

УДК 621.384.82

## Радиочастотный масс-рефлектор для времяпролетного разделения ионов

Е. В. Мамонтов, В. С. Гуров, А. А. Дягилев, Е. Ю. Грачев

*Рассмотрена возможность создания времяпролетных масс-спектрометров с динамическими полями — радиочастотных масс-рефлекторов. Пространственно-временная фокусировка ионов по энергиям, координатам и углам влета в линейных высокочастотных электрических полях значительно расширяет объем фазового пространства и повышает предельные значения объемного заряда анализируемых ионов. Достижимая разрешающая способность таких масс-анализаторов при 100%-ном пропускании ионов составляет несколько десятков тысяч.*

PACS: 82.80.Rt

*Ключевые слова:* уравнение Матье, времяпролетная масс-спектрометрия, линейные высокочастотные электрические поля.

### Введение

Времяпролетные масс-спектрометры (ВПМС) благодаря широкому массовому диапазону, высокому пропусканию и быстродействию являются эффективным инструментом исследования вещества. Используемые в настоящее время ВПМС со статическими электрическими или магнитными полями предъявляют жесткие требования к моноэнергетичности анализируемых ионов, что ограничивает аналитические возможности приборов. Из анализа решений уравнений Матье движения заряженных частиц (при значении параметра уравнения  $a = 0$ ) следует, что в высокочастотных (ВЧ) полях с квадратичным распределением потенциала нормированные траектории движения заряженных частиц  $y(t)/y_m$  инвариантны к изменению начальных координат  $y_0$  при нулевых начальных скоростях  $v_{0y} = 0$  и к изменению начальных скоростей  $v_{0y}$  при нулевых начальных координатах  $y_0 = 0$ . Следствием этого является независимость времени возвратного движения ионов с нулевыми координатами по одной из осей от энергии, углов влета и других координат частиц. В линейных ВЧ-полях можно осуществлять торможение, ускорение и пространственно-временную фокусировку ионов со значительным объемом фазового пространства начальных параметров, что является

привлекательным для создания времяпролетных масс-анализаторов нового типа — радиочастотных масс-рефлекторов [1, 2].

### Времяпролетное масс-разделение ионов в линейных ВЧ-полях

Движение заряженных частиц в гармонических ВЧ-полях с двухмерным квадратичным распределением потенциала  $\varphi(x, y) = [\varphi_0(x^2 - y^2)]/r_0^2$  описывается уравнением Матье [3]. Для оси  $Y$  уравнение имеет вид

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + [a + 2q \cos \omega t] y = 0, \quad (1)$$

где  $a = \frac{8eU}{r_0^2 \omega^2 m}$ ;

$q = \frac{4eV}{r_0^2 \omega^2 m}$  — параметры Матье;

$U, V, \omega$  — постоянная составляющая, амплитуда и частота питающего высокочастотного напряжения;

$r_0$  — параметр электродной системы;

$e$  и  $m$  — заряд и масса иона.

Общее решение уравнения (1) представляется как сумма рядов [1]

$$y(t) = A \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r} \cos \left[ (2r + \beta) \frac{\omega t}{2} \right] + B \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r} \sin \left[ (2r + \beta) \frac{\omega t}{2} \right], \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные интегрирования;

$\beta$  — параметр диаграммы стабильности Матье;

$C_{2r}$  — коэффициенты, зависящие от параметров  $a$  и  $q$ .

**Мамонтов Евгений Васильевич**, профессор.  
**Гуров Виктор Сергеевич**, ректор.  
**Дягилев Александр Александрович**, доцент.  
**Грачев Евгений Юрьевич**, аспирант.  
Рязанский государственный радиотехнический университет.  
Россия, 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.  
Тел. (4912) 46-03-03. E-mail: a.dyagilew@gmail.com

Статья поступила в редакцию 25 мая 2011 г.

© Мамонтов Е. В., Гуров В. С., Дягилев А. А., Грачев Е. Ю., 2011

В частном случае  $a = 0$ ,  $q < 0,1$ , когда справедливо  $\beta \approx q/\sqrt{2}$ ,  $C_0 = 1$ ,  $C_{-2} \approx C_2$ ,  $C_{-4} \approx C_4$ , решение (2) уравнения (1) упрощается

$$y(t) \cong A \cos \Omega t + B \sin \Omega t, \quad (3)$$

где частота  $\Omega = \omega\beta/2$ . Значения постоянных интегрирования определяются начальными координатами  $y_0$  и начальными скоростями  $v_{0y}$  ионов:  $A = y_0$ ,  $B = 2v_{0y}/\beta\omega$ . Таким образом, при малых значениях параметра  $\beta < 0,1$  движение ионов в линейном электрическом ВЧ-поле в первом приближении описывается гармоническими функциями с частотой  $\Omega$ .

Известно [4], что в статическом электрическом поле с квадратичным распределением потенциала колебания заряженных частиц по одной из координат также являются гармоническими. Равенство частот колебаний ионов в статическом и линейных ВЧ-электрических полях достигается при условии

$$U_p = eV^2/r_0^2\omega^2 m. \quad (4)$$

Величину  $U_p$  принято называть псевдопотенциалом линейного ВЧ-поля. В отличие от статического линейного поля, в котором колебания ионов по другой координате описываются гиперболическими функциями  $\text{sh}(\Omega t)$  и  $\text{ch}(\Omega t)$  и являются неустойчивыми, в линейном ВЧ-поле движение заряженных частиц по обоим осям  $X$  и  $Y$  происходит по гармоническому закону (3) с ограниченными амплитудами  $x_m$  и  $y_m$ . При этом на плоскости  $XOY$  траектории ионов близки к эллипсам, параметры которых зависят от начальных координат  $x_0$ ,  $y_0$  и скоростей  $v_{0x}$ ,  $v_{0y}$  частиц (рис. 1).

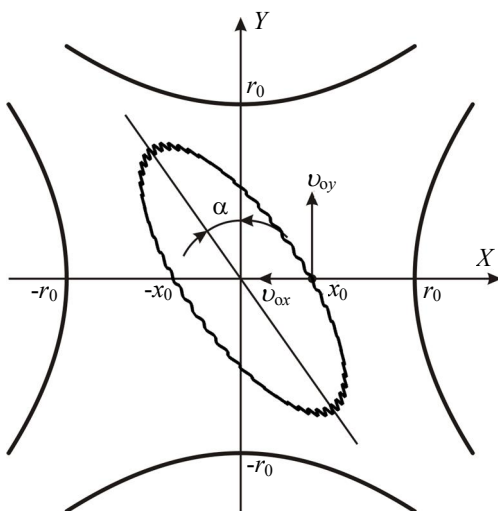


Рис. 1. Траектории движения ионов в плоскости  $XOY$  в ВЧ-полях с квадратичным распределением потенциала

Для времяпролетного масс-разделения ионов в линейных ВЧ-полях интересен случай ввода в пространство дрейфа заряженных частиц с нулевыми

по оси  $Y$  координатами  $y_0 = 0$  и ненулевыми скоростями  $v_{0y} > 0$ . Выражение (3) при этом преобразуется к виду

$$y(t) \cong \frac{2v_{0y}}{\beta\omega} \sin \frac{\beta\omega}{2} t. \quad (5)$$

Согласно (5), за половину периода  $t_A = T\Omega/2$  гармонического колебания с частотой  $\Omega$  ионы в линейном ВЧ-поле без постоянной составляющей совершают возвратное колебание от начальной координаты  $y(0) = 0$  до конечной координаты  $y(t_A) = 0$ . Принимая во внимание соотношение  $\beta = q/\sqrt{2}$  для времени дрейфа ионов, получим

$$t_A = \frac{\pi r_0^2 \omega}{\sqrt{2} eV} m. \quad (6)$$

Из выражений (5) и (6) видно, что время возвратного движения  $t_A$  не зависит от начальных координат  $x_0$  и скоростей ввода  $v_{0x}$ ,  $v_{0y}$  ионов. Таким образом, линейное ВЧ-поле без постоянной составляющей ( $a = 0$ ) при малых  $q < 0,1$  осуществляет пространственно-временную фокусировку в плоскости  $y = 0$  ионов по энергиям, углам влета и начальным координатам  $x_0$ . При возвратном колебании по оси  $Y$  ионы с начальными параметрами  $y_0 = 0$ ,  $v_{0y} > 0$  на интервале  $0 < t < t_A/2$  испытывают тормозящее, а на интервале  $t_A/2 < t < t_A$  — ускоряющее действие ВЧ-поля. Поэтому устройство, образующее в полупространстве  $y > 0$  двумерное линейное электрическое ВЧ-поле, можно рассматривать как отражатель ионов — радиочастотный масс-рефлектор.

При  $t = t_A/2$  колебания ионов по оси  $Y$  достигают амплитудного значения  $y_m = 2v_{0y}/\beta\omega$ , максимальная величина которого ограничена размером анализатора  $y_m < r_0$ . Это условие определяет диапазон энергий вводимых в пространство дрейфа ионов

$$0 < W_{0y} < \frac{e^2 V^2}{r_0^2 \omega^2 m}. \quad (7)$$

Диапазон углов влета и начальных координат  $x_0$  зависит от движения ионов по оси  $X$

$$x(t) = x_0 \cos \frac{\beta\omega}{2} t + \frac{v_{0x}}{2} \sin \frac{\beta\omega}{2} t. \quad (8)$$

Из рассмотрения (3) и (8) следует, что временная фокусировка ионов в плоскости  $y = 0$  осуществляется при всех углах влета  $-\pi/2 < \alpha < \pi/2$  и начальных координатах  $x_0 < r_0$ .

Широкий диапазон энергии, углов влета и начальных координат  $x_0$  существенно расширяет объем фазового пространства ионов при их дрейфе в линейном ВЧ-поле и, соответственно, кардинально увеличивает количество анализируемых

частиц без превышения предельных с точки зрения разрешающей способности плотностей объемного заряда. Это позволит существенно повысить чувствительность и расширить динамический диапазон времяпролетных масс-спектрометров.

### Образование двумерных линейных электрических полей для времяпролетного масс-разделения ионов

Для масс-разделения ионов по времени пролета в линейных ВЧ-полях могут использоваться электродные системы монопольного типа [1]. В этом случае амплитуды колебаний по оси дрейфа  $Y$  и, соответственно, начальные энергии ионов будут ограничены параметром анализатора  $r_0$ , определяющим размеры анализатора по всем трем осям.

Расширение рабочей области анализатора по оси дрейфа  $Y$  без увеличения его размеров по другим осям достигается при использовании свойства изотропности колебаний заряженных частиц в линейных электрических ВЧ-полях без постоянной составляющей. Периодический характер колебаний (3) и (8) с независимой от начальных параметров  $x_0, y_0, v_{ox}, v_{oy}$  частотой  $\Omega = \omega\beta/2$  позволяет осуществлять масс-разделение ионов по времени пролета в любых направлениях двумерного линейного электрического ВЧ-поля с  $a = 0, q \ll 1$ .

Рассмотрим анализатор с рабочей областью в полупространстве  $y \geq 0$ , образованный из квадрупольного конденсатора при повороте системы координат на угол  $\varphi = -\pi/4$ . В новой системе координат распределение потенциала в квадрупольном конденсаторе описывается выражением [2]

$$\varphi(x, y) = \frac{2\varphi_0}{r_0^2} xy. \quad (9)$$

Так как по оси  $Y$  полупространство  $y \geq 0$  ограничено плоскостью  $y = 0$ , совпадающей с асимптотами квадрупольного конденсатора, распределение потенциала (9) образуется в системе из двух гиперболических электродов  $y = r_0^2/|x|$  с противофазными потенциалами  $\varphi_0, -\varphi_0$  и одного в плоскости  $y = 0$  заземленного плоского электрода (в дипольном гиперболическом анализаторе). В таком анализаторе область дрейфа оказывается вытянутой вдоль оси  $Y$ , что позволяет в 2—2,5 раза увеличить амплитуду колебаний  $y_m$  по сравнению с анализатором монопольного типа. Однако и в этом случае высокая точность распределения потенциала поля в области дрейфа достигается при соизмеримых размерах электродов по всем осям, и поэтому габариты анализатора оказываются неприемлемыми.

Из (9) следует, что распределения потенциала на плоских поверхностях  $x = \pm x_a, y = y_a$ , ограничи-

вающих рабочую область анализатора, описываются функциями

$$\varphi(x) = \frac{2\varphi_0 y_a}{r_0^2} x, \quad \varphi(y) = \frac{2\varphi_0 x_a}{r_0^2} y, \quad (10)$$

где  $r_0 = \sqrt{2x_a y_a}$ . Так как выражения (10) являются линейными функциями координат  $x$  и  $y$ , двумерное линейное поле может быть создано с помощью системы из плоских электродов с линейным по одной из осей распределением потенциала. Непрерывное линейное распределение ВЧ-потенциала на проводящей плоскости создать сложно. С некоторым приближением эта задача решается с помощью плоских дискретных электродов [2].

Схема электродной системы с линейно-дискретным распределением ВЧ-потенциала на плоских границах для образования двумерного линейного поля радиочастотного времяпролетного масс-анализатора ионов показана на рис. 2. Она состоит из заземленной поверхности  $y = 0$  и трех поверхностей  $x = \pm x_a, y = y_a$  с дискретно-линейным распределением потенциала  $\varphi_i = i\Delta\varphi$ , где  $i = 1, 2, 3 \dots n$  — номер дискретного элемента,  $\Delta\varphi = \varphi_0/n$ . Достоинства такой системы заключаются в сокращении размеров анализатора по осям  $X$  и  $Z$  и возможности образования двумерных линейных электрических полей в рабочих областях с требуемым соотношением параметров  $x_a, y_a$ .

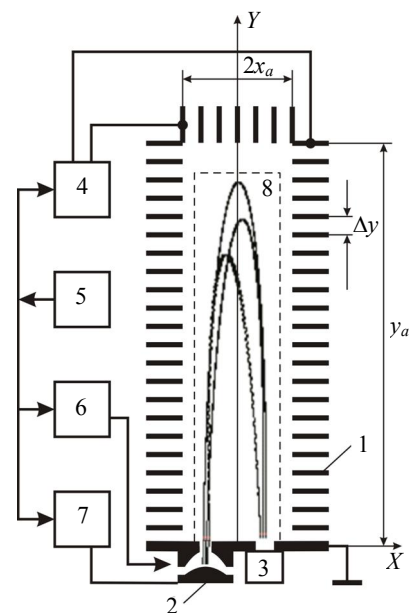


Рис. 2. Структурная схема радиочастотного масс-рефлектора:

- 1 — масс-анализатор из плоских электродов с дискретно-линейным распределением потенциала; 2 — импульсный источник ионов; 3 — детектор и устройство регистрации; 4 — генератор ВЧ-напряжения для электродной системы анализатора; 5 — устройство управления; 6 — источник электронов; 7 — генератор ускоряющих импульсов для источника ионов; 8 — рабочая область анализатора с двумерным линейным электрическим полем

Применение подобных систем в качестве анализаторов радиочастотных времяпролетных масс-спектрометров требует оценки степени отклонений распределения потенциала в области дрейфа от идеального распределения (9), возникающего из-за дискретности полеобразующих электродов. Такие оценки получены путем компьютерного моделирования электрических полей с использованием программы Focus\_rgo, позволяющей эффективно и с высокой точностью рассчитывать электрические поля, образуемые многоэлементными электродными системами [5, 6]. В качестве критерия точности использовалось нормированное отклонение расчетного распределения потенциала  $\varphi_p(x, y)$  от идеального  $\varphi(x, y)$

$$\delta_\varphi(x, y) = [\varphi_p(x, y) - \varphi(x, y)] / \varphi(x, y). \quad (11)$$

Исследовался анализатор с плоскими дискретными электродами с параметрами:  $x_a = 18$  мм,  $y_a = 180$  мм,  $r_0 = \sqrt{2x_a y_a} = 80,5$  мм при различных значениях шага дискретности  $\Delta y$ . Из-за дискретности граничных поверхностей в сечениях анализатора, близких к электродам  $x = \pm x_a$ , наблюдается волнообразный характер распределения потенциала вдоль координаты  $y$ , что выражается в резком увеличении погрешности  $\delta_\varphi$ . Поэтому область дрейфа по оси  $X$  ограничена величиной  $|x| < (x_a - \Delta y)$ . При шаге дискретности  $\Delta y \leq 1,8$  мм отклонение распределения потенциала от идеального в области  $|x| \leq 16$  мм не превысило величины  $\delta_\varphi \leq 10^{-4}$ . В рабочей области, ограниченной размером  $|x| \leq 13$  мм, погрешность  $\delta_\varphi \leq 10^{-4}$  достигается при шаге дискретизации  $\Delta y = 4,5$  мм. Отклонение поля от идеального заметно возрастает с приближением к границе анализатора  $y = y_a$ . Область точного поля с погрешностью  $\delta_\varphi \leq 10^{-4}$  по оси  $Y$  ограничена величиной  $y < 140$  мм, так как при равенстве  $\Delta y = \Delta x$  относительная величина дискретности  $\Delta x/x_a$  электрода в плоскости  $y = y_a$  оказывается на порядок больше, чем электродов в плоскостях  $x = \pm x_a$ . Рабочая область анализатора в направлении оси дрейфа может быть расширена путем уменьшения шага дискретности  $\Delta x$  электродной системы по оси  $X$ . Практически плоские электроды с дискретно-линейным распределением потенциала могут быть реализованы на основе емкостных или индуктивных делителей ВЧ-напряжения [7] или с помощью дискретных поверхностей с переменной электрической прозрачностью [8].

### Времяпролетный масс-анализатор ионов с электрическим линейным ВЧ-полем

Фокусирующие свойства линейных электрических ВЧ-полей, а также возможности их образования системами из плоских дискретных электродов

явились основой для создания времяпролетного масс-анализатора ионов нового типа – радиочастотного масс-рефлектрона [9]. Аналитические возможности такого рода времяпролетного прибора исследовались путем численного моделирования процессов масс-разделения ионов по времени пролета в анализаторе, структурная схема которого представлена на рис. 2. Исследовался радиочастотный масс-рефлектрон с плоскими дискретными электродами с параметрами  $x_a = 18$  мм,  $y_a = 180$  мм, шагом дискретности электродов  $\Delta y = \Delta x = 2$  мм, с гармоническим ВЧ-питанием с амплитудой  $V = 10^3$  В и частотой  $f = 1$  МГц. Отклонение распределения потенциала в области дрейфа ионов  $|x| \leq 7$  мм,  $y < 140$  мм не превышало величины  $\delta_\varphi \leq 10^{-4}$ .

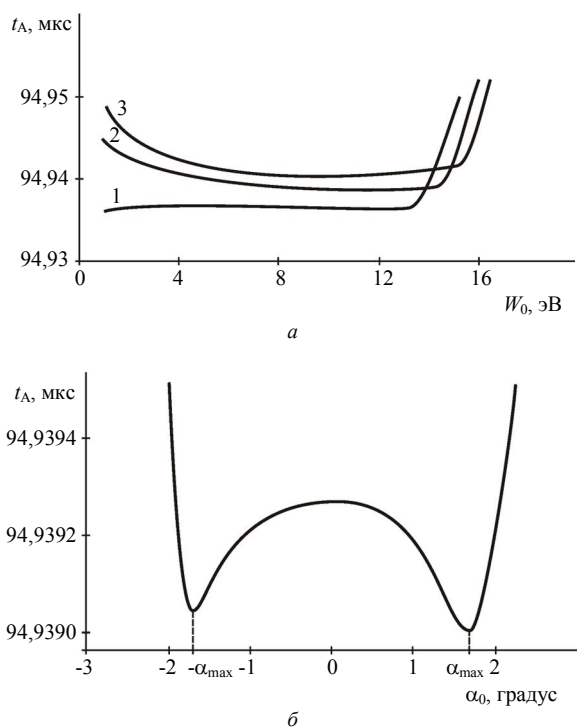
Ионы, образованные в источнике электронным ударом, ускорялись в линейном электрическом поле, создаваемом в гиперболическом монополе под действием импульса ускоряющего напряжения. Это позволило осуществить пространственно-временную фокусировку в плоскости  $y = 0$  входной апертуры времяпролетного анализатора ионов с разбросом начальных координат в источнике по осям  $X$  и  $Y$ . При моделировании численными методами рассчитывались траектории движения в пространстве дрейфа множества  $N = 10^3$ — $10^4$  ионов с распределенными в некоторых пределах начальными параметрами  $W_0, \alpha, x_0$ . По результатам моделирования построены зависимости времени дрейфа ионов от этих параметров и массовые пики радиочастотного времяпролетного масс-анализатора.

Представление о диапазонах энергий и углов влета ионов радиочастотного масс-рефлектрона дают зависимости на рис. 3, а. Сверху диапазон энергий ограничен величиной  $W_{\max} = 14$  эВ, соответствующей границе точного поля анализатора  $y_m = 140$  мм, где погрешность распределения потенциала не превышает величины  $\delta_\varphi \leq 10^{-4}$ . В этом диапазоне начальных энергий изменение начальных координат ионов в пределах  $0 \leq x_0 \leq 6$  мм создает временную расфокусировку  $\Delta t/t_A \leq 5 \cdot 10^{-5}$ , а в ограниченном интервале  $0 \leq x_0 \leq 0,5$  мм временная расфокусировка не превышает величины  $\Delta t/t_A \leq 10^{-5}$ .

Возможности пространственно-временной фокусировки ионов по углам влета ограничены размерами анализатора  $x_a$  и  $y_a$ . Максимальные углы влета иона с учетом дискретности электродов определяются выражением

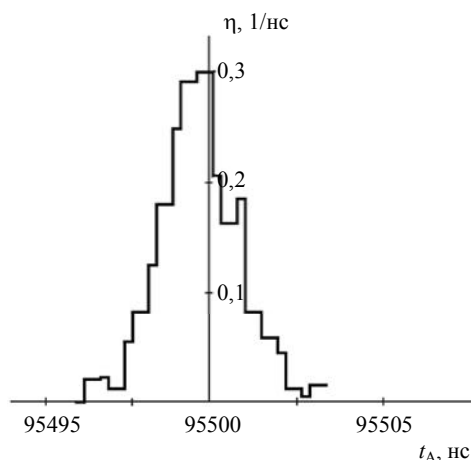
$$\alpha_{\max} = \arctg[(x_a - x_0 - \Delta y) / y_a]. \quad (12)$$

Из результатов моделирования на рисунке 3, б видно, что при выбранных параметрах анализатора временная расфокусировка ионов при углах влета  $|\alpha| < 2,9^\circ$  оказывается на порядок меньше, чем из-за разброса начальных энергий и координат.



**Рис. 3. Зависимости времени дрейфа ионов  $t_A$ :**  
*a* — от энергии влета  $W_0$  для различных координат  $x_0 = 0, 4, 6$  мм (кривые 1, 2, 3, соответственно);  
*б* — от углов влета

Более полное представление о селективных свойствах радиочастотного масс-рефлектрона дает аппаратная функция — зависимость дифференциального коэффициента пропускания анализатора от времени дрейфа ионов  $\eta(t_A)$ . Построенная по результатам компьютерного моделирования траекторий движения  $5 \cdot 10^3$  ионов с равномерно распределенными в диапазонах  $W_0 = 4—13$  эВ,  $|\alpha| < 2^\circ$ ,  $x_0 = 5—6$  мм начальными параметрами форма массового пика радиочастотного масс-рефлектрона приведена на рис. 4.



**Рис. 4. Форма массового пика радиочастотного масс-рефлектрона с геометрическими параметрами:**  
 $y_a = 180$  мм,  $x_a = 12$  мм,  $\Delta y = \Delta x = 2$  мм; параметрами ВЧ-питания  $V = 1$  кВ,  $f = 1$  МГц при следующих параметрах ионного пакета  $M = 100$  а.е.м.,  $W_0 = 4—13$  эВ,  $|\alpha| < 2^\circ$ ,  $x_0 = 5—6$  мм

При выполнении условия  $\alpha < \alpha_{max}$ , когда исключается рассеяние ионов в нелинейном поле вблизи дискретных электродов, реализуется режим 100%-ного прохождения ионов через пространство дрейфа времяпролетного анализатора при отсутствии "хвостов" у массовых пиков. Разрешающая способность по уровню 0,5 массовых пиков  $R_{0,5} = 1,5 \cdot 10^4$ , достигнутая при моделировании, ограничивалась точностью линейности поля в пространстве дрейфа анализатора  $\delta_\phi \leq 10^{-5}$ .

### Заключение

Линейные электрические ВЧ-поля без постоянной составляющей при малых значениях параметра Матье  $q < 0,1$  могут осуществлять торможение, ускорение и пространственно-временную фокусировку ионов, что является основой для создания времяпролетных масс-спектрометров с динамическими полями — радиочастотных масс-рефлектронов с линейной шкалой масс. Пространственно-временная фокусировка ионов по энергиям, координатам и углам влета в радиочастотных масс-рефлектронах значительно расширяет объем фазового пространства и повышает предельные значения объемного заряда анализируемых ионов, что является основой для улучшения аналитических характеристик и расширения возможностей применения времяпролетных масс-спектрометров. Для образования протяженных вдоль одной из осей двухмерных линейных электрических полей могут использоваться системы из плоских с дискретно-линейным распределением потенциала электродов, выполненные в виде емкостных или индуктивных делителей ВЧ-напряжения. Более эффективными являются времяпролетные масс-анализаторы с плоскими электродами из множества дискретных эквипотенциальных элементов. Достижимая разрешающая способность таких масс-анализаторов при 100%-ном пропускании ионов составляет несколько десятков тысяч.

### Литература

1. Мамонтов Е. В., Гуров В. С., Филиппов И. В., Дятлов Р. Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 139.
2. Гуров В. С., Мамонтов Е. В., Дягилев А. А. // Масс-спектрометрия. 2007. № 4 (2). С. 139.
3. Мак-Лахлан Н. В. Теория и приложения функций Матье. — М.: ИЛ, 1953.
4. Dawson, P. H. (ed.) Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications. — Elsevier, Amsterdam, 1976.
5. Гуров В. С., Трубицын А. А., Мамонтов Е. В., Дягилев А. А. // Вестник рязанского радиотехнического университета. 2008. Вып. 24. С. 91.
6. Астахов В. И., Дягилев А. А., Трубицын А. А. // Прикладная физика. 2010. № 5. С. 74.
7. Мамонтов Е. В., Филиппов И. В. Способ масс-селективного анализа ионов по времени пролета и устройство для его осуществления // Пат. 2327245 РФ от 20.06.2008. Бюл. № 17.

8. Мамонтов Е. В. Способ формирования двумерного линейного поля и устройство для его осуществления // Пат. 2387043 РФ от 20.04.2010. Бюл. № 11.

9. Гуров В. С., Мамонтов Е. В., Филиппов И. В., Дягилев А. А. // Вестник рязанского радиотехнического университета. 2008. Вып. 23. С. 131.

## Radio-frequency mass-reflectron for time-of-flight ion separation

*E. V. Mamontov, V. S. Gurov, A. A. Dyagilev, E. Yu. Grachev*  
Ryazan State Radio Engineering University,  
59/1 Gagarina str., Ryazan, 390005, Russia  
E-mail: a.dyagilew@gmail.com

*The possibility of a time-of-flight mass-spectrometer with dynamic fields — a radio frequency mass reflectron is considered. Spatio-temporal focusing the ion energy, coordinates and angles at the entry in linear high-frequency electric fields significantly expands the phase space volume and increases the limits of the space charge of ions to be analyzed. Achievable resolution of such mass analyzers at 100 % transmission of ions is a few tens of thousands.*

PACS: 82.80.Rt

*Keywords:* Mathieu equation, time-of-flight mass spectrometry, linear high-frequency electric fields.

Bibliography — 9 references.

*Received May 25, 2011*

\* \* \*