УДК 621.384.8

Д.В. Кирюшин

АСИМПТОТИКА ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ В ЛИНЕЙНЫХ ВЧ ПОЛЯХ С КВАДРАТИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА ПРИ НАЛИЧИИ БУФЕРНОГО ГАЗА

С использованием представлений теории зон захвата разработана аналитическая теория для оценки влияния столкновений ионов и молекул на амплитуду движения ионов. Получены выражения для предельных значений координат заряженных частиц. Аналитические расчеты подтверждаются результатами компьютерного моделирования.

Введение. Для улучшения рабочих характеристик масс-спектрометров типа ионной ловушки в настоящее время применяется буферный газ, в качестве которого используют в основном гелий [1]. В подобных приборах и устройствах транспортировки ионов на основе фильтра масс буферный газ позволяет снизить энергию и размер ионного облака. При этом возникает задача оценки влияния буферного газа на движение заряженных частиц в двухмерных или трёхмерных ВЧ полях с квадратичным распределением потенциала. Целью данной работы являются получение аналитических оценок предельных параметров траекторий движения ионов в линейных ВЧ полях с буферным газом и оценка их достоверности путем сравнения с результатами компьютерного моделирования.

Физико-математические основы модели. Движение ионов в переменном поле с квадратичным распределением потенциала при питании анализатора импульсным напряжением прямоугольной формы описывается уравнением Хилла [2]. Для координаты z уравнение имеет вид

$$\frac{d^2z}{dt^2}+2\left[a-q\Psi(t)\right]z=0, \qquad (1)$$

где a и q - параметры Матье, $\Psi(t)$ - дважды дифференцируемая функция с периодом T. Координаты в этих уравнениях нормированы на характерный размер датчика r_0, а время - на период ВЧ поля T. Решение уравнения (1) имеет вид [2]

$$\begin{aligned} z(t)&=A\exp(\alpha t)\sum_{r=-\infty}^{\infty}C_{2r}\exp(i(2r+\beta)t)+\\ &+B\exp(-\alpha t)\sum_{r=-\infty}^{\infty}C_{2r}\exp(-i(2r+\beta)t), \end{aligned} \qquad (2)$$

где A и B – постоянные, определяемые начальными координатой и скоростью частицы, α и β - коэффициенты, зависящие от положения рабочей точки на диаграмме стабильности, C_{2r} - постоянные коэффициенты разложения в ряд, подобный ряду Фурье. Аналогичные решения могут быть записаны для других координат. В соответствии с уравнением (2) движение частиц в отсутствие столкновений полностью определяется значениями координат и скоростей в любой заданный момент времени. Амплитуды колебаний ионов Z_m в этом случае рассчитываются с помощью эллипсов захвата [3]:

$$\begin{aligned} &(x\cos\theta+v\sin\theta)^2/A^2+\\ &+(x\sin\theta-v\cos\theta)^2/B^2=Z_m^2, \end{aligned} \qquad (3)$$

где x и v - координата и скорость иона в рассматриваемый момент времени, A и B - полуоси эллипса захвата в фазовом пространстве, θ - угол наклона полуоси A к оси координат, Z_m - амплитуда движения иона.

Решение уравнения (3) относительно x имеет вид

$$\begin{aligned} x_{1,2}&=Z_m^2(-(\frac{v}{v_m})\sin 2\theta(B^2-A^2)\pm\\ &\pm 2AB\sqrt{1-(\frac{v}{v_m})})/(2v_m), \end{aligned} \qquad (4)$$

где

$$v_m=\sqrt{Z_m^2(B^2\cos^2\theta+A^2\sin^2\theta)}\,. \qquad (5)$$

При столкновении ионов с нейтральными молекулами происходит скачкообразное изменение их скоростей, координаты ионов при этом остаются неизменными. Из (3) находим модуль приращения квадрата амплитуд колебаний движения ионов

$$\Delta = (v' - v)\, x \sin 2\theta \,(1/A^2 - 1/B^2) + \\ +(v'^2 - v^2)\left(\sin^2\theta/A^2 + \cos^2\theta/B^2\right), \qquad (6)$$

где $\Delta = Z_m'^2 - Z_m^2$ - параметр, характеризующий изменение амплитуды колебаний ионов в результате столкновения, v' и Z_m' - скорость и амплитуда движения иона после столкновения.

Для определения величины v' рассмотрим процесс столкновения заряженной частицы с массой m и проекцией скорости v на ось x с нейтральной молекулой массой $m_0 = \delta m$ и проекцией скорости на ту же ось v_0. Если $v \approx v_x$ ($v_x >> v_y, v_z$), то скорость заряженной частицы после столкновения определяется выражением:

$$v' = \frac{\delta\cos\beta + 1}{\delta + 1} v + \frac{\delta}{\delta + 1} v_0 (1 - \cos\beta), \qquad (7)$$

где β - угол рассеяния в системе центра масс. Для определения изменений амплитуд движения всех ионов, испытавших столкновение в данную фазу ВЧ поля, необходимо выражение (6) усреднить по всем параметрам ионов, имевшим до столкновения одинаковую амплитуду колебаний Z_m. Это усреднение выполним интегрированием соотношения (6) по площади, заключенной между двумя эллипсами захвата с параметрами Z_m и $Z_m + dZ_m$, и нахождением предела при $dZ_m \to 0$ (рисунок 1).

$$\langle\Delta\rangle = \left(\int_{S_1} (\Delta Z_m^2) dS - \int_{S_2} (\Delta Z_m^2) dS\right) \Big/ (S_1 - S_2), \qquad (8)$$

где S_1 и S_2 - площади эллипсов захвата, соответствующих амплитуде Z_m и $Z_m - dZ_m$.

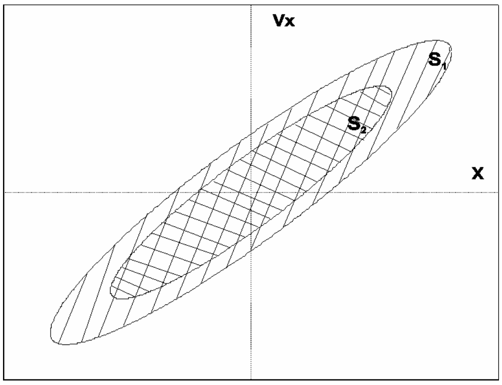

Рисунок 1 – Эллипсы захвата ионов на фазовой плоскости для некоторой фазы ВЧ поля. S₁ – соответствующие амплитуде $Z_m + dZ_m$, S₂ - амплитуде Z_m

Далее задача сводится к вычислению интеграла вида

$$\int_S (\Delta)\, dS = \int_{-v_m}^{v_m} \left(\int_{x_1}^{x_2} (\Delta Z_m^2)\, dx\right) dv. \qquad (9)$$

После интегрирования по dx получим

$$\int_{x_1}^{x_2} (\Delta)\, dx = -Z_m^4 (v' - v) \sin^2 2\theta \\ \frac{(A^2 - B^2)^2 v}{AB v_m^3} \sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_m}\right)^2} + AB\sqrt{1 - \left(\frac{v}{v_m}\right)^2} \qquad (10) \\ 2Z_m^2 (v'^2 - v^2)\left(\sin^2\theta/A^2 + \cos^2\theta/B^2\right)/v_m.$$

Используя уравнение (7), находим:

$$v'^2 - v^2 = \frac{\delta}{(\delta+1)^2}(v - v_0) \\ \{v(-2 - \delta\cos\beta + 2\cos\beta + \delta\cos^2\beta) - \qquad (11) \\ -\delta v_0 (1 - \cos\beta)^2\}.$$

Следующим шагом является усреднение по углам рассеяния β. Рассеяние в системе центра масс является изотропным, поэтому слагаемые в (11), содержащие $\cos\beta$, обратятся в ноль, в то время как $\langle\cos^2\beta\rangle = 0.5$. Тогда получим:

$$v' - v = -(v - v_0)\frac{\delta}{\delta + 1} \qquad (12)$$

$$v'^2 - v^2 = \frac{\delta}{(\delta+1)^2}(v - v_0)\left(-v(2 + 0.5\delta) - 1.5\delta v_0\right). \qquad (13)$$

При этом интегрирование выражения (9) дает результат

$$\int_{-v_m}^{v_m} \left(\int_{x_1}^{x_2} (\Delta)\, dx\right) dv = Z_m^4 F_1(A,B,\theta,\delta) - \\ -Z_m^2 F_2(A,B,\theta,\delta), \qquad (14)$$

где $F_2(A,B,\theta,\delta) = \pi\dfrac{1.5\delta^2 v_0^2}{(1+\delta)^2} AB(\dfrac{\sin^2\theta}{A^2} + \dfrac{\cos^2\theta}{B^2});$

$$F_1(A,B,\theta,\delta) = \frac{\pi}{8}\frac{\delta}{(1+\delta)^2}\{-4AB + \\ +\delta[1.25\sin^2 2\theta\left(\frac{A^2 - B^2}{AB}\right)^2 + AB]\}.$$

Так как F_1 и F_2 не зависят от Z_m и $S = \pi AB Z_m^2$, выражение (8) примет вид:

$$\langle\Delta\rangle = \frac{\left(Z_m^2 + (Z_m - dZ_m)^2\right) F_1 - F_2}{\pi AB}. \qquad (15)$$

При $dZ_m \to 0$ получим окончательную формулу для расчета приращений квадрата амплитуды движения ионов при столкновении с молекулами нейтрального газа:

$$\langle\Delta\rangle = Z_m^2 \frac{\delta}{(1+\delta)^2}\left[-1 + \delta\left(0.3125\sin^2 2\theta\left(\frac{A^2 - B^2}{AB}\right)^2 + \frac{1}{4}\right)\right] - \qquad (16) \\ -\frac{1.5\delta^2 v_0^2}{(1+\delta)^2}(\frac{\sin^2\theta}{A^2} + \frac{\cos^2\theta}{B^2}).$$

Формула (16) справедлива для столкновения ионов с нейтральными частицами любой массы. Для случая легких масс $\delta << 1$ и выражение (16) можно разложить в ряд по степеням δ. Если учесть слагаемые с δ не выше второй степени, получим для приращения квадрата амплитуды:

$$\langle \Delta \rangle = Z_m^2 \left[-\delta + \delta^2 \left(2.25 + 0.3125 \sin^2 2\theta \left(\frac{A^2}{B^2} + \frac{B^2}{A^2} - 2 \right) \right) \right] - \quad (17)$$

$$-1.5\delta^2 v_0^2 \left(\frac{\sin^2\theta}{A^2} + \frac{\cos^2\theta}{B^2} \right).$$

Из (17) следует, что даже в глубине диаграммы стабильности средняя амплитуда колебаний ионов не может стать меньше определенного значения. Сжатие ионов на буферном газе прекращается, когда $\langle \Delta \rangle = 0$ и квадрат средней амплитуды ионов достигает предельной величины

$$Z_{m\lim} = \sqrt{\frac{v_1^2 K_1}{1 - \delta K}}, \quad (18)$$

где $K = 2.25 + 0.3125 \sin^2 2\theta (A^2/B^2 + B^2/A^2 - 2)$; $v_1 = v_t T/(\pi r_0)$ - нормированная тепловая скорость ионов по данной координате; $K_1 = 1.5 (\sin^2\theta / A^2 + \cos^2\theta / B^2)$. Воспользовавшись выражениями для v_t и q, получим,

$$Z_{m\lim} = \sqrt{3 \frac{kT}{eU} \frac{K_1}{1 - \delta K} q}, \quad (19)$$

где U - амплитуда переменной составляющей ВЧ напряжения. Из (19) следует, что предельная амплитуда колебаний ионов зависит от отношения тепловой энергии $\approx kT$ и электростатической энергии ионов eU.

Результаты моделирования. Достоверность аналитических результатов проверялась путем моделирования движения 5000 ионов с различными начальными координатами и скоростями. Расчеты проводились для трех рабочих точек внутри первой зоны стабильности (рисунок 2). При этом определялось среднее значение параметра Z_m и его изменение с течением времени под действием буферного газа.

Результаты моделирования при амплитуде ВЧ напряжения 500 В, r_0=19 мм, m=200 а.е.м, T=300 К, давлении буферного газа на кривых 1,2 и 3 соответственно P=0.5, 2 и 10 мм.рт.ст. представлены на рисунках 3, 4 в виде зависимостей амплитуды колебаний от числа периодов ВЧ.

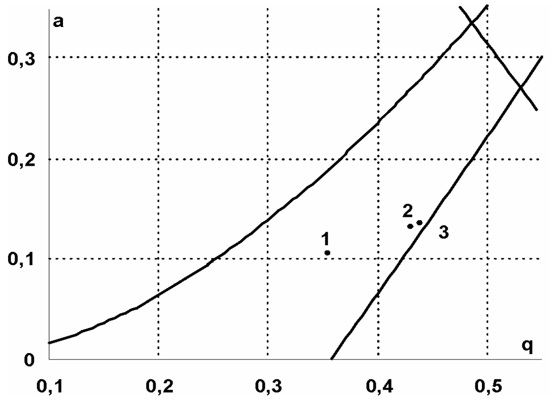

Рисунок 2 – Фрагмент первой зоны стабильности: 1, 2, 3 – рабочие точки ионов (a=0.1054, 0.131, 0.1339, q=0.353, 0.43, 0.4397).

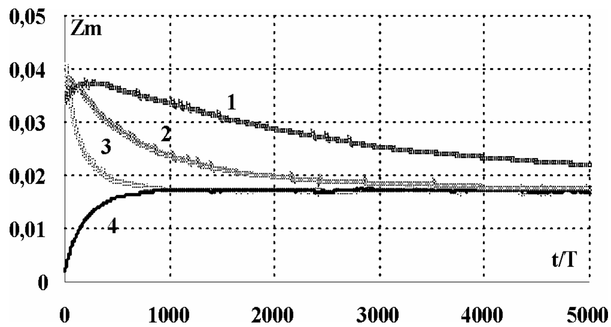

Рисунок 3 – Зависимость средней амплитуды Z_m колебаний ионов от времени: a=0.1054, q=0.353; 1-3 начальные координаты - $z/r_0 \le 0.1$, P=0.5, 2, 10 мм.рт.ст., 4 - $z/r_0 \le 5{*}10^{-3}$, P=10 мм.рт.ст.

Из результатов моделирования следует, что при длительном взаимодействии с буферным газом амплитуда колебаний ионов стремится к установившемуся значению, величина которого зависит от положения рабочих точек на диаграмме стабильности (от параметров a и q).

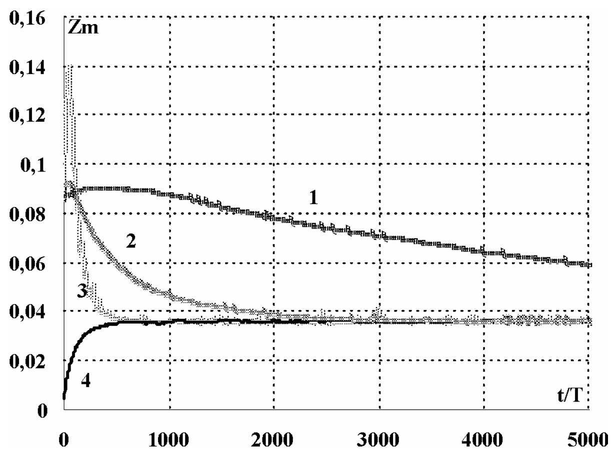

Рисунок 4 – Зависимость средней амплитуды Z_m колебаний ионов от времени. a=0.131, q=0.43. 1-3 начальные координаты $z/r_0 \le 0.1$, P=0.5, 2, 10 мм.рт.ст., 4 - $z/r_0 \le 5{*}10^{-3}$, P=10 мм.рт.ст.

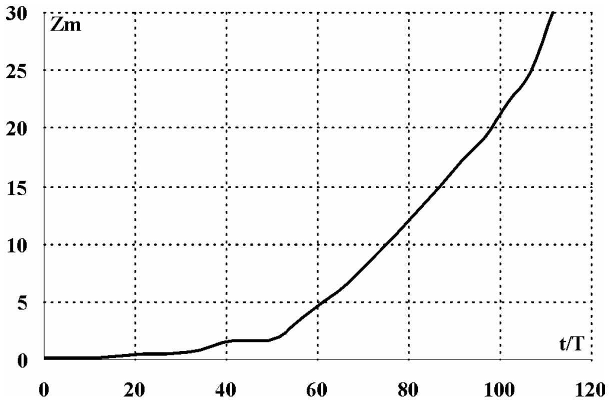

Рисунок 5 – Зависимость средней амплитуды Z_m колебаний ионов от времени с рабочей точкой a=0.1339, q=0.4397 вблизи границы I области стабильности. P= 10 мм.рт.ст.

Время достижения установившегося значения амплитуды обратно пропорционально давлению буферного газа и не зависит от начальных координат ионов (кривые 3 и 4 на рисунках 3, 4).

Результаты расчетов установившихся амплитуд колебаний по формуле (19) (Z_m =0.015, 0.04) и значения, полученные в результате моделирования (Z_m =0.017, 0.038) для трех рабочих точек ионов, хорошо совпадают, что подтверждает достоверность выбранной модели столкновений.

При приближении к границе зоны стабильности эллипсы захвата становятся очень узкими, что приводит к возрастанию коэффициентов K и K1 и увеличению Z_m в выражениях (18) и (19). В некоторой точке, которую можно назвать критической, выполняется условие $\delta K = 1$, что и приводит к неограниченному возрастанию амплитуды колебаний ионов. Так как δ равно отношению массы молекулы буферного газа к массе иона, то при увеличении массы нейтрали это явление будет проявляться на большем расстоянии от границы зоны стабильности.

Выводы

1. В глубине диаграммы стабильности, при $\delta K << 1$, амплитуда предельного сжатия ионов не зависит от соотношения масс ионов и молекул буферного газа, а определяется отношением энергии теплового движения kT и потенциальной энергии иона в электрическом поле eU.

2. Наибольшее сжатие ионного облака происходит в глубине стабильной области диаграммы стабильности при малых значениях параметров K и K_1.

3. При использовании других газов вместо гелия в качестве буферного необходимо учитывать нарастание процессов, связанных с возможным выбросом ионов из эллипса захвата вследствие увеличения параметра δ.

Библиографический список

1. *Lawson G., Todd J.E.J., Bonner R.F.* Theoretical and experimental studies with the quadruopole ion storage trap (‘QUISTOR’) //Dyn. Mass Spectrom., 1975, 4: 39.

2. *Мак-Лахлан Н.В.* Теория и приложения функций Матье. - М: ИЛ, 1953. - 327 с.

3. *Paul W., Reinhard H.P., von Zan U.* Das Elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner// Zeitschrift für Physik, 1958, Bd. 125, s. 143-182.