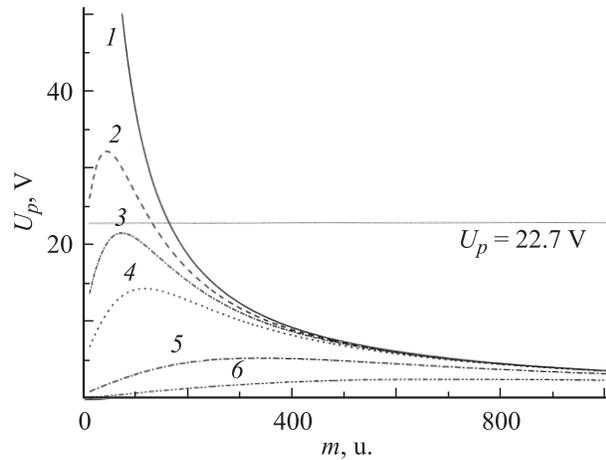


Рис. 2. Зависимость псевдопотенциала, рассчитанного по формуле (15) на уровне радиуса апертуры квадруполя $r = r_0$, от массы однозарядного иона, при радиусе апертуры $r_0 = 2.5$ мм, амплитуде электрического поля $V = 100$ В, частоте поля 1 МГц и различных значениях давления газа (воздуха): 1 — 0, 2 — 130, 3 — 180, 4 — 260, 5 — 660, 6 — 1300 Па. Отмечен ожидаемый уровень псевдопотенциала, соответствующий границе неустойчивости движения ионов.

На рис. 2 приведен пример зависимости рассчитанного по формулам (15) и (16) псевдопотенциала на радиусе апертуры квадруполя ($r = r_0 = 2.5$ мм) с типичными параметрами радиочастотного напряжения на стержнях $V = 100$ В, $f = 1$ МГц от массы иона при различных давлениях воздуха, используемого как буферный газ, и отмечено значение псевдопотенциала $U_c \equiv U_p(q_c) \approx 22.7$. Движение ионов с массой, для которых $U_p < U_c$, т.е. $q_p < q_c$, является в рамках приведенных рассуждений стабильным, а в противном случае — нестабильным. Из графиков рис. 2 следует, в частности, что при значениях давления газа, больших в рассматриваемых условиях примерно 180 Па, можно ожидать стабильности движения ионов любых масс.

Следует учитывать, что приведенное рассуждение основано на грубых качественных приближениях, прежде всего потому, что наступление нестабильности движения характеризуется увеличением амплитуды движения ионов и их попаданием в область сильного радиочастотного поля, в котором, как отмечалось выше, приближение демпфированного псевдопотенциала не является адекватным. Поэтому предположение о резком улучшении стабильности движения ионов малой массы при увеличении давления нуждается в проверке численным моделированием, результаты которой приведены в следующем разделе.

В условиях устойчивого движения ионов и в приближении постоянного параметра затухания псевдопотенциальная яма является параболической, и таким образом, эффект радиочастотной фокусировки присутствует вне зависимости от радиального положения иона.

В реальности вне приосевой области квадруполя на промежуточных значениях давления характеристическое время затухания τ в формуле (10) не является постоянным даже на одном цикле мелкомасштабного радиочастотного колебания иона. В среднем на периоде мелкомасштабных колебаний ионов время τ_m между столкновениями, согласно формуле (6), уменьшается, соответственно уменьшается и параметр τ . Строго говоря, приближение псевдопотенциала при этом перестает быть обоснованным. Однако можно предположить, что фокусирующая сила радиочастотного поля с уменьшением параметра τ также уменьшается, как это было бы, если бы эта сила определялась псевдопотенциалом (12). Следовательно, можно ожидать ослабления радиочастотной фокусировки с увеличением радиальной координаты иона. Результаты численного моделирования, приведенные в следующем разделе, показывают даже существенно более радикальный эффект исчезновения на больших значениях давления газа средней силы, направленной к оси квадруполя, при больших радиальных смещениях иона относительно этой оси.

3. Результаты численных расчетов

Для проверки предположения об повышении устойчивости движения ионов малой массы при увеличении давления буферного газа была рассчитана нижняя граница диапазона устойчивости движения по массам однозарядных ионов в квадруполе с радиусом апертуры 2.5 mm и амплитудой радиочастотного потенциала на стержнях 100 V. Результаты в случае использования воздуха ($M = 29$ u) как буферного газа приведены на рис. 3, *a*. Из рисунка видно, что при увеличении давления газа значение массы отсечки m_c сначала быстро уменьшается, но затем стабилизируется на уровне массы порядка 30 u. Наличие остаточного диапазона масс нестабильных ионов, не предсказываемое теорией псевдопотенциала, связано, очевидно, с тем известным фактом, что ионы массой, меньшей массы буферного газа, не охлаждаются в радиочастотном газонаполненном квадруполе *a*, наоборот, приобретают в радиочастотном поле дополнительную энергию. Даже демпфирования этой энергии в вязкой среде оказывается недостаточным для устойчивости движения ионов малой массы. Подтверждением такой интерпретации служат численные эксперименты, проводившиеся в условиях замены буферного газа гелием ($M = 4$ u, $\alpha = 0.197 \cdot 10^{-24}$ cm³). Соответствующие результаты приведены на рис. 3, *b*, они показывают значительное уменьшение значения массы отсечки при больших давлениях газа.

Таким образом, можно утверждать о существовании на промежуточных значениях давления газа „квази-абсолютной“ устойчивости движения ионов в радиочастотном квадрупольном поле, ограниченной только значением массы молекул буферного газа. Заметим, что в области давлений газа, в которой наблюдается явная

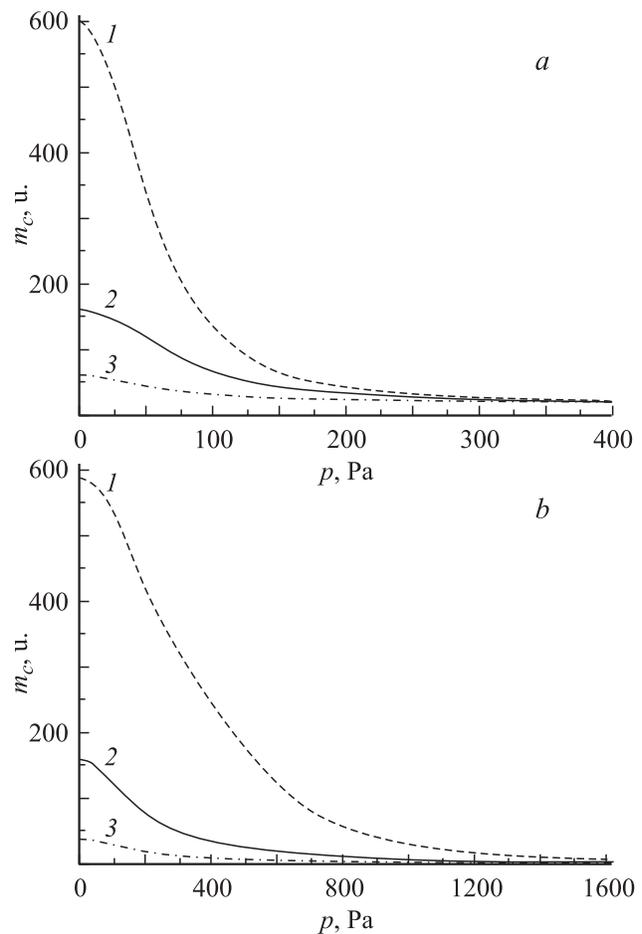


Рис. 3. *a* — полученные численным моделированием зависимости массы отсечки m_c от давления воздуха ($M = 29$ u) в случае квадруполя с радиусом апертуры $r_0 = 2.5$ mm и амплитудой радиочастотного напряжения на стержнях квадруполя 100 V; *b* — такие же зависимости в случае использования гелия ($M = 4$ u) в качестве буферного газа. 1 — $f = 0.5$, 2 — 1, 3 — 2 MHz.

зависимость массы отсечки m_c от давления, значение этой массы масштабируется при изменении частоты поля, в то время как при больших давлениях это значение стабилизируется на уровне $m_c \approx M$ вне зависимости от частоты поля.

Для исследования зависимости степени радиочастотной фокусировки ионов на промежуточных значениях давления от радиального отклонения этих ионов от оси квадруполя была проведена серия численных экспериментов по расчету движения в газонаполненном квадруполе ионов, стартующих с различных радиальных положений. Результаты расчетов, приведенных для квадруполя с радиусом апертуры $r_0 = 2.5$ mm и параметрами радиочастотного поля $V = 100$ V и $f = 1$ MHz, представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что при значениях давления газа, не превышающих 130 Pa, все ионы захватываются „псевдопотенциальной ямой“ и фо-

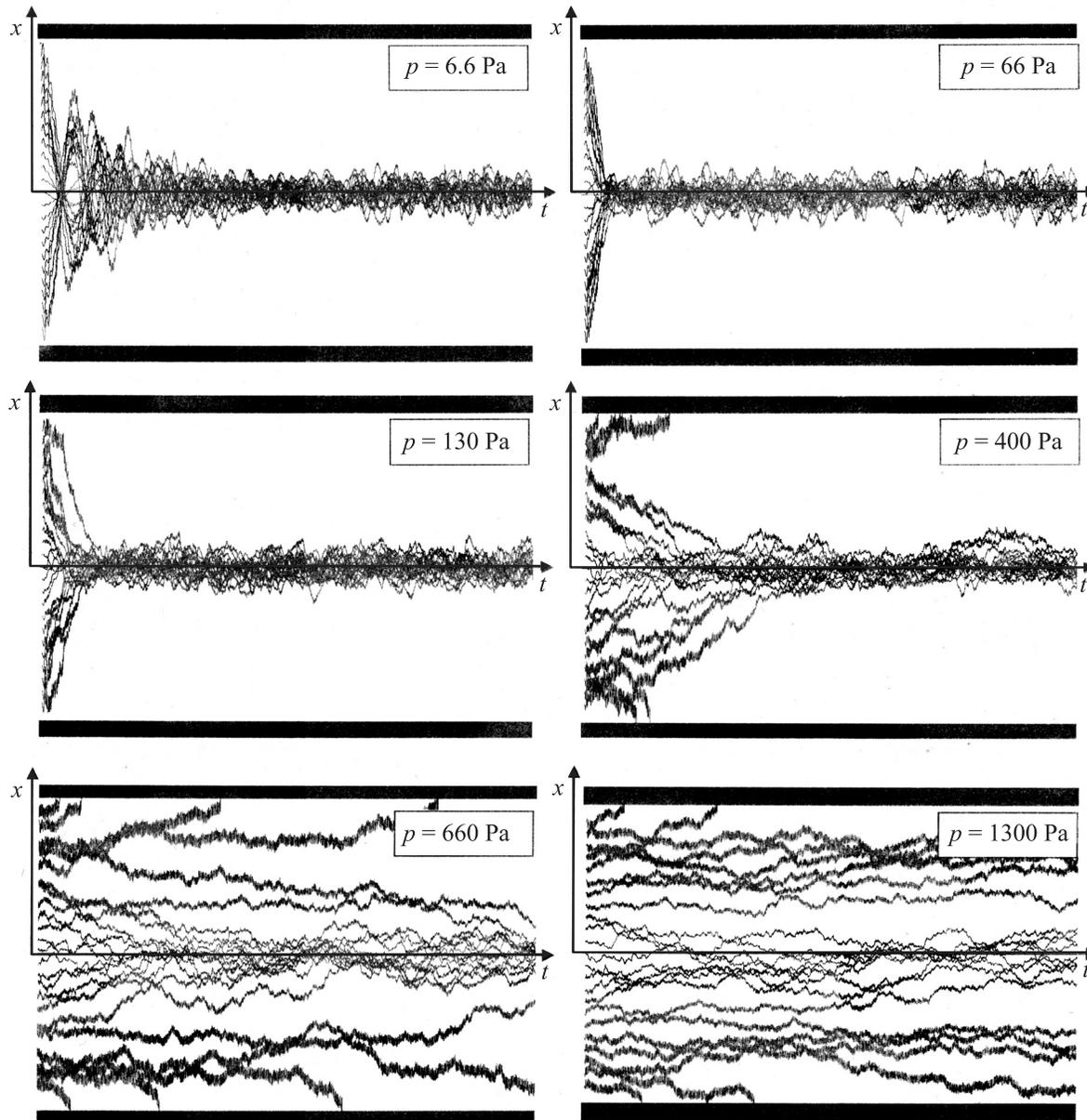


Рис. 4. Зависимости координаты x от времени для ионов массой 1000u , стартующих с тепловой скоростью с различных радиальных положений в радиочастотном квадрупольном поле с радиусом апертуры $r_0 = 2.5\text{ mm}$ и параметрами радиочастотного поля $V = 100\text{ V}$ и $f = 1\text{ MHz}$. Полное время движения составляет 0.8 ms , черные горизонтальные линии отмечают границы квадруполя.

кусируются (охлаждаются) независимо от их начальных положений. Однако при увеличении давления газа ионы с большими начальными отклонениями от оси квадруполя не фокусируются. При $p = 400\text{ Pa}$ радиус границы r_b псевдопотенциальной ямы можно оценить как $r_b \approx 2\text{ mm}$. При $p = 600\text{ Pa}$ этот радиус уже примерно равен $r_b \approx 1.5\text{ mm}$, а при $p = 1300\text{ Pa}$ его можно грубо оценить как $r_b < 1\text{ mm}$.

Приведенные результаты показывают, что в газонаполненных радиочастотных квадрупольных каналах существует радиальная граница области фокусировки ионов, сужающаяся при увеличении давления газа. К сожалению,

в настоящее время авторам неизвестна адекватная теория этого явления, которая позволила бы количественно рассчитывать положение такой границы.

С уменьшением массы иона, частоты поля или увеличением его амплитуды псевдопотенциальная яма становится выше, в соответствии с классической концепцией, и ионная фокусировка улучшается. В качестве примера на рис. 5 показаны ионные траектории в тех же условиях, как на рис. 4, при давлении воздуха 660 Pa , но для ионов меньшей массы — 300 u .

На рис. 6 представлены конечные радиальные координаты ионов массы 1000 u , через 0.8 ms после на-

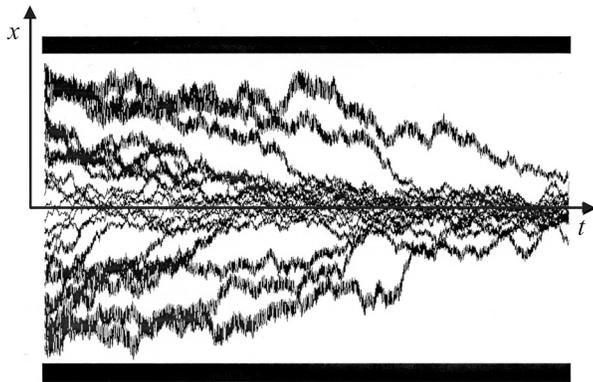


Рис. 5. Зависимости координаты x от времени для ионов массой 300 u , в том же канале, что и для рис. 4, при тех же параметрах радиочастотного поля и давлении газа 660 Па.

чала движения в квадрупольном поле как функции их начальных координат при давлении газа 660 Па и амплитуде радиочастотного потенциала на электродах $V = 100$ В при различных частотах поля. Из рисунка видно, что использование низкой частоты поля 0.5 МГц позволяет существенно улучшить захват ионов.

Отметим, что численные эксперименты, проведенные для случая окупольного радиочастотного канала с тем же радиусом апертуры 2.5 мм, как и в исследованном выше квадрупольном канале, и при тех же параметрах радиочастотных напряжений на электродах, не выявили какого-либо эффекта радиальной ограниченности области захвата ионов. Даже при высоких значениях давления воздуха до 4000 Па ионы, стартующие с любой радиальной позиции внутри канала, не осаждаются на электроды. Таким образом, мультипольные радиочастотные каналы с высокими градиентами амплитуды поля вблизи электродов имеют очевидные преимущества в эффективности транспортировки по сравнению с квадрупольными транспортными устройствами на промежуточных давлениях, исключая отсутствие в мультиполях высокого порядка (секступолях, октуполях и т. д.) пространственного сжатия ионного пучка в узкую окрестность оси канала.

Заключение

Расчеты движения ионов в радиочастотном поле газонаполненного квадрупольного поля на промежуточных давлениях буферного газа, выполненные с учетом реалистичных моделей ионно-молекулярных столкновений, подтвердили наличие специфического эффекта „квазиабсолютной устойчивости“ движения ионов малых масс. Эффект заключается в том, что движение ионов, массы которых ниже уровня отсечки по условию неустойчивости движения в радиочастотном квадрупольном поле в вакууме, становится устойчивым на промежуточных давлениях газа практически для любых масс ионов. Эта устойчи-

вость ограничена лишь условием того, что масса иона не должна быть существенно меньше массы молекулы газа, т.е. известным условием, при котором процесс столкновительного охлаждения в радиочастотном поле не работает даже в вакууме. Радикальное улучшение

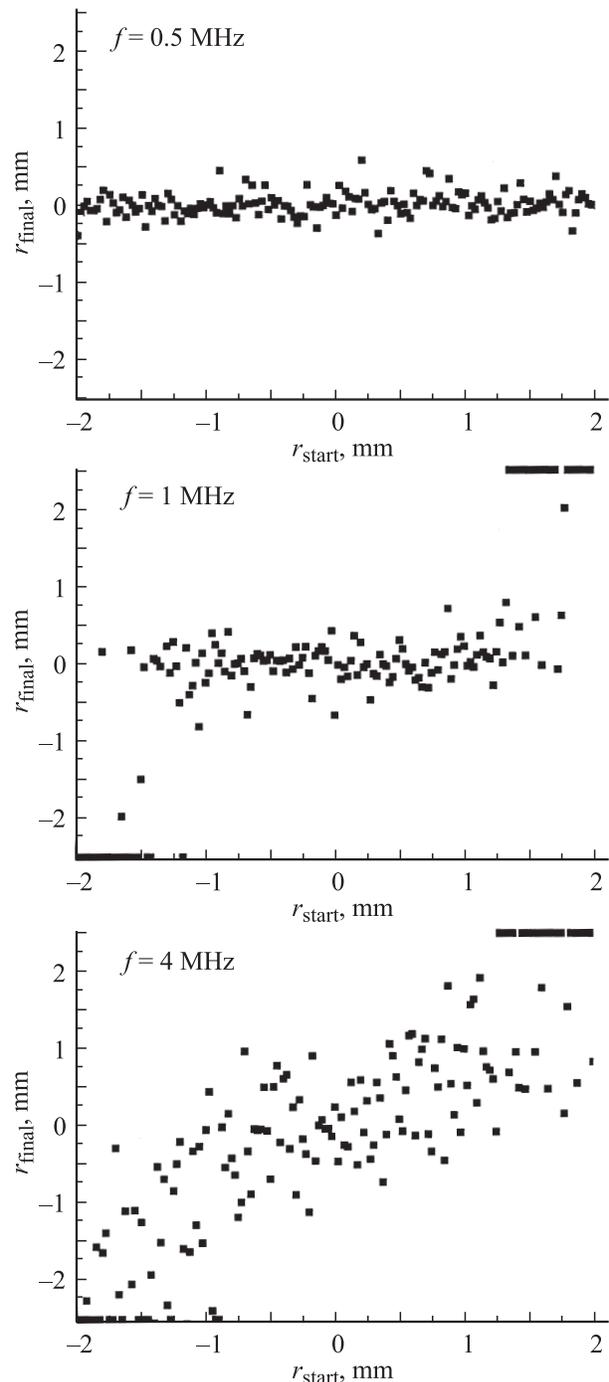


Рис. 6. Конечные радиальные положения после движения в течение 0.8 ms (или столкновения с электродами) в зависимости от начальных радиальных положений для ионов массой 1000 u , в том же квадрупольном канале, что и на рис. 4, при давлении газа 660 Па с амплитудой радиочастотного поля $V = 100$ В, при различных значениях частоты поля. Значения $r_{final} = \pm 2.5$ мм соответствуют ионам, осаждаемым на электродах.

устойчивости движения ионов малой массы позволяет сохранить на промежуточных значениях давления газа эффективную транспортировку ионов через газонаполненный квадруполь в широком диапазоне масс ионов несмотря на необходимость снижения амплитуды радиочастотного поля для предотвращения электрического пробоя среды, поскольку такое снижение может компенсироваться уменьшением частоты поля для поддержания достаточной силы радиочастотной фокусировки.

Вторым существенным эффектом, отличающим транспортировку ионов в квадрупольных каналах на промежуточных значениях давления газа, является обнаруженное в результате расчетов сужение радиального размера области, в которой наблюдается удержание и радиочастотная фокусировка ионного пучка, при увеличении давления газа. Этот эффект позволяет предположить необходимость на практике формирования узкого параллельного ионного пучка на входе в канал для обеспечения оптимальной трансмиссии ионов через радиочастотный квадруполь в плотном газе.

Авторы признательны А.Н. Веренчикову за ценные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Douglas D.J., French J.B.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1992. Vol. 3. N 4. P. 398.
- [2] *Хасин Ю.И., Гаврик М.А., Алексеев Д.В.* и др. // Научное приборостроение. 2006. Т. 16. № 3. С. 30.
- [3] *Dodonov A., Kozlovsky V., Loboda A., Raznikov, Sulimenkov I., Tolmachev A., Kraft A., Wollnik H.* // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1997. Vol. 11. N 15. P. 1649.
- [4] *Kim T., Udseth J.R., Smith R.D.* // Anal. Chem. 2000. Vol. 72. N 20. P. 5014.
- [5] *Bollen G., Morrissey D.J., Schwartz S.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2005. Vol. 550. N 1–2. P. 27.
- [6] *Ibrahim Y., Tang K., Tolmachev A.V., Shvartsburg A.A., Smith R.D.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2006. Vol. 17. N 9. P. 1299.
- [7] *Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 1997. Vol. 124. N 1. P. 112.
- [8] *Dehmelt H.G.* Adv. Atom. Mol. Phys. NY: Academic Press, 1967. Vol. 3. P. 53.
- [9] *Manura D.J., Dahl D.A.* SIMION™ 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
- [10] *Raznikov V.V., Sulimenkov I.V., Kozlovsky V.I., Pikhitelev A.R., Raznikova M.O., Horwath T., Kholomeev A.A., Zhou Z., Wollnik H., Dodonov A.F.* // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2001. Vol. 15. N 20. P. 1912.
- [11] *Li D., Sudakov M., Kumashiro S.* / Int. J. Mass Spectrom. 2002. Vol. 221. N 2. P. 117.
- [12] *Tolmachev A.V., Udseth H.R., Smith R.D.* // Int. J. Mass Spectrom. 2003. Vol. 222. N 1–3. P. 155.
- [13] *Giomousis G., Stevenson D.P.* // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29. N 2. P. 294.
- [14] *McDaniel E.W., Mason E.A.* The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. NY: Wiley, 1973. 372 p.

- [15] *Su T., Bowers M.T.* // Gas-Phase Ion Chemistry. NY: Academic Press, 1979. Vol. 1. P. 83.
- [16] *Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Щербачев А.П., Козлов Б.Н.* // Научное приборостроение. 2005. Т. 15. № 3. С. 40.
- [17] *Миллер М.А.* // Изв. вузов. Радиофизика. 1958. Т. 1. № 3. С. 110.
- [18] *Dawson P.H.* Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications. Woodbury: AIP Press, 1997.