

*На правах рукописи*



**ЖУРАВЛЕВ Владимир Владимирович**

**МАСС-АНАЛИЗАТОРЫ ИОНОВ С ПЛАНАРНЫМИ  
ДИСКРЕТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ  
ЕМКОСТНЫМИ ДЕЛИТЕЛЯМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО  
НАПРЯЖЕНИЯ**

Специальность 01.04.01 –

«Приборы и методы экспериментальной физики»

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

Рязань – 2014

Работа выполнена на кафедре «Промышленная электроника» в ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»

Научный руководитель: Мамонтов Евгений Васильевич,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры  
«Промышленная электроника» ФГБОУ  
ВПО «Рязанский государственный  
радиотехнический университет», г. Рязань

Официальные оппоненты: Коненков Николай Витальевич,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры общей и  
теоретической физики и методики  
преподавания физики ФГБОУ ВПО  
«Рязанский государственный университет  
имени С.А. Есенина», г. Рязань

Сысоев Алексей Александрович,  
кандидат физико-математических наук,  
профессор, доцент кафедры молекулярной  
физики ФГАОУ ВПО «Национальный  
исследовательский ядерный университет  
«МИФИ», г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт аналитического  
приборостроения российской академии  
наук, г. Санкт-Петербург

Защита состоится «24» декабря 2014 г. в зале ученого совета, аудитория 235, в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.211.03 в ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет» по адресу: 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, д. 59/1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.211.03  
доктор физико-математических наук,  
профессор

 М.В. Чиркин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Масс-спектрометрические методы являются основным инструментом анализа вещества на молекулярном и атомарном уровнях. Масс-спектрометрические приборы постоянно совершенствуются, улучшаются их аналитические и коммерческие характеристики. В масс-спектрометрии широко используются приборы, использующие уникальные свойства колебаний заряженных частиц в квадрупольных ВЧ полях. Инновационное развитие масс-спектрометрии требует разработки новых, более совершенных методов удержания, транспортировки и масс-сепарации заряженных частиц в таких полях. Поэтому создание ионно-оптических систем для образования суперпозиций квадрупольных ВЧ и однородных статических на основе планарных дискретных электродов изготовленных по технологии распределенных резисторно-емкостных делителей напряжения и их экспериментальное исследование, является актуальной задачей.

**Цель работы и задача исследования.** Целью работы явилась разработка методов образования суперпозиций электрических полей с вариацией пространственно-временных распределений потенциалов на основе технологии планарных дискретных электродов с распределенными емкостными делителями ВЧ напряжения и создания на их основе масс-анализаторов:

- с времяпролетным разделением ионов в линейных электрических полях;
- с преобразованием Фурье наведенных токов в ионных ловушках с суперпозицией линейных ВЧ и однородных статических электрических полей.

Цель работы достигается решением следующих задач:

- разработкой технологии планарных дискретных электродов с распределенными емкостными делителями напряжения;
- исследованием траекторий движения заряженных частиц в суперпозиции линейных ВЧ и однородных статических электрических полей;
- разработкой радиочастотной ловушки с монополярными колебаниями ионов;
- разработки масс-анализатора ионов с преобразованием Фурье на основе монополярной ионной ловушки.

**Научная новизна результатов работы.** В работе получены новые научные результаты:

- аналитическими и численными методами обоснована возможность образования суперпозиций полей с вариацией пространственно-временных распределений потенциалов ИОС с планарными дискретными электродами;
- с использованием концепции псевдопотенциала разработана теория секулярных колебаний ионов в суперпозиции линейных ВЧ и однородных статических электрических полей;

- получены аналитические соотношения для наведенных токов в радиочастотной ионной ловушке с суперпозицией линейных ВЧ и однородных статических электрических полей;
- для радиочастотных времяпролетных масс-анализаторов ионов и масс-спектрометров с преобразованием Фурье разработана технология образования электрических полей планарными дискретными электродами с распределенными емкостными делителями напряжения.

**Достоверность научных результатов.** Достоверность научных результатов подтверждается:

- совпадением результатов аналитических расчетов, результатов численного моделирования и результатов экспериментов;
- согласием полученных результатов с общими положениями теории колебаний заряженных частиц в линейных ВЧ электрических полях;
- оценкой точности аналитических расчетов и результатов численного моделирования.

**Практическая значимость:**

- разработана технология образования двумерных ВЧ электрических полей планарными дискретными электродами с распределенными емкостными делителями напряжения;
- получены аналитические выражения для описания секулярных колебаний ионов в суперпозиции линейных ВЧ и однородных статических полей;
- разработана радиочастотная ионная ловушка с монополярными колебаниями ионов по одной координате для масс-спектрометров с преобразованием Фурье;
- разработан, изготовлен и исследован экспериментальный радиочастотный времяпролетный масс-анализатор ионов с планарными дискретными электродами, выполненными по технологии распределенных делителей напряжения.

**Реализация результатов работы:**

Результаты диссертационной работы использованы при выполнении следующих научно-исследовательских работ:

- при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программам СТАРТ и У.М.Н.И.К., выполняемых в малых инновационных предприятиях;
- при поддержке грантов РФФИ «Разработка теории и методов масс-разделения ионов по времени пролета в линейных высокочастотных полях для высокоскоростных приборов микроанализа состава и структуры вещества» (№ 10-02-97500);
- при поддержке грантов РФФИ «Разработка теоретических и экспериментальных основ проектирования радиочастотных

времяпролетных приборов микроанализа вещества с лазерной ионизацией твердой фазы» (№ 12-02-97509);

- государственное задание «Разработка физических основ диагностических методов исследования и обработки информации для масс-спектрометрии, нанотехнологии и лазерной гироскопии» (НИР №10-14Г).

### **Научные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Конструкция планарных дискретных электродов с распределенной системой параллельных резисторно-емкостных делителей напряжения обеспечивает получение суперпозиции двумерных электрических полей с вариацией пространственно-временных распределений потенциала с относительной погрешностью  $\delta_\varphi < 10^{-3}$  в рабочих областях  $|x| < x_a - \Delta y$ ,  $|y| < y_a - x_a - \Delta y$ , где  $\Delta y$  – дискретность электродов, при различных соотношениях размеров электродов  $x_a$ ,  $y_a$ .
2. Модель движения заряженных частиц в поле псевдопотенциала применима для описания колебаний ионов в суперпозиции квадрупольного ВЧ и статических полей. Суперпозиция квадрупольного ВЧ и однородного статического полей смещает центр колебаний ионов в направлении напряженности статического поля на величину, пропорциональную напряженности поля и массе ионов.
3. В высокочастотных полях с двумерным распределением потенциала амплитуды высших гармоник наведенного ионного тока по осям X и Y пропорциональны амплитудам секулярных гармоник по осям Y и X. При детектировании наведенных токов в «Монотрап» для увеличения отношения сигнал/помеха целесообразно наряду с секулярными выделять высшие гармоники, относительная амплитуда которых при увеличении параметра Матье  $q$  возрастает.

### **Апробация работы:**

Результаты работы докладывались на международной конференции «19th International Mass Spectrometry Conference», Kyoto, Japan, 2012; в рамках V-ой Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», VI съезд ВМСО, Москва, 2013; на европейском семинаре «13th European Meeting on Environmental Chemistry», Moscow, 2012; на конференции «European science and technology: Materials of the IV International research and practice conference.», Germany, Munich, 2013; на международной конференции «20th International Mass Spectrometry Conference», Geneva, Switzerland, 2014.

### **Публикации:**

По материалам диссертационной работы было опубликовано 10 печатных работ, из них 5 работ в изданиях, определенных ВАК Минобрнауки РФ, 5 работ – в материалах научно-технических конференций.

### Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, содержит 152 страницы основного текста, иллюстрированные 70 рисунками, библиографического списка и приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* сформулирована цель работы, обоснована её актуальность и приведены научные положения, выносимые на защиту.

*В первой главе* проведен краткий обзор научной литературы по современному состоянию динамической масс-спектрометрии и сформулированы задачи решаемые в диссертации. По результатам анализа достижений и проблем квадрупольной, времяпролетной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с преобразованием Фурье сделан вывод о целесообразности использования для их инновационного развития ионно-оптических систем (ИОС) с суперпозицией полей с вариацией пространственно-временных распределений потенциалов. Практическая реализация требует разработки эффективной технологии создания планарных электродов с дискретными распределениями высокочастотных (ВЧ) и статических потенциалов. Решение этой задачи является основой разработки радиочастотных ионных ловушек с суперпозицией линейных ВЧ и однородных статических электрических полей для масс-анализаторов высокого разрешения с преобразованием Фурье. Для подтверждения практической ценности новых методов образования суперпозиций электрических полей для разработки и коммерциализации аналитических приборов необходимо экспериментальное исследование.

*Вторая глава* посвящена исследованию движения заряженных частиц в суперпозиции линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей. Возможность образования полей с композицией нескольких пространственно-временных распределений потенциала планарными дискретными электродами способствует ионно-оптических систем для транспортировки, энерго- и масс-анализа заряженных частиц.

Решение задачи траекторного анализа движения ионов в квадрупольных ВЧ полях при наложении на них однородных по одной или двум координатам статических полей осуществляется на основе концепции псевдопотенциала. Поле с распределением ВЧ потенциала вида:

$$\varphi(x, y, t) = \frac{2V \cdot \cos(\omega t + \varphi_0)}{r_0^2} xy, \quad (1)$$

представляется в суперпозиции полей распределением статического псевдопотенциала:

$$\varphi_p(x, y) = \frac{U_p}{r_0^2} (x^2 + y^2), \quad (2)$$

где  $r_0 = \sqrt{2x_a y_a}$ ;  $x_a, y_a$  - размеры ИОС по осям  $X$  и  $Y$ ;  $U_p = eV^2 / r_0^2 \omega^2 m$ ,  $e, m$  - заряд и масса иона;  $V, \omega$  - амплитуда и частота ВЧ напряжения. В этом случае решение системы дифференциальных уравнений движения ионов:

$$\begin{cases} \frac{d^2 x}{dt^2} + 2q[\cos(\omega t + \varphi_0)]y + g_x = 0, \\ \frac{d^2 y}{dt^2} + 2q[\cos(\omega t + \varphi_0)]x + g_y = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где  $q = 2eV / r_0^2 \omega^2 m$ ,  $g_x = eU_0 / mx_a$ ,  $g_y = eU_0 / my_a$  для секулярных колебаний сводится к решению дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} - \Omega^2 x + g_x = 0, \quad \frac{d^2 y}{dt^2} - \Omega^2 y + g_y = 0. \quad (4)$$

где  $\Omega = 2eU_p / r_0^2 m$ . Решениями уравнений (4) являются гармонические функции:

$$x(t) = (x_0 - x_c) \cos(\Omega t) + \frac{v_{0x}}{\Omega} \sin(\Omega t) + x_c, \quad y(t) = (y_0 - y_c) \cos(\Omega t) + \frac{v_{0y}}{\Omega} \sin(\Omega t) + y_c, \quad (5)$$

где  $x_c = g_x / \Omega^2$ ,  $y_c = g_y / \Omega^2$ . Выражения (5) показывают, что изменениями параметра статического поля  $U_0$  можно изменять положения и амплитуды секулярных колебаний ионов на плоскости  $XOY$  без изменения их частоты  $\Omega$ . Траектории ионов, построенные с использованием формул (5) и по результатам численного решения уравнений (3), показаны на рисунке 1.

На основе свойств траекторий движения ионов в суперпозиции квадрупольных ВЧ и однородных статических электрических полей

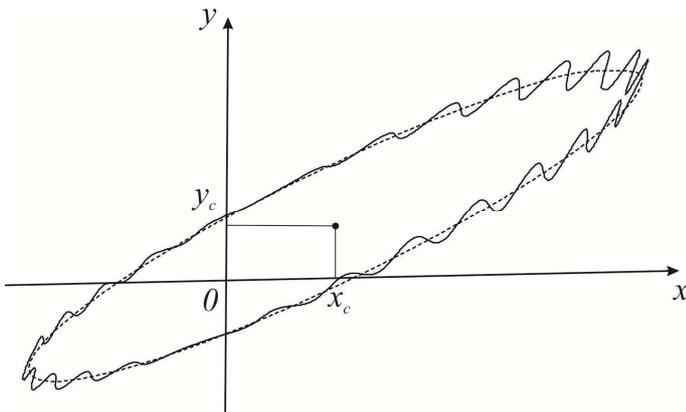


Рисунок 1 – Траектория движения ионов в суперпозиции квадрупольного ВЧ и однородного статического электрических полей с параметрами  $q=0.1$ ,  $g_x > 0$ ,  $g_y > 0$ , пунктирная – секулярная составляющая, расчет по формулам (3), сплошная – численное моделирование

разработана радиочастотная ловушка с монополярными колебаниями ионов по одной координате – «Монотрап». Режим монополярных по оси  $X$  колебаний ионов реализуется при условии:

$$\frac{U_{0x}}{x_a} > \frac{U_p}{2r_0^2} \left( x_0 + \frac{v_{0x}^2}{x_0 \Omega^2} \right), \quad \frac{U_{0y}}{x_a} = 0. \quad (6)$$

Из (5) для смещения траекторий ионов получаем:

$$x_c = \frac{r_0^4 \omega^2 U_0}{2x_a eV^2} m \quad (7)$$

Согласно (7) смещение траекторий пропорционально напряженности статического поля  $E_x = U_0 / x_a$  и массе ионов  $m$ . Траектории ионов различных масс приведены на рисунке 2.

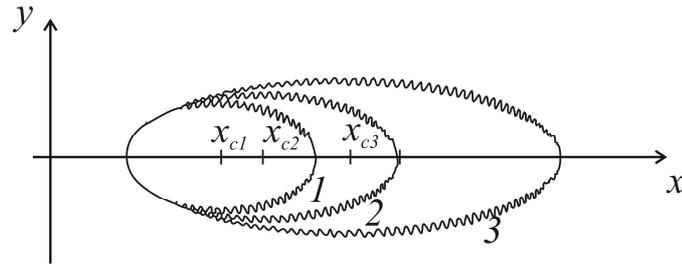


Рисунок 2 – Траектории движения в суперпозиции квадрупольных ВЧ и однородного статического электрических полей ионов с массами 1, 2, 3 -

$$m_1 < m_2 < m_3$$

Анализ траекторий показал, что ИОС с суперпозицией ВЧ и статических электрических полей могут использоваться в качестве масс-анализаторов с пространственным разделением ионов и детекторов наведенных токов в масс-спектрометрах с преобразованием Фурье. В известных масс-спектрометрах для пространственного разделения ионов используют статические магнитные и электрические поля. При высоком разрешении  $10^4 \div 10^5$  они имеют ограниченный диапазон масс, малую скорость развертки, большие габариты и высокую стоимость. Анализ траекторий (5) показывает, что пространственное разделение возможно в суперпозиции ВЧ и статических электрических полей. При движении ионов с малыми начальными скоростями  $v_{0x} \approx 0$  из начала координат уравнения (5) принимают вид:

$$x = x_c [1 + \cos(\omega t + \varphi_x)], \quad y = (v_{0y} / \Omega) \cdot \cos(\Omega t). \quad (8)$$

За время  $t_0 = \pi / \Omega$  ионы по оси  $X$  совершают возвратные колебания от начальной координаты  $x_0 = 0$  до конечной  $x(t_0) = x_c (1 + \cos(\varphi_x))$ . При малых углах влета ионов  $\varphi_x = 0$  и  $x(t_0) \cong 2x_c$  справедливо  $x_c \sim m$  и вдоль оси  $X$  происходит пространственное линейное разделение ионов по удельному заряду  $e/m$ . Траектории ионов для этого случая показаны на рисунке 3.

Режим пространственного разделения реализуется в суперпозиции линейного ВЧ и однородного статического электрических полей в одном квадранте плоскости  $XOY$ . Такой масс-анализатор ионов характеризуется простой и технологичной конструкцией ИОС, линейной разверткой масс и может использоваться в МС с умеренным разрешением  $R < 10^3$  для рутинных анализов.

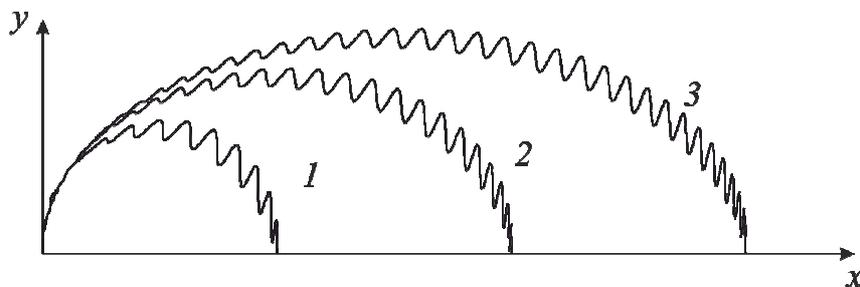


Рисунок 3 – Траектории движения ионов с начальными параметрами  $x_0 = y_0 = 0, v_{0x} = 0, v_{0y} > 0$  в суперпозиции квадрупольного ВЧ и однородного по оси  $X$  статического электрических полей с параметрами  $V = 1 \text{ кВ}, f = 1 \text{ МГц}, r_0 = 60 \text{ мм}, x_a = 42 \text{ мм}, U_0 = 10 \text{ В}$ . 1, 2, 3 – массы ионов 100, 200, 300 а.е.м.

Радиочастотная ловушка с монополярными колебаниями ионов может использоваться как измерительная ячейка в масс-спектрометрах с преобразованием Фурье, так как в ней эффективно решаются проблемы подавления наводок от ВЧ поля и линейного преобразования гармонических колебаний заряженных частиц в наведенные токи. Схема ИОС измерительной ячейки для МС с преобразованием Фурье и спектр наведенных токов показаны на рисунке 4.

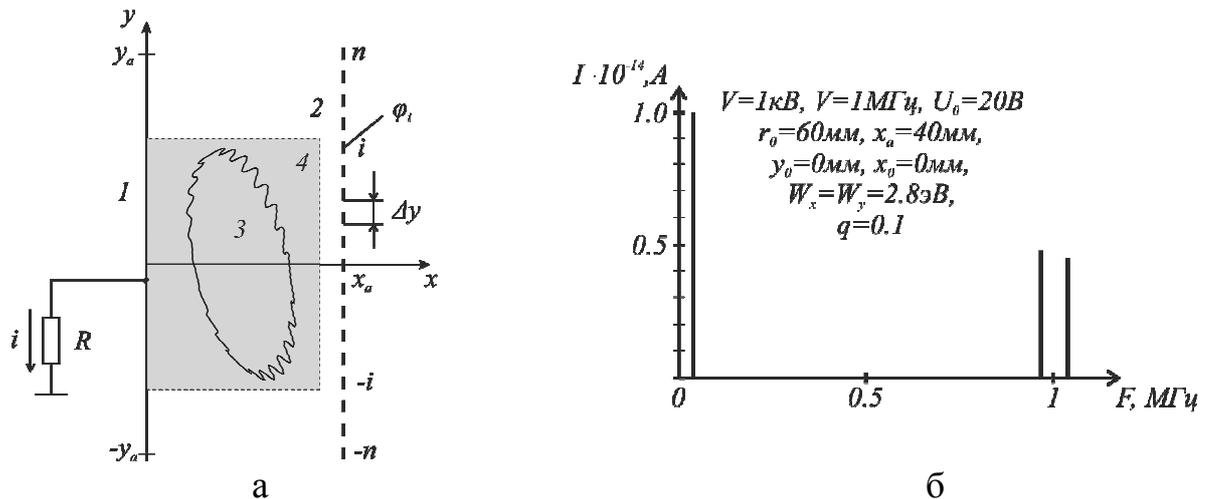


Рисунок 4 – а – схема ИОС измерительной ячейки с колебаниями ионов в суперпозиции квадрупольных ВЧ и однородных статических электрических полей для МС с преобразованием Фурье. 1, 2 – сплошной и дискретный электроды, 3 – траектория движения ионов, 4 – рабочее пространство, б – спектр наведенных токов

Аналитические расчеты и численное моделирование траекторий движения ионов и наведенных токов показали:

- спектры содержат три существенные для детектирования ионов составляющие с частотами  $\Omega$ ,  $\omega - \Omega$ ,  $\omega + \Omega$ ;
- амплитуды ВЧ составляющих имеют тенденцию к росту с увеличением параметра Матье  $q$ ;
- увеличение амплитуд секулярных составляющих колебаний ионов в одном направлении соответствует увеличению амплитуд ВЧ составляющих колебаний в другом направлении.

Режим периодических колебаний ионов с широким диапазоном масс в «Монотрап» создается устройством ввода. Схема ИОС «Монотрап» с внешним вводом ионов и временные диаграммы показаны на рисунке 5.

Ионы, образованные между детектирующим 2 и плоским дискретным электродом 3 под действием импульса  $U_y$  ускоряются в направлении оси  $X$  и через щель 4 поступают в рабочую область «Монотрап». Для перевода ионов с начальными параметрами  $x_0 = 0$ ,  $v_{0x} > 0$  в режим периодических колебаний напряжение на электроде 2 изменяется по экспоненциальному закону с постоянной времени  $\tau = v_{0x} x_c / (v_{0x}^2 - \Omega^2 x_c^2)$ . При численном моделировании

установлена минимальная граница параметра Матье (граница диапазона со стороны тяжелых масс)  $q_{\min} = 10/\tau\omega$ . В этом случае диапазон анализируемых масс составляет  $m_{\max}/m_{\min} = 5 \div 6$ .

Глава 3 посвящена разработке ИОС с планарными дискретными электродами для образования композиций полей с пространственно-временными вариациями распределений потенциала. Такая задача решается путем расширения функциональных возможностей ИОС, используемых в радиочастотных времяпролетных масс-анализаторах ионов (RF TOF MS), и разработки технологии планарных дискретных электродов с распределенными емкостными делителями ВЧ напряжения.

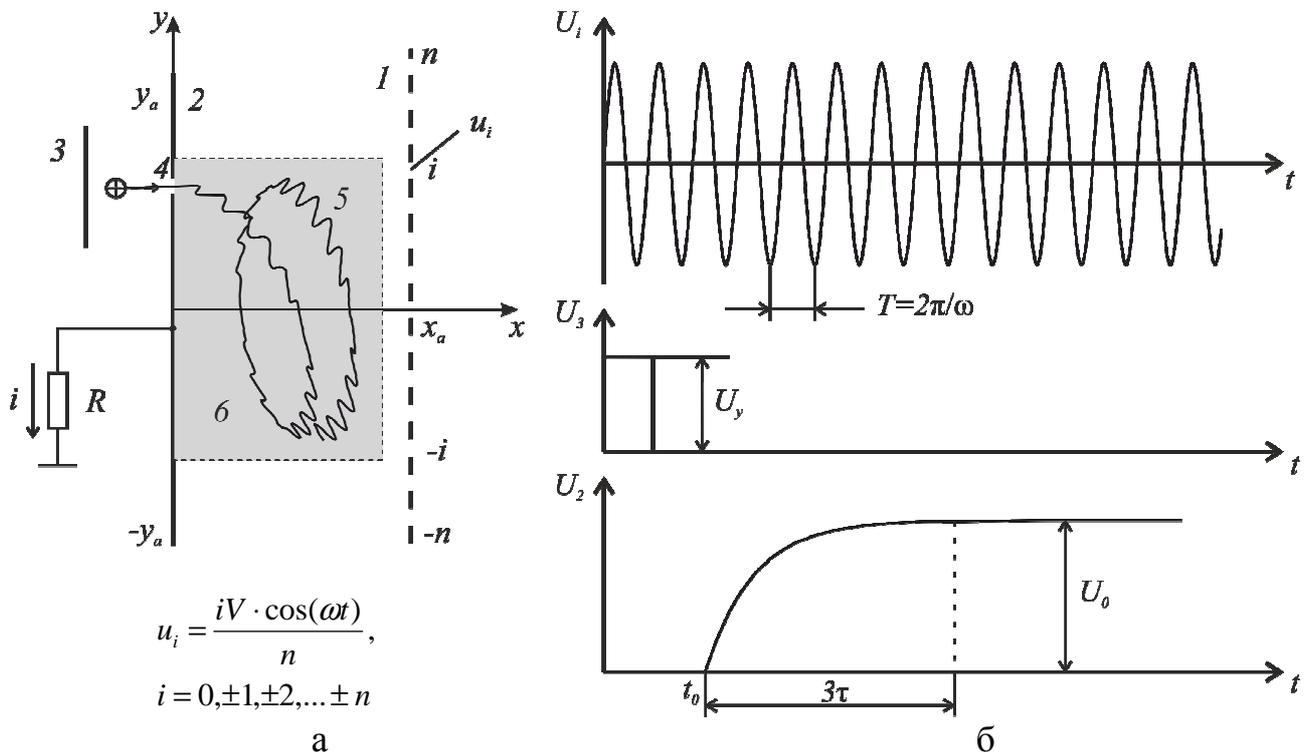


Рисунок 5 – а – Схема ИОС «Монотрап» с внешним вводом ионов, 4 – щель для ввода ионов, 5 – траектории ионов, 6 – рабочая область ИОС; б – временные диаграммы на 1,2,3 – дискретном, детектирующем, ускоряющем электродах

На основе принципа отвердения с использованием функции Грина показано, что суперпозиции ВЧ и статических 2-х и 3-хмерных полей с различающимися пространственными распределениями потенциалов можно образовать ИОС с планарными дискретными по одной или двум координатам. Для практической реализации таких систем предложена технология, предполагающая интегрирование пространственно-распределенной системы резисторно-емкостных делителей напряжения в планарные электроды. Дискретные электроды выполняются на диэлектрических подложках нанесением двухсторонних проводящих поверхностей, геометрия которых определяется требуемым распределением потенциалов на электродах.

В частном случае образования двумерных линейных ВЧ полей с распределением потенциала (1) проводящие поверхности дискретных электродов реализуются в виде: а – полеобразующие из множества равномерно с шагом  $\Delta y$  распределенных вдоль оси  $Y$  параллельных оси  $Z$  полосок с промежутками шириной  $h_1 \ll \Delta y$ ; б – обратные стороны в форме разделенных промежутком  $h_2$  треугольников (рисунок 6). Между проводящими поверхностями двух сторон планарных электродов образуются параллельные системы емкостных делителей ВЧ напряжения (рисунок 7).

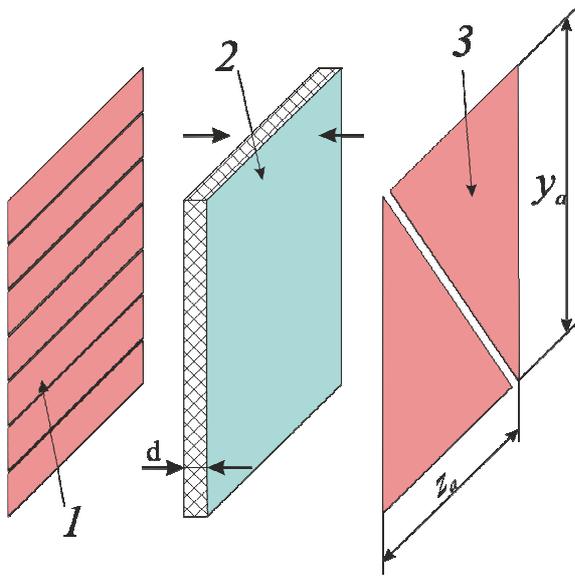


Рисунок 6 – Технология планарных дискретных электродов с распределенными емкостными делителями напряжения. 1,3 – металлизированные покрытия, 2 – диэлектрическая подложка

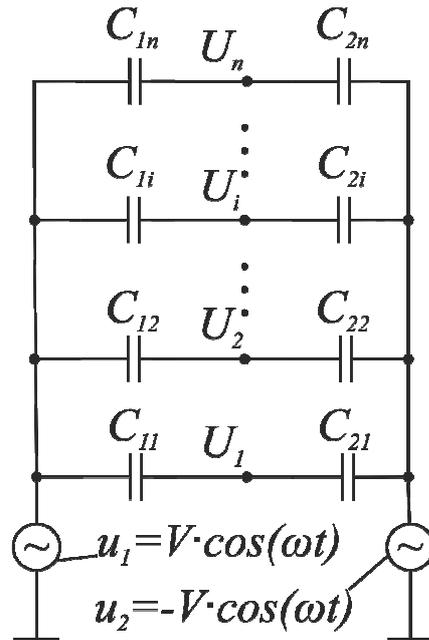


Рисунок 7 – эквивалентная схема планарного дискретного электрода с распределенными емкостными делителями ВЧ напряжения

Коэффициенты передачи  $i$ -го делителя ВЧ напряжения определяется соотношением емкостей  $C_{1i}$ ,  $C_{2i}$  между  $i$ -ой полоской и треугольными поверхностями электродов:

$$u_i = \left[ \frac{C_{2i}}{C_{1i} + C_{2i}} - \frac{1}{2} \right] (u_1 - u_2) \quad (9)$$

Так как  $C_{1i} + C_{2i} = C_0$  величина постоянная и  $C_{2i} / (C_{1i} + C_{2i}) \cong \Delta y / y_a$ , потенциал полосок является дискретно-линейной функцией его номера  $u_i = (i/n - 0.5)(u_1 - u_2)$ .

Постоянные потенциалы на металлизированных полосках дискретных электродов устанавливаются с помощью высокоомных резисторных делителей. Сопротивления делителей выбираются из условия  $R \gg 1/\omega C_0$ .

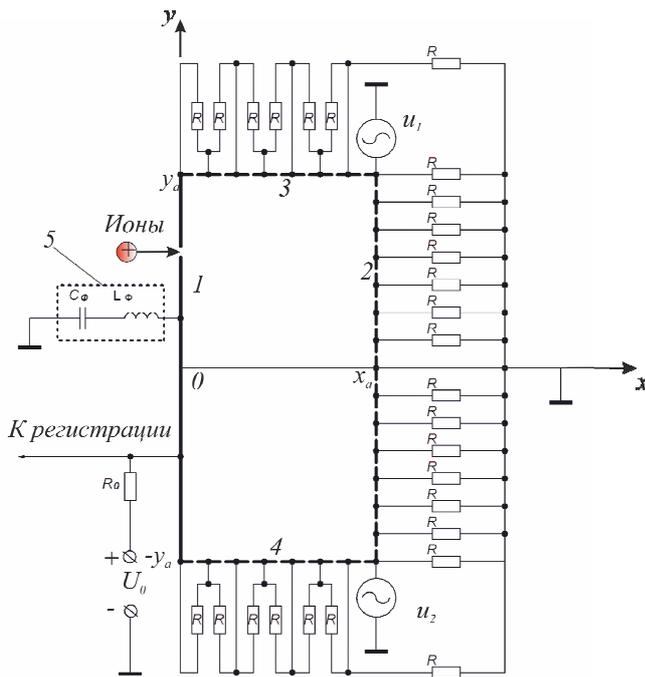


Рисунок 8 – Схема замкнутой ИОС с суперпозицией квадрупольного ВЧ и однородного статического электрических полей, 1 – сплошной, 2, 3, 4 – дискретные электроды, 5 – режекторный фильтр

по оси  $Z$  в пределах потенциальной ямы частоты колебаний по оси  $X$   $\Omega_x$ ,  $\omega - \Omega_x$ ,  $\omega + \Omega_x$  остаются постоянными.

Глава 4 посвящена разработке и исследованию экспериментального радиочастотного времяпролетного масс-анализатора ионов (RF TOF MS) с ИОС, выполненной по технологии планарных дискретных электродов с распределенными резисторно-емкостными делителями напряжения. Создание коммерческих радиочастотных времяпролетных масс-спектрометров зависит от успешного решения проблемы образования двумерных линейных высокочастотных электрических полей в протяженных по одной координате рабочих областях. Рассматриваемая в главе 3 технология планарных дискретных электродов решает эту проблему.

Для создания экспериментального RF TOF MS в лаборатории аналитического приборостроения Рязанского государственного радиотехнического университета были разработаны и на предприятии ООО «Микроэлектронная фирма – ОНИКС», г. Ярославль изготовлены образцы планарных дискретных электродов с размерами  $100 \times 100 \times 0.6$  мм (рисунок 9). В качестве диэлектрических подложек использовалась керамика  $Al_2O_3$ , обработанная с точностью 10 мкм.

С использованием технологии распределенных емкостных делителей ВЧ напряжения разработана ИОС ионной ловушки «Монотрап» для МС с преобразованием Фурье (рисунок 8).

По результатам численного моделирования ИОС с параметрами  $x_a = 20$  мм,  $y_a = 20$  мм,  $\Delta y = 2$  мм погрешности распределений потенциалов ВЧ и статических полей в рабочей области  $0 \leq x \leq x_a - \Delta y$ ,  $|y| < y_a - \Delta y$  не превысила  $\delta_\varphi \leq 10^{-3}$ .

Для удержания ионов в ловушке по оси  $Z$  детектирующий электрод «Монотрап» секционируется и на две крайние секции подается запирающий потенциал  $U_s$ . При этом в середине ловушки образуется потенциальная яма, которая удерживает ионы по оси  $Z$ . Результаты моделирования показали, что при колебании ионов

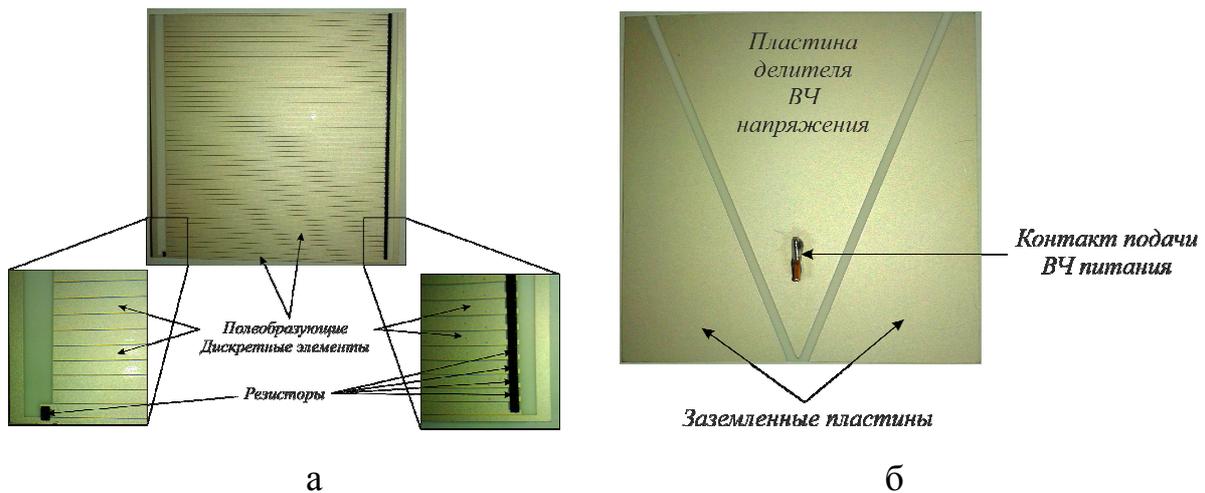


Рисунок 9 – Экспериментальный планарный дискретный электрод, а – вид со стороны полеобразующих элементов, б – вид со стороны делителя ВЧ напряжения

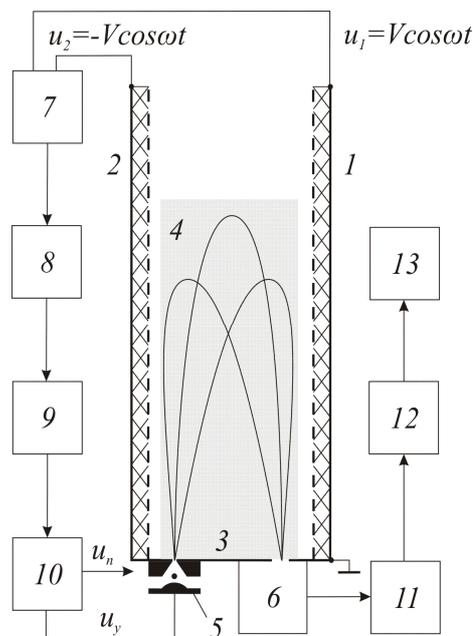
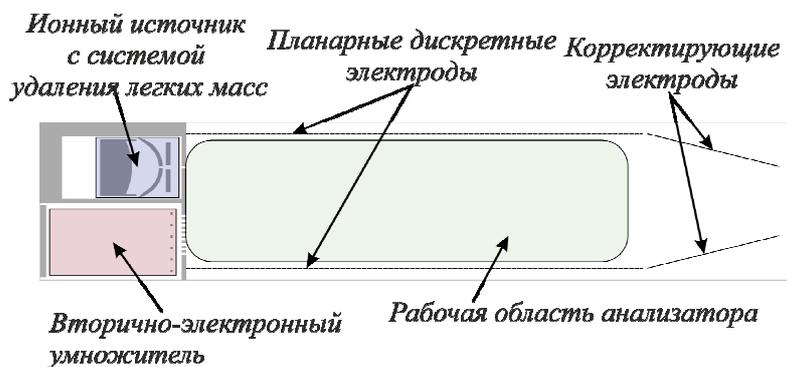


Рисунок 10 – Структурная схема экспериментального RF TOF MS: 1, 2 – планарные дискретные электроды, 3 – основание ИОС, 4 – рабочая область анализатора, 5 – источник ионов, 6 – вторично-электронный умножитель, 7 – генератор ВЧ, 8 – задающий генератор, 9 – устройство управления, 10 – генератор импульсов, 11 – усилитель, 12 – осциллограф, 13 – ПЭВМ

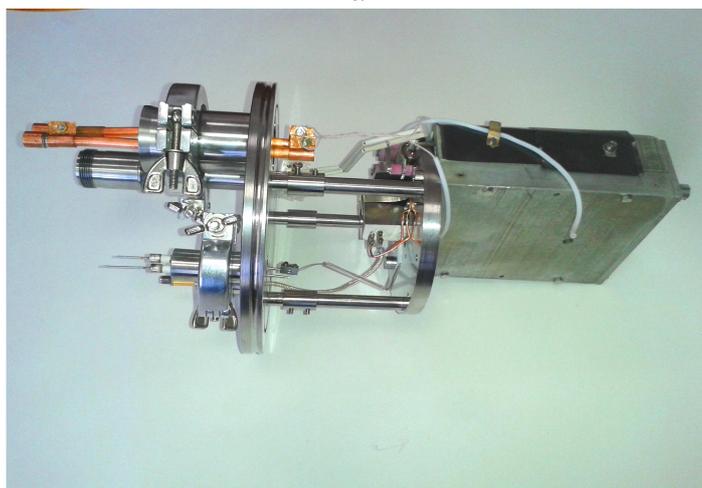
Структурная схема экспериментального RF TOF MS с планарными дискретными электродами представлена на рисунке 10. Для параметров  $x_a = 15 \text{ мм}$ ,  $y_a = 100 \text{ мм}$ ,  $r_0 = 5.48 \text{ мм}$ ,  $V = 1.5 \text{ кВ}$ ,  $f = 500 \text{ кГц}$  зависимости времени дрейфа и максимальной энергии ввода от массы ионов определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} t_A [\text{мкс}] &= 0.142 \cdot M [\text{a.e.m}], \\ W_b [\text{эВ}] &= 2475 / M [\text{a.e.m}]. \end{aligned} \quad (10)$$

В источнике с электронным ударом для ускорения ионов использовалась ИОС из двух гиперболических электродов с параметрами  $r_{01} = 11.5\text{мм}$ ,  $r_{02} = 5\text{мм}$ . Такая ИОС обеспечивала временную фокусировку в плоскости  $y = 0$  RF TOF анализатора ионов по начальным координатам. Для уменьшения длительности пакетов  $\Delta t_{II}$  на входе анализатора начальные координаты  $y_{0II}$  ионов в источнике должны быть минимальными. В экспериментальном приборе начальные координаты  $y_{0II} = 10\text{мм}$  ограничивались конструкцией ионного источника. При этом для ионов с массой  $M = 100\text{ а.е.м}$  длительность пакетов составила  $\Delta t_{II} = 20\text{нс}$ . Для удаления ионов легких масс в источнике использовался ионный затвор. Для регистрации ионов использовался вторично-электронный умножитель (ВЭУ) MS AF8821, предназначенный для работы с времяпролетными масс-анализаторами. Точность изготовления и сборки ИОС RF TOF MS в лабораторных условиях составила 20 мкм. Схема компоновки ИОС и анализатор в сборке приведены на рисунке 11.



а



б

Рисунок 11 – а – Схема ИОС экспериментального RF TOF MS, б – фотография RF TOF масс-анализатора, установленного на фланец вакуумной камеры

Питание электродной системы экспериментального RF TOF MS осуществлялось от разработанного в лаборатории генератора, формирующего два симметричных ВЧ напряжения с регулируемой амплитудой  $V = 100 \div 2000\text{В}$

и переключаемыми частотами  $f = 500\text{кГц}$  и  $f = 1000\text{кГц}$ . Для работы ионного источника в блоке управления синхронно с ВЧ напряжением вырабатывались импульсы ионизации, ускорения и отклонения. Регистрация спектров осуществлялась с помощью широкополосного цифрового запоминающего осциллографа TDS2022B, позволяющего накапливать информацию с усреднением  $n = 4, 16, 64, 128$  спектров. Длительность импульсов при регистрации отдельных ионов составила  $t_{II} = 25\text{нс}$ . Результаты экспериментов в виде масс-спектров показаны на рисунке 12.

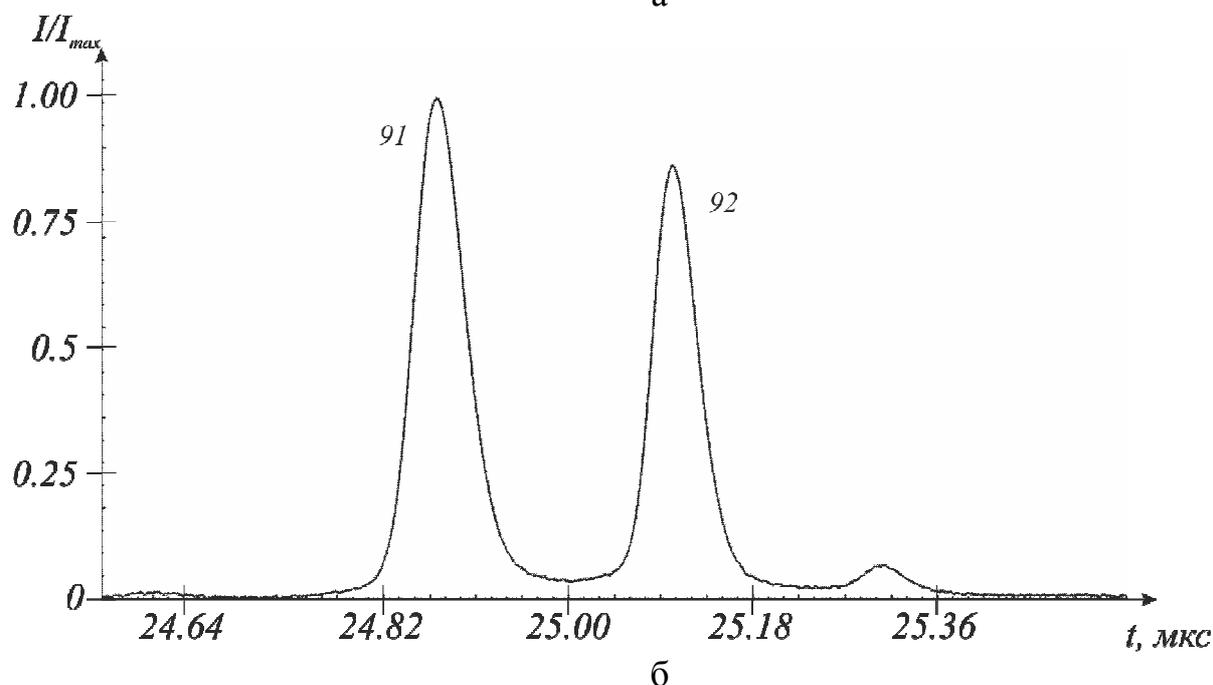
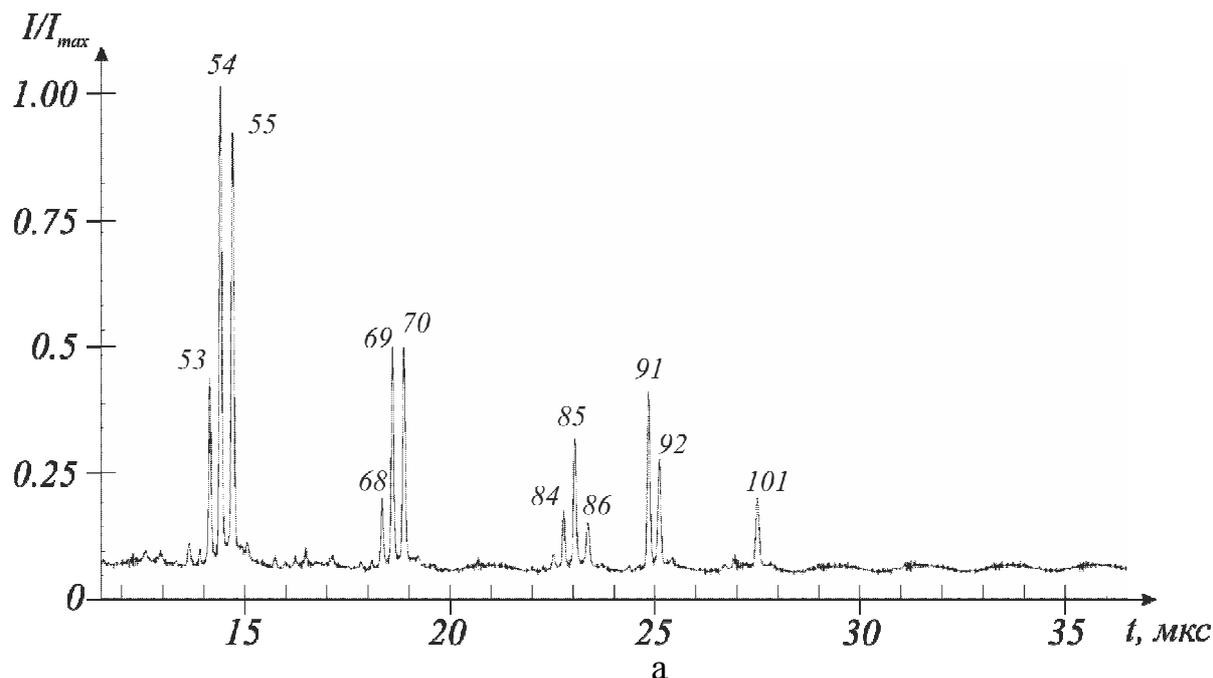


Рисунок 12 – Масс-спектры полученные на экспериментальном радиочастотном времяпролетном масс-спектрометре, а, б – обзорный спектр остаточного газа и массовые пики толуола ( $C_7H_7$  и  $C_7H_8$ )

Масс-спектры, полученные с помощью экспериментального RF TOF MS имеют следующие параметры:

- относительная разрешающая способность для  $M = 91$  а.е.м составила  $R = M / \Delta M = 450$ ;
- отношение сигнал/помеха при давлении  $P = 3 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст и единичном цикле масс-анализа не хуже 50;
- скорость развертки при  $V = 1$  кВ,  $f = 475$  кГц в диапазоне масс  $M = 100 \div 1000$  а.е.м. составляет 200 мкс/декада;
- диапазон энергий анализируемых ионов при  $V = 1$  кВ,  $f = 475$  кГц,  $M = 100 \div 1000$  а.е.м., составляет  $W_{0,y} = 12 \div 120$  эВ.

Анализ экспериментальных спектров показал, что:

- развертка радиочастотного времяпролетного масс-анализатора близка к линейной. Отклонения от линейности, связанные с дрейфом ионов в источнике и ВЭУ, могут быть учтены при формировании шкалы масс;
- ширина массовых пиков в диапазоне масс  $M_{\max} / M_{\min} > 5$  изменяется незначительно, что определяет постоянство абсолютной разрешающей способности радиочастотного масс-анализатора ионов по массовому по массовому диапазону. Граница массового диапазона на  $m_{\max}$  определяется минимальной энергией ввода ионов, которая может устанавливаться ограничений диапазона со стороны тяжелых масс;
- некоторое расширение массовых пиков  $\Delta t_u$  с увеличением  $m$  объясняется влиянием тепловых начальных скоростей ионов в источнике. Уширение пакетов импульсов  $\Delta t_u = y_{0u} / W_{0,y}$  может быть уменьшено оптимизацией параметров источника и масс-анализатора;
- высокое отношение сигнал/помеха при регистрации единичных спектров и слабая зависимость амплитуд массовых пиков от числа циклов накопления, начиная с  $n > 4$  указывает на высокую, близкую к 1, трансмиссию ионов в радиочастотном времяпролетном масс-анализаторе, что согласуется с результатами компьютерного моделирования;
- перекрытие массовых поддиапазонов RF TOF MS определяется максимальными и минимальными энергиями ионов  $m_{\max} / m_{\min} = W_{0,y\max} / W_{0,y\min}$  и реально может составлять  $m_{\max} / m_{\min} < 5$ .

Полученные оценки аналитических эксплуатационных параметров RF TOF MS показали:

- эффективность образования двумерных линейных электрических полей с произвольным соотношением размеров рабочих областей ИОС с планарными дискретными электродами, выполненными по технологии распределенных емкостных делителей ВЧ напряжений;
- устойчивость ИОС с планарными дискретными электродами, выполненных на керамических пластин из материала  $Al_2O_3$ , к условиям

эксплуатации (изменениям температуры, давления, к образованию диэлектрических пленок);

- возможность масс-разделения по времени пролета немонотонноэнергетичных ионов в линейных радиочастотных электрических полях и создания коммерческого времяпролетного прибора нового типа с улучшенными аналитическими и эксплуатационными характеристиками;
- возможность разработки на основе технологии планарных дискретных электродов с распределенными емкостными делителями радиочастотных ионных ловушек для масс-спектрометров высокого разрешения с преобразования Фурье.

В приложениях представлены акты о практическом использовании результатов диссертационной работы, чертежи изготовленных образцов планарных дискретных электродов для экспериментального RF TOF MS.

В заключении приводятся основные результаты работы:

1. Показана возможность формирования суперпозиции полей с вариацией двух- или трехмерных пространственно-временных распределений потенциала при помощи ИОС с планарными электродами с одно или двухмерными дискретными распределениями потенциалов.
2. Установлено, что технология распределенных емкостных делителей напряжения позволяет создавать планарные электроды с точностью дискретных распределений потенциалов  $10^{-4}$ .
3. Для расчета траекторий движения ионов в суперпозиции линейных ВЧ и однородных статических полей применима концепция псевдопотенциала квадрупольного ВЧ поля.
4. Определено, что при наложении на двумерное ВЧ поле однородного статического электрического поля реализуются режимы монополярных по одной или двум координатам периодических колебаний ионов с секулярными частотами.
5. Разработана радиочастотная ионная ловушка «Монотрап», на детектирующем электроде которой происходит компенсация наводок от ВЧ электрического поля. Ввод ионов в ловушку осуществляется под действием экспоненциального напряжения на детектирующем электроде. В «Монотрап» с преобразованием Фурье для увеличения отношения сигнал/помеха при детектировании наведенных токов необходимо использовать составляющие с секулярными частотами  $\Omega$  и высшими частотами  $\omega - \Omega$ ,  $\omega + \Omega$ .
6. Проведены экспериментальные исследования радиочастотного времяпролетного масс-анализатора ионов с подтверждением возможности образования линейных ВЧ электрических полей с погрешностью не хуже  $\delta_\varphi = 10^{-3}$  ИОС с планарными дискретными электродами, выполненными по технологии распределенных емкостных делителей ВЧ напряжения.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. *Мамонтов Е.В.* Радиочастотные анализаторы для времяпролетного масс-разделения ионов / Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Дягилев А.А., Грачев Е.Ю., Журавлев В.В. // Вестник РГРТУ. - 2012. - №1 (39 ч.2.) С. 97 – 102.

2. *Мамонтов Е.В.* Ионно-оптические системы из плоских дискретных электродов с переменной плотностью эквипотенциальных элементов / Мамонтов Е.В., Грачев Е.Ю., Дягилев А.А., Журавлев В.В. // Вестник РГРТУ. №2. вып. 44, Рязань, – 2013. С.96 – 101.

3. *Мамонтов Е.В.* Колебания ионов в суперпозиции линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей / Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В., Журавлев В.В // ЖТФ. – 2014. - т.84, вып. 7.- С.110-115.

4. *Мамонтов Е. В.* Ионная ловушка с суперпозицией линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей / Мамонтов Е. В., Кирюшин Д. В., Журавлев В. В., Грачев Е. Ю. // Научное приборостроение. – 2014 - Том 24, № 1. - С. 128–133.

5. *Мамонтов Е.В.* Образование композиций пространственно-временных вариаций электрических полей дискретными электродами из множества резисторно-емкостных делителей напряжения / Мамонтов Е.В., Журавлев В.В., Двойнин В.Н. // Вестник РГРТУ - 2014. - №3(49) - С.84-89.

### Статьи, опубликованные в других изданиях, и материалы конференций:

6. *Dyagilev A.A.* Radio Frequency Mass Reflectrons with plane Discrete Electrodes / Dyagilev A.A., Mamontov E.V., Grachev E.Yu., Zhuravlev V.V.// 19th International Mass Spectrometry Conference. - Japan, Kyoto. - 2012.

7. *E.V. Mamontov* Radio-frequency time-of-flight mass-reflectron / E.V. Mamontov A.A. Dyagilev, E.Yu. Grachev, V.V. Zhuravlev, S.A. Glushakov // 13th European Meeting on Environmental Chemistry EMEC13. Desember 5-8, Moscow, 2012.

8. *Мамонтов Е.В.* Масс-спектрометр с преобразованием Фурье на основе ионно-оптической системы с дискретными электродами / Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В., Журавлев В.В. //VI съезд ВМСО. V Всероссийская конференция «Масс–спектрометрия и ее прикладные проблемы».- Октябрь, 08–11, Москва. - 2013.

9. *Mamontov E.V.* Ion-optical systems with planar discrete electrodes for time-of-flight separation mass of ions in radio-frequency linear electric fields / Mamontov E.V., Dyagilev A.A., Grachev E.Yu., Zhuravlev V.V. // European science and technology: Materials of the IV International research and practice conference. - Germany, Munich. - 2013.

10. *Mamontov E.V.* Planar discrete electrode systems for a creation DC and RF electric fields / Mamontov E.V., E.Y.Grachev, V.S.Gurov, V.N. Dvyinin, A.A. Dyagilev, V.V.Zhuravlev // 20th International Mass Spectrometry Conference. - Geneva, Switzerland, 2014.

Журавлев Владимир Владимирович

МАСС-АНАЛИЗАТОРЫ ИОНОВ С ПЛАНАРНЫМИ ДИСКРЕТНЫМИ  
ЭЛЕКТРОДАМИ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ЕМКОСТНЫМИ  
ДЕЛИТЕЛЯМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Подписано в печать 23.10.2014. Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,0

Тираж 100 экз.

Рязанский государственный радиотехнический университет.

390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.