На правах рукописи

МАХМУДОВ Марат Наильевич

ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ГАРМОНИЧЕСКОМ И ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ С АМПЛИТУДНОЙ МО-ДУЛЯЦИЕЙ

01.04.04 – физическая электроника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

РЯЗАНЬ-2006

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики и методики преподавания физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Рязанском государственном университете имени С.А. Есенина»

Научный руководитель:	-	доктор физико-математических	наук,	профессор
		КОНЕНКОВ Николай Витальевич		

Официальные оппоненты: - доктор физико-математических наук, профессор ВОЛКОВ Степан Степанович кандидат физико-математических наук, СЫСОЕВ Алексей Александрович

Ведущая организация: ОАО НПО «ПЛАЗМА»

Защита состоится_____ 2006 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета К 212.212.02 при Рязанском государственном университете имени С.А. Есенина (390000, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина.

Автореферат разослан «____»___2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

А.Б. Ястребков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время квадрупольные массспектрометры (КМС) находят широкое применение для решения многих задач в различных областях науки и техники: фармакологии, биохимии, экологии, нефтехимии, аналитической и физической химии, химии сверхчистых материалов, криминалистики, медицины, биотехнологии, микро- и наноэлектроники.

Исследование характеристик движения ионов в высокочастотных электрических полях с заданным пространственным распределением потенциала является основой развития квадрупольной масс-спектрометрии. Так, например, применение дополнительной пространственной четвертой (октупольной) гармоники поля резко увеличило разрешающую способность (до 100000) трехмерной ионной ловушки Пауля.

Представляется, что путь совершенствования КМС лежит в применении дополнительных пространственных и временных гармоник ВЧ поля. Так использование дополнительного ВЧ напряжения малой амплитуды позволяет осуществить резонансное параметрическое возбуждение колебаний ионов, что приводит к разделению первой области стабильности на острова. Режим разделения в верхнем острове увеличивает изотопическую чувствительность с 10⁵ (обычный режим работы в первой области стабильности) до 10¹⁰.

Модуляционные параметрические резонансы и их влияние на структуру диаграммы стабильности были теоретически и экспериментально проанализированы в 1999 году [1]. Структура диаграммы стабильности рассмотрена только для гиперболоидной трехмерной ловушки. [1,2].

Остаются открытыми вопросы: как меняются ионно-оптические свойства фильтра масс с цилиндрическими электродами, при параметрическом резонансном возбуждении колебаний ионов путем амплитудной модуляции питающих напряжений? Какие свойства в КМС проявляются при амплитудной модуляции импульсного питающего напряжения? Как на форму массового пика влияет форма цилиндрических электродов?

Поэтому изучение закономерностей движения ионов в мультипольных полях при наличии малых временных гармоник представляется актуальным.

Цель работы:

Целью настоящей работы является изучение коллективного движения ионов в квадрупольных радиочастотных электрических полях с заданным составом пространственных и временных гармоник.

Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:

- программная реализация матричного метода для расчета положения верхнего острова стабильности в зависимости от параметров модуляции: глубины m и соотношения частот $v=\omega/\Omega$ при гармоническом питании;

- исследование ионно-оптических характеристик КФМ при амплитудной модуляции ВЧ напряжения;

- исследование ионно-оптических характеристик КФМ при амплитудной модуляции ВЧ и постоянного питающих напряжений;

- определение допустимых пульсаций питающих напряжений КФМ;

- программная реализация матричного метода для расчета положения верхнего острова стабильности в зависимости от параметров модуляции: глубины *m* и соотношения частот $v=\omega/\Omega$ при импульсном питании;

- расчет границ первой и второй областей стабильности при импульсном питании КФМ;

- исследование характеристик (пропускания и разрешающей способности) КФМ в режиме работы первой и второй областей стабильности при импульсном питании и сравнение со случаем гармонического питания;

- исследование характеристик КФМ при амплитудной модуляции импульсного питающего напряжения;

- исследование эффекта модуляции постоянного напряжения при импульсном питании КФМ;

- исследование условий получения время пролетного режима детектирования ионов на основе фокусирующих и отображающих свойств квадрупольного поля.

Научная новизна результатов работы:

1. Определены положения верхнего рабочего острова стабильности на *a*, *q* плоскости в зависимости от параметров модуляции ВЧ напряжения.

2. Установлены параметры амплитудной модуляции, при которых достигается высокая разрешающая $R_{0.1}$ =1200 при относительно малом числе n=100 ВЧ периодов сортировки ионов.

3. Показано, что при использовании цилиндрических электродов эффективным методом подавления «хвостов» массовых пиков является амплитудная модуляция питающих напряжений.

4. Получены условия на допустимые пульсации питающих напряжений для достижения заданной разрешающей способности и относительном уровне 5% флуктуаций интенсивности пика, вызванных сетевыми наводками промышленной частоты.

5. Исследованы характеристики первой и второй областей стабильности при импульсном питании КФМ.

6. Определены положения верхнего острова стабильности при амплитудной модуляции прямоугольными импульсами напряжения в зависимости от параметров модуляции на основе матричного метода.

7. Установлено, что при прямоугольном импульсном напряжении и использовании цилиндрических электродов подавление «хвостов» массовых пиков может быть достигнуто путем амплитудной модуляции постоянного питающего напряжения.

8. Определены условия время-пролетной фокусировки ионов заданной массы иона на основе фокусирующих и отображающих свойств квадрупольно-го поля.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Требуемое время сортировки для достижения заданной разрешающей способности диапазоне $R=470\div2080$ сокращается в 2 раза, когда на противоположные электроды КФМ подается напряжение вида: $\pm[U-Vcos\Omega t\cdot(1+mcos\omega t)]$, при этом отношение частот $v=\omega/\Omega$ и параметр модуляции *m*, должны принимать значения v=1/8-1/14 и m=0.02-0.10.

2. При уровне пульсаций постоянного $DU/U = 4*10^{-5}$ и переменного $DV/V = =6.5*10^{-5}$ напряжений, обеспечивается уровень стабильности коэффициента пропускания $\frac{\Delta T}{T} \le 5\%$ для высокой разрешающей способности $R = \frac{\Delta q}{q} = 3200$

3. Подавление низкомассового хвоста пика при импульсном питании и использовании электродов с круглым сечением и соотношением $r/r_0=1.130$ достигается путем гармонической амплитудной модуляцией постоянного напряжения с параметрами m=0.04-0.16 и отношении частот v=1/8 - 1/14.

Достоверность выводов диссертационной работы подтверждается адекватностью предложенных численных методов решения системы нелинейных уравнений и модели КФМ, использованием современных методов исследовании, реальных физических моделей движения ионов в электрических квадрупольных полях, результатами эксперимента по амплитудной модуляции КМС, проведены на фирме «Шибболет» (г. Рязань).

Практическая значимость работы:

1. Установлены режим работы квадрупольного фильтра масс при амплитудной модуляции питающих напряжений, когда требуемое время сортировки ионов мало и разрешающая способность максимальна.

2. Рассчитан допустимый уровень пульсаций, вызванных сетевыми наводками, для заданной величины разрешающей способности.

3. Для КФМ с цилиндрическими электродами определены режимы сепарации ионов при питании импульсами прямоугольной формы для первой и второй области стабильности и условия модуляции постоянным напряжением

4. На основе фокусирующих и изображающих свойств квадрупольного поля установлен режим время пролетного детектирования ионов заданной массы.

По материалам диссертации опубликовано 8 работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы из 119 наименований. Она изложена на 131 страницах машинописного текста шрифтом "Times New Roman", содержит 68 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, выделенные нерешенные научные проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Приведены основные научные результаты и научные положения, выносимые на защиту, отмечена практическая значимость выполненных исследований.

<u>Первая глава</u> диссертации представляет обзор литературы, в котором проанализированы:

 параметрическое резонансное возбуждение колебаний ионов дополнительным сигналом;

- описание пространственных гармоник электрического поля, создаваемых цилиндрическими электродами КФМ;

- матричный метод расчета островов стабильности, вызываемых параметрическим возбуждением колебаний ионов [3];

- тенденции развития квадрупольной масс-спектрометрии, в частности двухмерных ионных ловушек на основе КФМ с использованием четвертой пространственной гармоники и параметрического возбуждения ионов для массселективного детектирования ионов.

Вторая глава посвящена исследованию ионно-оптических свойств квадрупольного поля при модуляции питающих напряжений для параметрического возбуждения колебаний ионов. Для этого получены уравнения движения ионов в мультипольных электрических полях, имеющие следующий вид:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + g(\xi)x = -\frac{1}{2}g(\xi)\sum_{N=3}^{10}\frac{A_N}{A_2^{N-2}}\frac{\partial\Phi_N(x,y)}{\partial x}$$
(1)

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - g(\xi)y = -\frac{1}{2}g(\xi)\sum_{N=3}^{10}\frac{A_N}{A_2^{N-2}} \frac{g(\xi)}{A_2^{N-2}}$$
(2)

где $\xi = \frac{\Omega t}{2}$, A_N – безразмерная амплитуда пространственной гармоники порядка N, A_2 – амплитуда основной квадрупольной гармоники поля, величина которой близка 1.00, когда искажения поля малы. $\Phi_N(x, y) = \text{Re}[(x+iy)^N]$ – реальная часть комплексной функции $(x+iy)^N$, $i = \sqrt{-1}$, x и y –поперечные координаты анализатора. Временная функция $g(\xi)$ определяется формой питающего напряжения и для случая амплитудной модуляции имеет вид:

(а). Модуляции ВЧ напряжения (VcosWt) с угловой частотой w:

$$g(\xi) = a - [2q\cos 2(\xi - \xi_0)][1 + m\cos 2\nu\xi], \qquad (3)$$

(б). Модуляция как переменного, так и постоянного напряжений (*U*-*VcosWt*):

$$g(\xi) = [a - 2q\cos 2(\xi - \xi_0)][1 + m\cos 2\nu\xi], \qquad (4)$$

(в). Модуляция постоянного напряжения U:

$$g(\xi) = a[1 + m\cos 2\nu\xi] - 2q\cos 2(\xi - \xi_0),$$
 (5)

где

$$a = \frac{8eU}{m\Omega^2 r_0^2}, q = \frac{4eV}{m\Omega^2 r_0^2}, \mathsf{V} = \frac{\omega}{\Omega}, \qquad (6)$$

 ξ_0 -начальная фаза (фаза влета иона в ВЧ поле) и *m* – параметр (глубина) модуляции. Когда отношение *n*=*w*/*W*=*M*/*P* представляет простую несократимую дробь, *M* и *P* – целые числа, причем P>M, полосы нестабильности следуют вдоль изо-*b* линий: β =*k*/*P*, *k* = 1,2,3, ..., *P*-1 и решения уравнений (1) и (2) в идеальном поле (A_2 =1 и A_N =0 при *N*≠2) периодично с периодом *pP*. Здесь Рассиатриваются ионно-оптические свойства верхнего острова стабильности, формируемого линиями $b_x = (P-1)/P$ и $b_y = 1/P$. Исследования проводились при изменению параметра модуляции m=0÷0.2 и отношение *n*=*w*/*W*=1/5÷1/15

Влияние глубины модуляции *m* и отношения n = w/W на положение верхнего острова стабильности на плоскости *a*, *q* параметров при амплитудной модуляции ВЧ напряжения иллюстрируется на рис. 1. и рис.2.



Рис. 1. Положение рабочего острова стабильности при модуляции ВЧ напряжения для различных значений параметра модуляции т и отношении частот v=1/8.

Рис. 2. Влияние отношения частот v на положение и форму острова стабильности при амплитудной модуляции ВЧ напряжения m=0.06.

Увеличение параметра модуляции *m* приводит к уменьшению площади острова, при этом он смещается в область более высоких значений *a* и *q*. Уменьшение величины *n* приводит к уменьшению площади острова и его смещению в область больших значений масс. При соотношении n=1/12 остров отделяется от основной диаграммы вдоль изолиний $b_x=11/12$ и $b_y=1/12$. Сплошной линией обозначена линия сканирования a=21q.

Контур пропускания (или форма пика) T(q) рассчитывался на основе прямого расчета траекторий ионов в квадрупольном поле. Для численного интегрирования уравнений движения (1) и (2) использовался метод Рунге-Кутта – Нюстрема – Дорманда-Принса (Runge-Kutta – Nystrom – Dormand-Prince (RK-N-DP) 6 порядка с переменным шагом интегрирования. Пропускание $T = N_{tr}/N$ определяет долю прошедших ионов через квадрупольное поле, N_{tr} – число ионов, прошедших через анализатор (имеющих амплитуду колебаний менее r_0), N – число ионов, попадающих на круглую входную апертуру радиуса $r_a=0.1r_0$. Для целей сравнения пропускания и влияния времени сортировки ионов в моделировании использовался параллельный пучок ионов, то есть начальные поперечные скорости полагались равными нулю. Начальные условия влета ионов в электрическое поле следующие: 20 начальных ВЧ фаз $x_0 = 0$, p/20, 2p/20, 3p/20, ..., 19p/20 для 100 случайных точек на входной апертуре с равномерным распределением. В результате каждой точке на кривой T(q) соответствует 20x100=2000траекторий ионов. Влияние краевых полей на пропускание во внимание не принималось.

На рис. 3 и рис. 4 приведены контуры пропускания T(q) для случая идеального поля, формируемого электродами с гиперболическим профилем, и случая стержней с круглым сечением, когда присутствуют шестая и десятая пространственные гармоники поля.







Сравнение данных рис. 3 и рис. 4 показывает, что требуемое время сортировки n=75 для достижения разрешающей способности R=550 при наличии модуляции и мультипольных полей (стержни круглого сечения) меньше, чем в случае идеального поля, когда необходимое время сортировки n должно быть не менее 150 для получения разрешающей способности R=390, при этом «хвосты» пиков незначительны. Анализируя вышесказанное, делается вывод, что с



целью снижения требуемого времени сортировки необходимо использовать амплитудную модуляцию ВЧ напряжения, когда на противоположные электроды КФМ подают напряжение вида: $\pm [U - V cos \Omega t \cdot (1 + m cos \omega t)]$, при этом отношение частот $v = \omega/\Omega$ должно принимать значения v = 1/8 - 1/14 и параметр модуляции m = 0.02 - 0.10.

Для более детального сравнения формы массовых пиков был увеличен динамический диапазон величины пропускания за счет увеличения числа траекторий до 12000 на точку кривой T(q). Результаты расчета показаны на рис. 5. Кривая 1 есть пик при идеальном поле и n=100. При низком уровне пропускания пик уширяется вследствие малости времени сортировки. Использование цилиндрических стержней приводит к появлению интенсивного низкомассового хвоста при том же значении n=100 (кривая 2). Кривые пропускания 3 и 4 получены для случая мультипольных полей, создаваемых цилиндрическими электродами ($r/r_0=1.130$) в режиме работы в островах стабильности с параметрами m=0.06, n=1/12, l=0.1769 (модуляция постоянного и переменного напряжений) и m=0.06, n=1/11, l=0.17213 (модуляция только ВЧ напряжения). На рис. 5 представлены данные, показывающие, что применение модуляции питающих напряжений даёт существенное повышение характеристик КМФ с круглыми электродами по сравнению фильтра масс с электродами с гиперболическим профилем, когда реализуется идеальное квадрупольное поле.



Рис. 5. Сравнение формы пиков при различных режимах сепарации ионов. Кривая 1 – случай идеального поля без модуляции, λ=0.1677. Пик 2 – цилиндрические электроды (*r*/*r*₀=1/130) без модуляции. Пик 3 - цилиндрические электроды (r/r₀=1/130) с модуляцией ВЧ напряжения $(m=0.06, v=1/12, \lambda=0.1769).$ Пик 4 - цилиндрические электроды (r/r₀=1/130) с модуляцией постоянного и переменного напряжений (т=0.06, $v=1/11, \lambda=0.17213$).

Установлен механизм искажения формы массового пика при паразитной модуляции сетевым сигналом питающих напряжений КФМ, которая приводит к случайному смещению массового пика по шкале масс и изменению интенсивности при флуктуации фазы модулирующего сигнала. Для достижения разрешающей способности R=q/Dq=3200 уровень пульсаций питающих напряжений

q

КФМ не должен превышать значений $DV/V=6.5*10^{-5}$ и $DU/U=4*10^{-5}$. С уменьшением *R* требования по стабильности постоянных источников питания ВЧ генератора снижаются. Результаты исследований представлены на рис. 6.



Рис. 6. Зависимость допустимого значения параметра т низкочастотной амплитудной модуляции ВЧ (RF) и постоянного (DC) от разрешающей способности R для DT/T=5%

В главе III исследуется движение ионов в импульсном ВЧ поле с постоянной составляющей. На рис. 7а представлена форма импульсного напряжения, подаваемого в противофазе на противоположные пары стержней КФМ. Периодическое симметричное напряжение с d=1/2 представляет последовательность *l* импульсов с амплитудой *V* и периодом *T* и последовательность *k* импульсов с амплитудой (1-m)V с тем же периодом *T*. Форма импульсного напряжения выбрана таким образом, чтобы соотношение периодов высокочастотного и модулирующего сигнала было таким же, как и в случае амплитудной модуляции гармонического ВЧ напряжения. На противоположные электроды КФМ подают также постоянные напряжения ±U наряду с импульсным.



Рис. 7. Форма импульсов напряжения, подаваемых на электроды КФМ. азависимость напряжения и от времени t; б – временная функция f(x) в безразмерных переменных q и x, входящая в уравнение движения. Уравнения движения ионов в импульсном квадрупольном поле имеет вид:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} - [a + 2f(\xi - \xi_0)]x = 0;$$
(7)

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + [a + 2f(\xi - \xi_0)]y = 0, \qquad (8)$$

где
$$\xi = \frac{\Omega t}{2}, \Omega = \frac{2\pi}{T}, a = \frac{8eU}{m\Omega^2 r_0^2}, q = \frac{4eV}{m\Omega^2 r_0^2}$$
 (9)

Здесь *x* и *y* – прямоугольные координаты; ось *x* проходит через пару вершин электродов, на которые подается положительное напряжение +*U* при анализе положительных ионов, а ось *y* проходит через пару электродов, на которые подают потенциал – *U*. В выражении (9) - *W* - круговая частота основной гармоники, *x* - временная переменная, x_0 – фаза влета иона в переменное электрическое поле, *e* и *m* – заряд и масса иона, r_0 – радиус поля (конструктивный параметр – радиус вписанной окружности между вершинами электродов КФМ), *f*(*x*) – временная функция периода (*l*+*k*)*p*, представленная графически на рис. 76.

На основе матричного метода рассчитаны границы первой и второй областей стабильности, а также изо- β линии на *a*, *q* плоскости. Границы $a_x(q)$ и $a_y(q)$ хорошо апроксимируются уравнениями:

$$a_{y}(q) = 1.0722 - 1.5043q$$
 H $a_{y}(q) = 0.021q + 0.7486q^{2}$ (10)

Численное моделирование движение ионов в импульсном квадрупольном поле показало, что пропускание и разрешающая способность приблизительно одинакова в сравнении с обычным гармоническим питанием. Оценено влияние входного краевого поля на пропускание КФМ. Как и в случае гармонического питающего напряжения, максимум пропускания имеет место приближенно при пролете краевой области с линейным размером $z_f=1.5r_0$ за $n_f\cong3.0$ периода.

Вторая область стабильности, представляющая собой треугольник с координатами вершины В – a_B =0.049 и q_B =4.501. Граничные значения величин q составляют q_A =4.465 и q_B =4.534. Разрешающая способность $R=q_B/Dq$, определяемая математическими границами второй области стабильности, связана с параметром сканирования l следующим образом

$$R = 65.2 / (1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}) \tag{11}$$

где $I_0 = a_B/2q_B = 5.443 \times 10^{-3}$ – соответствует линии сканирования, проходящей через вершину В. Из формулы (11) следует, что при отсутствии постоянной составляющей напряжения (a=0), разрешающая способность равна R=65.2. Работа во второй области требует удаления ионов тяжелых масс, пропускаемых одновременно первой областью. Для достижения разрешающей способности $R_{0.1}$ =2000 достаточно *n*=40 периодов ВЧ поля.

Эффект расщепления первой области стабильности на острова при амплитудной модуляции импульсного напряжения при l=1, k=5 и m=0.05 (рис. 8). Область разделена пятью полосами нестабильности, следующими вдоль указанных изолиний параметров стабильности b = i/(l+k-1), i=1,2,...5. Верхний остров стабильности формируется полосами нестабильности, следующими вдоль $b_x=5/6$ и $b_y=1/6$ невозмущенной области стабильности.



Рис. 8. Расщепление первой зоны стабильности на острова при параметрах импульсного напряжения: l=1, k=5 и m=0.005.

Исследования пропускания, влияния времени сортировки ионов на разрешающую способность в режиме сепарации верхнего острова стабильности при импульсном питании и амплитудной модуляции при различных параметрах l, kи m показали, что разрешающая способность и пропускание КФМ всегда хуже в сравнении со случаем симметричным импульсным напряжением l=k=1. Причину этого объясняется тем, что в случае амплитудной модуляции импульсного напряжения ионы подвергаются воздействию монотонно убывающих монохроматических сил, что приводит к резкому затуханию параметрического резонанса. В результате глубина потенциальной ямы, созданных островов стабильности, мала (пропускание мало) и границы стабильности сильно размыты при конечном n (разрешающая способность мала).

Ситуация более благоприятна, когда осуществляется амплитудная модуляция постоянного напряжения при ВЧ напряжении импульсной формы. Ионы испытывают силу одной частоты, которая должна совпадать с частотой периодического движения $P\Omega$, где $\beta = k/P$ в случае, когда отношение частот так же равно v = k/P.

На рис. 9 показано положение верхнего острова стабильности при амплитудной модуляции с глубиной модуляции m=0.04, 0.08, 0.12 и 0,16 и соотношении частот $v=\omega/\Omega=1/10$. С ростом *m* площадь их убывает и они смещаются вверх по оси *a* и влево по оси *q*.



Puc. 9. Расположение четырех верхних островов стабильности при coom $v = \omega/\Omega = 1/10$ ношении для случая модуляции постоянного напряжения и параметрах модуляции m=0.04, 0.08, 0.12 u 0.16.

При модуляции постоянного напряжения косинусоидальным сигналом для импульсного питания КФМ с цилиндрическими электродами уравнения движения ионов имеют вид (1) и (2), где функция $g(\zeta)$ равна

$$g(\xi) = a(1 + m\cos(2\nu(\xi - \xi_0) + j)) + Pulse(\xi - \xi_0) = 0$$
(12)

и ω – угловая частота сигнала модуляции, $v=\omega/\Omega$ - отношение частот, представляющая собой простую несократимую дробь, $Pulse(\xi-\xi_0)$ – симметричная прямоугольная функция периода π , которая графически представлена на рис. 4.

Контуры пропускания T(q), рассчитанные на основе численного решения уравнений (1) и (2), и (12) для различных значений $r/r_0=1.14611$, 1.130, 1.120 и 1.110 конструктивных параметров фильтра масс с цилиндрическими электродами при импульсном питании показаны на рис. 10. Здесь r – радиус электродов и r_0 – радиус вписанной окружности между вершинами стержней. При значении $r/r_0=1.14611$ пик уширяется в сторону больших q (больших масс) и имеет интенсивный «хвост» со стороны малых q (малых масс ионов). При $r/r_0=1.120$ и 1.110 пик уширяется в сторону малых величин q и низко массовый хвост незначительно подавляется. Разрешающая способность для рассматриваемого случая $R_{0.1}\approx200$ и время сортировки составляет n=200 периодов ВЧ поля.



Рис. 10. Влияние на форму массового пика конфигурации анализатора, характеризуемого отношением r/r₀. Первая область стабильности с импульсным питанием прямоугольной формы. Увеличение пропускания КМС со стороны меньших значений при использовании амплитудной модуляции постоянного напряжения КФМ с цилиндрическими электродами иллюстрируется на рис. 11, где показаны контуры пропускания T(q) для различных значений параметра m=0.04, 0.06, 0.08, 0.010, 0.012 и 0.016 и отношении частот v=1/10. Достигается разрешающая способность $R_{0.01}\approx 690$, определенная по 0.01 уровню высоты массового пика, при времени сортировки n=100.



Рис. 11. Формы пиков при модуляции постоянного напряжения при различных уровнях модуляции m=0.04-0.16. Отношение частот $v=\omega/\Omega=1/10$. Анализатор с цилиндрическими электродами и соотношении $r/r_0=1.130$.

<u>В главе IV</u> рассматриваются изображающие и фокусирующие свойства квадрупольного поля, а также свойства нелинейного поля, задаваемого дополнительной шестой пространственной гармоникой.

Частотный спектр колебаний ионов в квадрупольном имеет частотный состав

$$W_n = |2n+b| w/2, \, \text{где} \quad n = 0, \, \pm 1, \, \pm 2, \, \pm 3, \, \dots \tag{13}$$

и β и характеристический показатель. Как показано в работе, существуют периодические решения уравнения Матье, которым соответствуют траектории ионов типа биений с периодом:

$$T_{\Omega} = \frac{2\mathrm{T}}{D}, \ \mathrm{\Gammaдe} \ \Delta = \begin{cases} \beta & , 0 < \beta \le 0.5 \\ 1 - \beta & , 0.5 < \beta \le 1 \end{cases}$$
(14)

Если время пролета через ВЧ поле кратно периоду биений, то будет иметь место фокусировки иона на выходную диафрагму независимо от фазы их влета в анализатор. Вследствие того, что траектории ионов имеют волнообразный характер, то фильтр масс может выполнять функции энергетического фильтра с разрешающей способностью

 $R_E = n_{\text{max}} / 2\Delta n_{0.5} \approx n / 0.06 = 16 \cdot n$ при диаметре входной диафрагмы 0.001 r_0 , где n – число периодов пребывания ионов в ВЧ поле.

Установлено условие время-пролетной фокусировки ионов заданной массы на смещенное выходное отверстие КФМ:

$$M = M_0 + F \cdot k^2 \quad , k = 1, 2, 3, \dots;$$
(15)

$$M_{0} = \frac{eVN_{A}}{q_{0}\pi^{2}r_{0}^{2}f^{2}}, \quad F = \frac{1.1371}{q_{0}n_{1}^{2}}, \quad n_{1} = \frac{L^{2}f^{2}}{2eN_{A}U_{z}}, \quad (16)$$

где e – заряд электрона, V – амплитуда ВЧ напряжения, N_A – число Авогадро, q_0 =0.9080, r_0 – радиус поля, f – циклическая частота ВЧ напряжения, U_z – ускоряющее напряжение, L – длина электродов.

Для случая нелинейного поля на примере $6^{0^{i}}$ пространственный гармоники представлен метод расчета характеристического показателя β на основе расчета траектории иона и по ней определения квазипериода T_u .

$$\beta_{u} = \frac{2\pi}{T_{u}}, 0 < \beta_{u} \le 0.5; \ \beta_{u} = 1 - \frac{2\pi}{T_{u}}, 0.5 \le \beta_{u} < 1.$$
(17)

Х границе соответствует $\beta_x = 1$ и соответственно $T_x = \infty$ и У границе - $\beta_y = 0$ и $T_y = \infty$. На основе этого были определены границы стабильности уравнения движения ионов со слабой нелинейностью поля.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. На основе матричного метода созданы рабочие программы расчета островов стабильности при амплитудной модуляции гармонического и импульсного питания.

2. Исследованы характеристики движения ионов квадрупольных электрических полях, контур пропускания и влияние на них времени сепарации в ВЧ поле, размеров цилиндрических электродов и параметров модуляции *m* и *v*. Установлено, что подавая на противоположные электроды КФМ п напряжение вида: $\pm [U - V cos \Omega t \cdot (1 + m cos \omega t)]$, при этом отношение частот $v = \omega / \Omega$ и параметр модуляции *m*, должны принимать значения v = 1/8 - 1/14 и m = 0.02 - 0.10, то достигается наивысшая разрешающая способность *R*.

3. Определены условия амплитудной модуляции при импульсном и гармоническом питании, при которых достигается максимум разрешающей способности и минимальном времени сортировки ионов.

4. Исследован контур пропускания КФМ с прямоугольными импульсами напряжения питания в режиме сепарации первой и второй областях стабильности. Установлено, что использование импульсного питания КФМ приводит к снижению амплитуды импульсов по сравнению с амплитудой синусоидального напряжения в (0.706/ 0.553)=1.28 раза. Входные краевые поля увеличивают пропускание фильтра масс, когда ионы пролетают краевую область за 0.7 периода импульсного напряжения и влияют на форму массового пика. Требуемое время сортировки ионов для достижения заданной разрешающей способности незначительно больше при гармоническом питании фильтра масс.

5. Установлены допустимый уровень пульсаций постоянного и ВЧ напряжений в зависимости от разрешающей способности фильтра масс.

6. На основе использования фокусирующих и отображающих свойств квадрупольного ВЧ поля рассчитан время-пролетный режим детектирования с одновременной фокусировкой ионов заданной массы. Определено, что ионы заданной массы попадают на выходную диафрагму одновременно с их фокусировкой, имеющие массу $M = M_0 + Fk^2$ автоматически будут фокусироваться на выходной диафрагме при k=1,2,3,..., что обуславливает сепарирующее действие ВЧ квадруполя

7. Предложен метод расчета границ первой области стабильности на основе определения квазипериода по рассчитанной траектории иона в мультипольном электрическом поле.

Цитируемая литература:

1. E.P. Sheretov, V.S. Gurov, B.I. Kolotilin. Modulation parametric resonances and their influence on stability structure. Int. J. Mass Spectrom., 1999, v. 184, p. 207-216.

2. Sheretov E.P.; Rozhkov O.W. Mass selective instability mode without a light buffer gas, Int. J. Mass Spectrom., 1999, v. 191, p. 103-111.

3. N.V. Konenkov, M.U. Sudakov, D.J. Douglas. Matrics Methods for the Calculation of Stability Diagrams in Quadrupole Mass Spectrometry, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2002, v. 13, p. 597-613.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Махмудов М.Н., Степанов В.А., Судаков М.Ю., Ястребков А.Б. Лазерная фотодиссоциация в линейной ионной ловушке. - Санкт-Петербург. Лазеры. Измерения. Информация. Тезисы докладов конференции, БГТУ, 2001, стр. 45-46

2. Makhmudov M.N., Stepanov V.A., Sudakov M.Yu., Yastrebkov A.B. Laser photodissociation in a linear ion trap. - Proceedings of SPIE, Lasers for Measurements and Information transfer 2002, Ed. Vadim Privalov, v.5066, p. 90-.96

3. Глебова Т.А., Коненков А.Н., Корольков А.Н., Махмудов М.Н. Влияние отдельных пространственных гармоник поля на контур пропускания квадрупольного фильтра масс с круглыми электродами. - Рязань. Электроника и Информационные технологии, РГРТА, 2002, стр. 26-33.

4. Корольков А.Н., Козлачков В.В., Махмудов М.Н. Движение ионов в квадрупольном поле с шестой пространственной гармоникой. - Рязань, Информационные технологии в электронике. РГРТА, 2004, стр. 63-72.

5. Коненков Н.В., Махмудов М.Н., Черняк Е.Я. Низкочастотная модуляция напряжений квадрупольного фильтра масс. - Москва. Массспектрометрия 1(3), 213-220, (2004).

6. Konenkov N.V., Korolkov A.N., Makhmudov M.N. Upper Stability Island of the Quadrupole Mass Filter with Trapping Voltage Modulation. –

J American Society for Mass Spectrometry 2005, 16, 379-387.

7. Глебова Т.А., Коненков Н.В., Махмудов М.Н. Отображающие и фокусирующие свойства ВЧ квадрупольного фильтра масс. - Рязань. Электроника, РГРТА, 2005, стр. 122-131.

8. Коненков А.Н., Корольков А.Н., Махмудов М.Н., Черняк Е.Я. Квадрупольный фильтр масс с импульсным питанием. - Москва. Массспектрометрия 2(3), 199-208, (2005). Марат Наильевич Махмудов

ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ГАРМОНИЧЕ-СКОМ И ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ С АМПЛИТУД-НОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ

Автореферат

Подписано к печати 23.11. 2006. Тираж 100 экз. Заказ № 233