



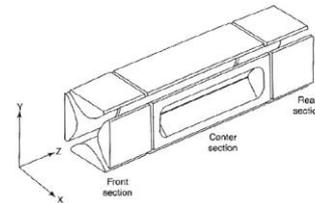
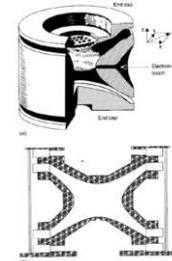
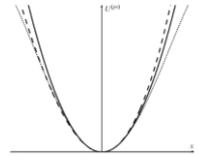
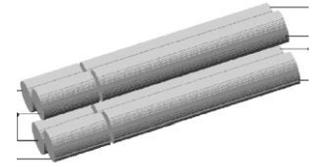
Масс-спектрометрические ионные ловушки

Алексей А. Сысоев

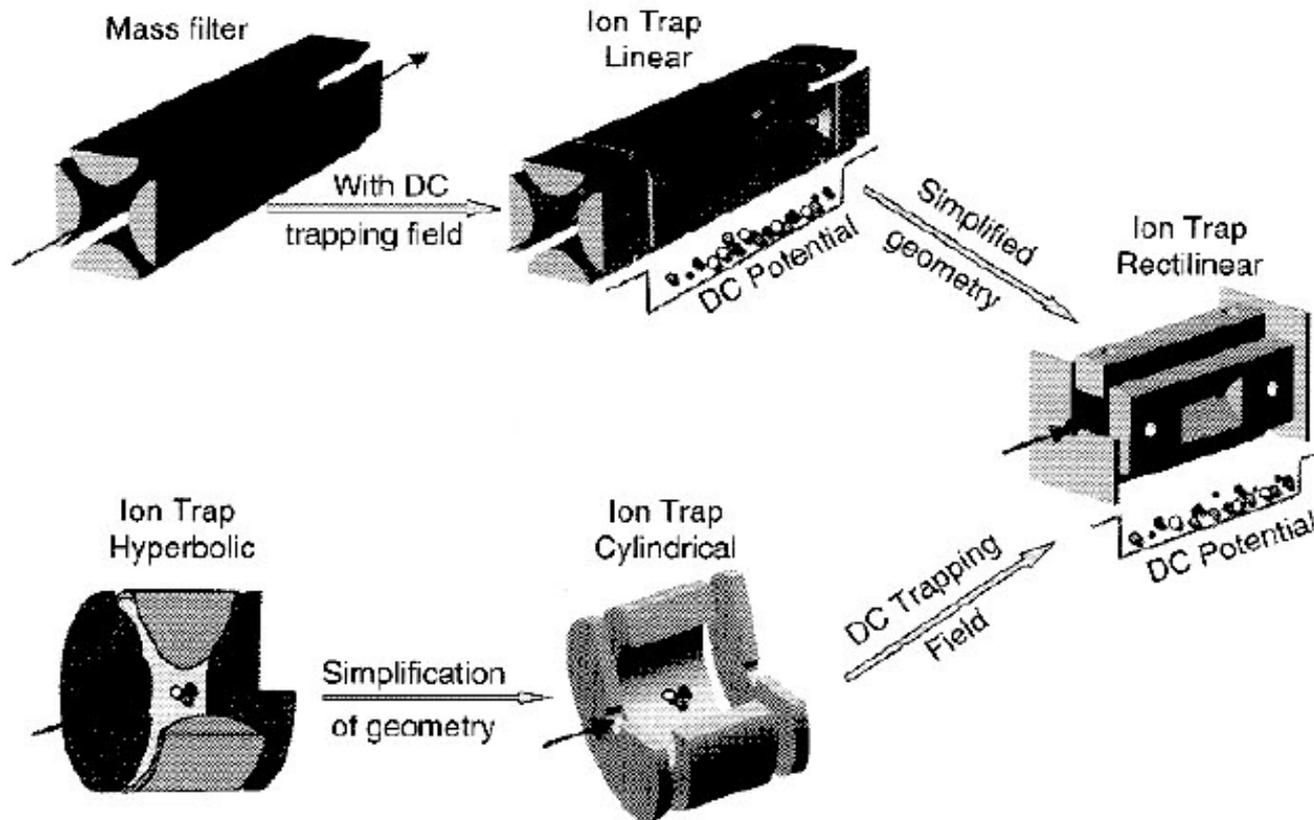
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Масс-спектрометрические ионные ловушки

- Принцип работы квадрупольного фильтра масс:
 - Псевдопотенциал радиочастотного поля;
 - Математическое описание движения ионов в радиочастотном квадрупольном поле;
 - Искажения и нелинейные эффекты;
 - Особые режимы работы квадрупольного фильтра масс
- Трехмерные квадрупольные ионные ловушки:
 - Ионная ловушка Пауля;
 - Цилиндрическая ионная ловушка;
 - Торoidalная ионная ловушка.
- Двумерные ионные ловушки:
 - Линейная ионная ловушка.



Масс-спектрометрические квадрупольные ионные ЛОВУШКИ



Псевдопотенциал неоднородного радиочастотного поля

В оптике заряженных частиц **радиочастотным полем** называют электрическое поле, изменяющееся с частотой сотни килогерц – несколько мегагерц по синусоидальному закону.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \varphi)$$

Можно показать, что за период радиочастотного поля частица ведет себя так, как будто на нее действует **усредненная сила**

$$\bar{F} = -\frac{Q^2}{4m\omega^2} \left(\frac{d\hat{E}^2}{dx} \right)_{x=0}$$

т.е. как будто она находится под воздействием **псевдопотенциала**

$$U^{(ps)}(\mathbf{r}) = \frac{Q\hat{E}^2(\mathbf{r})}{4m\omega^2}$$

Усредненное за период (секулярное) движение заряженной частицы удобно рассматривать как движение в поле псевдопотенциала

Псевдопотенциал неоднородного радиочастотного поля

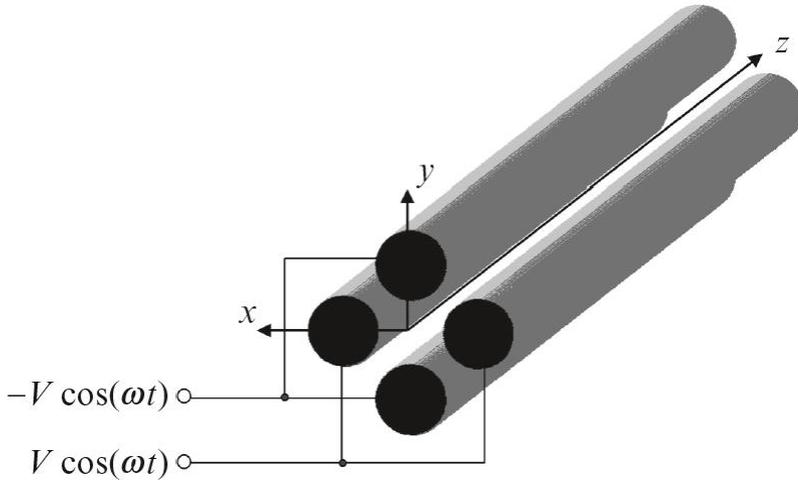
Псевдопотенциал всегда «создает силу» «выталкивающую» частицу из области более высокой амплитуды поля в область более низкой независимо от знака заряда частицы.

В отличие от электростатического потенциала псевдопотенциал может иметь минимум вне электрода: псевдопотенциалом можно удерживать заряженные частицы в ограниченной области трехмерного пространства, даже если кинетическая энергия частицы близка нулю.

- Псевдопотенциал зависит от отношения массы к заряду частицы, частоты поля, амплитуды напряженности поля.
- При низких частотах поля, низких отношениях массы к заряду, высокой амплитуды напряженности понятие псевдопотенциала теряет смысл.
- Пороговые значения могут быть выведены для конкретных случаев.

$$U^{(ps)}(\mathbf{r}) = \frac{Q\hat{E}^2(\mathbf{r})}{4m\omega^2}$$

Псевдопотенциал квадрупольного радиочастотного поля



Потенциал в сечении квадруполя

$$U(x, y, t) = V \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \cos(\omega t)$$

Псевдопотенциал симметричен относительно оси z и квадратично зависит от радиуса.

$$U_q^{(ps)}(r) = \frac{QV^2}{m\omega^2 r_0^2} \left(\frac{r^2}{r_0^2} \right)$$

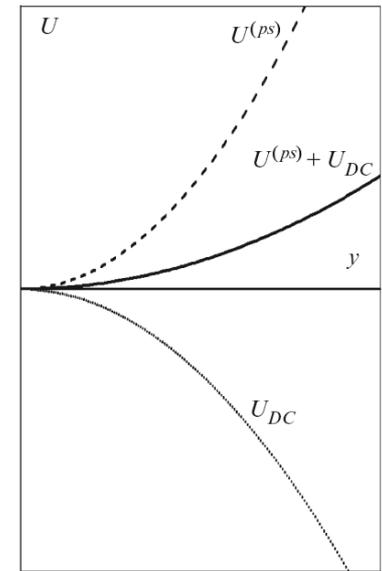
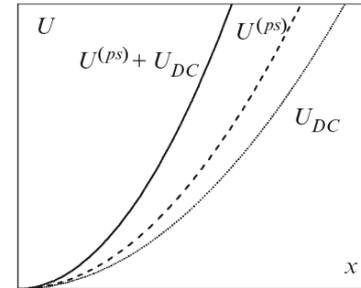
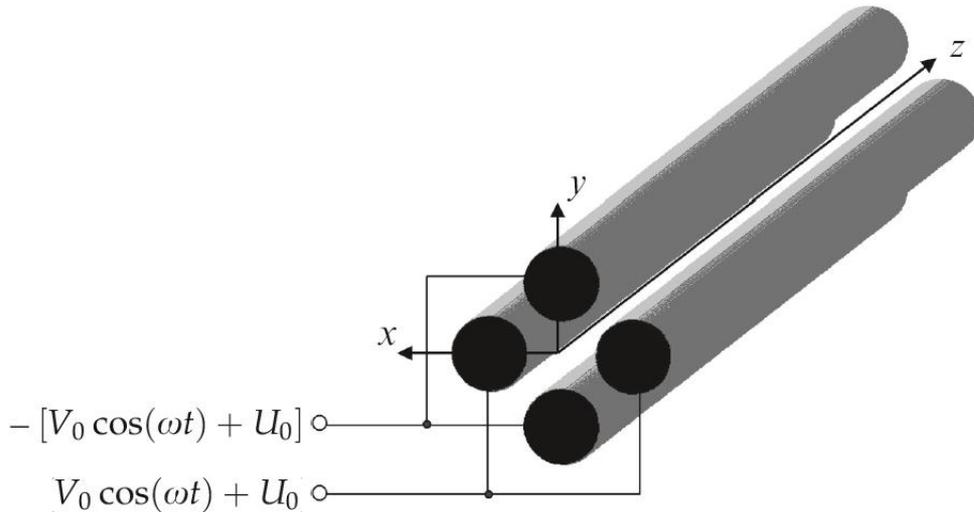
Частота секулярного движения $\Omega = \frac{\sqrt{2}QV}{m\omega r_0^2}$

При увеличении массы, уменьшается псевдопотенциал и увеличивается амплитуда колебаний, тяжелые массы теряются на стержнях.

При малых массах псевдопотенциал увеличивается, секулярная частота возрастает до значений соизмеримых с частотой поля, возникает нестабильность, вследствие передачи энергии полем в секулярное движение, неучтенной в модели псевдопотенциала.

$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{\sqrt{2}QV}{m\omega^2 r_0^2} \ll 1.$$

Принцип работы квадрупольного фильтра масс



В этом случае поле является суперпозицией постоянной и переменной компонент

$$U(x, y, t) = \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} [V_0 \cos(\omega t) + U_0].$$

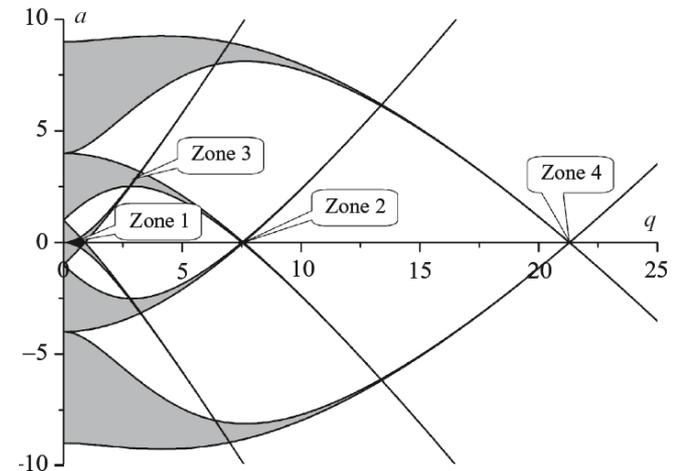
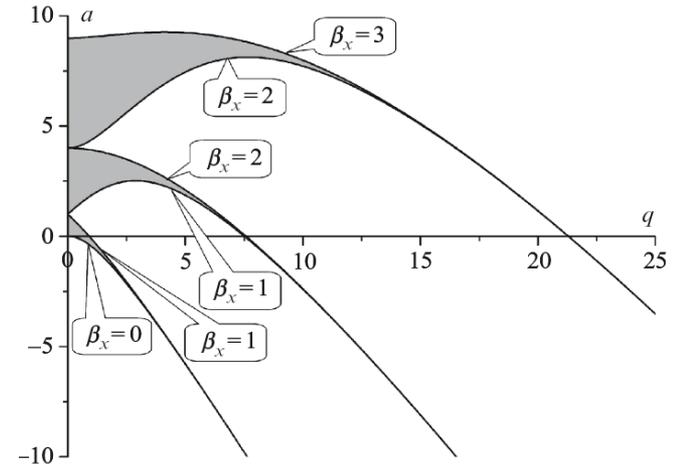
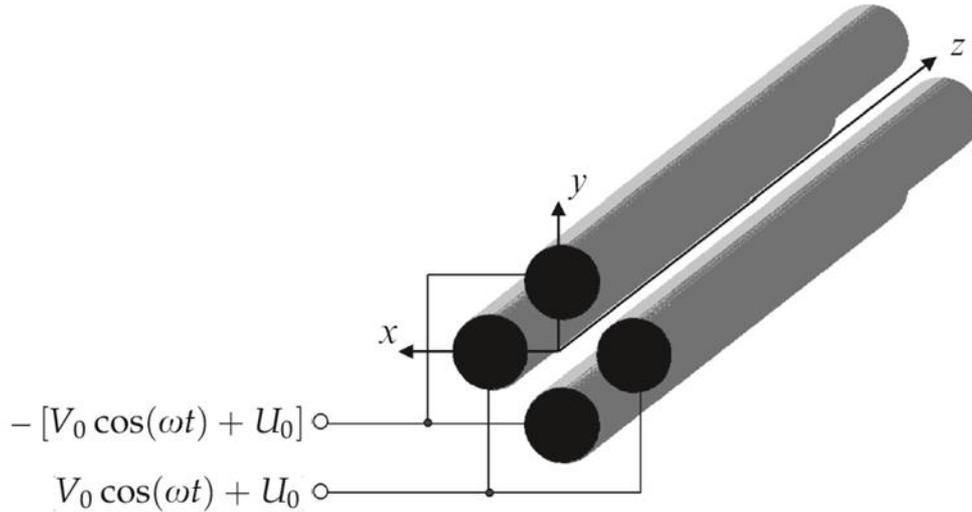
постоянная компонента - яма в x-направлении и холм в y-направлении, которые не зависят от m/z

$$U_{DC}(x, y) = U_0(x^2 - y^2)/r_0^2$$

Эффективность фильтрации масс зависит от числа циклов радиочастотного поля за время нахождения в нем ионов

$$n \geq 3.5\sqrt{R}$$

Математическое описание движения ионов в квадрупольном фильтре масс



Уравнения движения ионов
(уравнение Матье)

$$a = \frac{8QU_0}{m\omega^2 r_0^2},$$

$$q = \frac{4QV_0}{m\omega^2 r_0^2}.$$

$$\xi = \omega t / 2$$

$$\ddot{x} + [a + 2q \cos(2\xi)]x = 0,$$

$$\ddot{y} + [-a - 2q \cos(2\xi)]y = 0,$$

Математическое описание движения ионов в квадрупольном фильтре масс

При фиксированных параметрах ионы разных масс на диаграмме стабильности формируют прямую линию

$$\tan\lambda = a/q = 2U_0/V_0$$

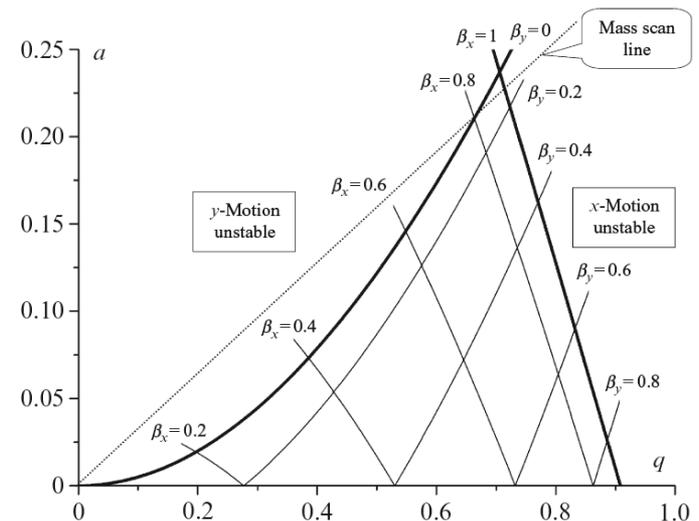
Через анализатор проходят ионы, попадающие в зону стабильности. Наивысшая разрешающая способность возможна в следующем случае.

$$\tan\lambda = 2U_0/V_0 \approx 0.33568$$

Сканирование осуществляется синхронным изменением напряжений.

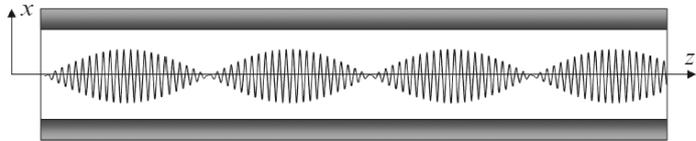
$$m \approx 4QV / (q_m \omega^2 r_0^2)$$

Первая зона стабильности

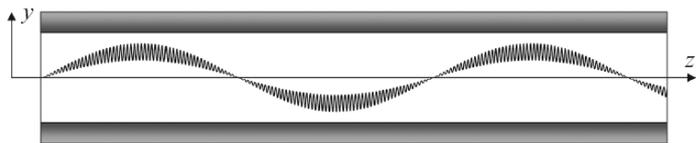


Вершина диаграммы $a_m \approx 0.23699$ $q_m \approx 0.706$

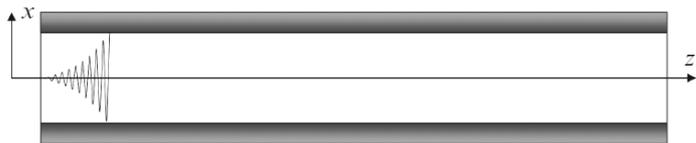
Движение ионов вблизи вершины первой зоны диаграммы стабильности



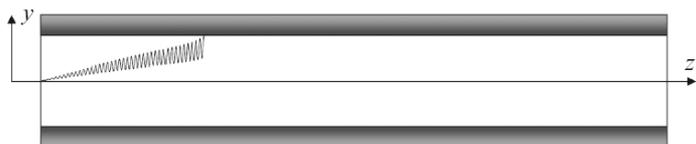
В направлении x движение ионов подобно случаю радиочастотного квадрупольного поля при $q \sim 0,908$



В направлении y движение ионов с низкой секулярной частотой подобно случаю радиочастотного квадрупольного поля при низких величинах q



В направлении x при выходе из зоны стабильности амплитуда колебаний быстро растет из-за приближения к резонансу



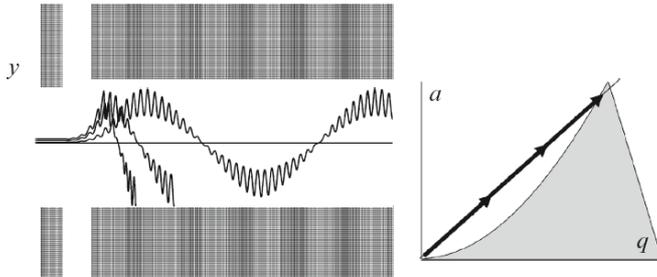
В направлении y амплитуда растет гораздо медленнее, ионы теряются из-за увеличения амплитуды секулярных колебаний

Ввод ионов в квадрупольный фильтр масс

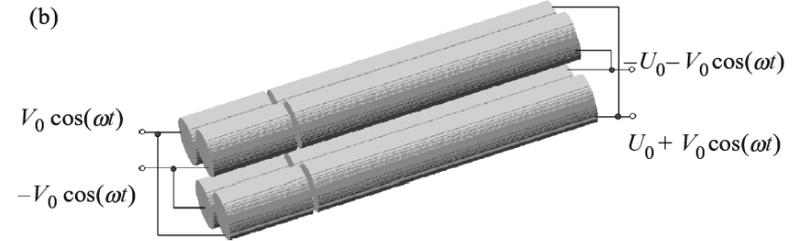
Акцептанс – это фазовое пространство начальных условий, обладаая которыми ионы достоверно пройдут через анализатор.

Акцептанс меньше в y -направлении

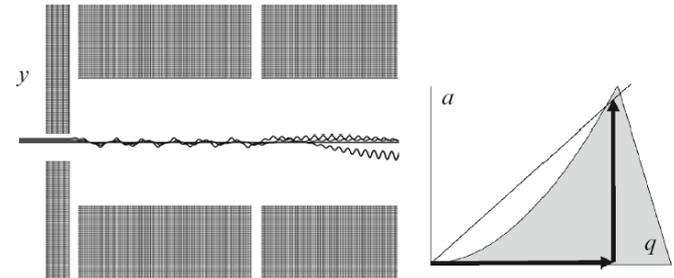
Краевые поля дополнительно ограничивают акцептанс



Задержка постоянного смещения



Увеличение акцептанса

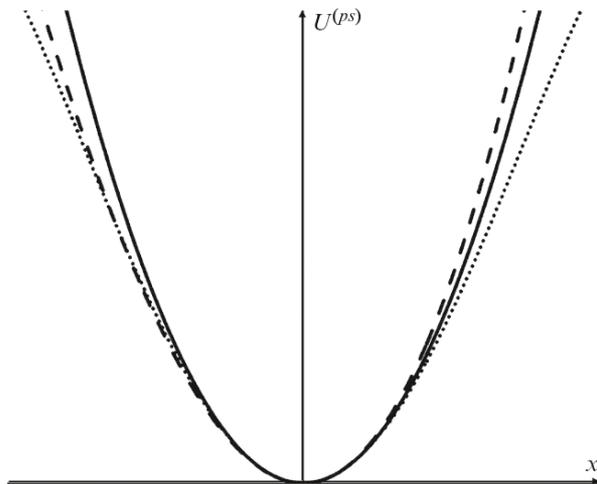


Нелинейные эффекты в квадрупольном фильтре масс

В реальном квадруполе поле может быть представлено в виде ряда членов.

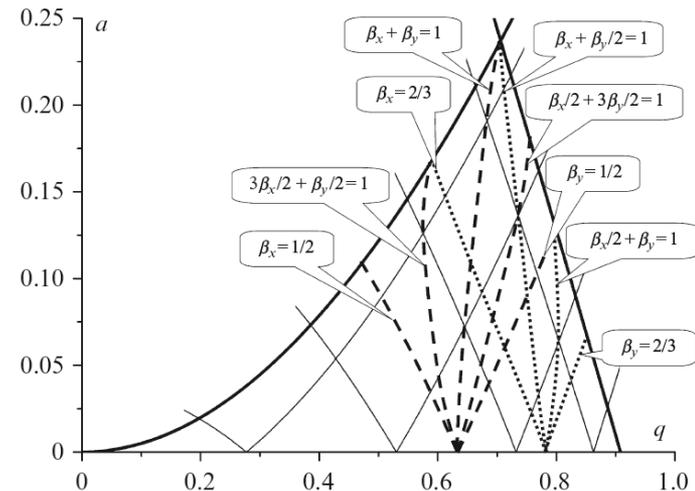
$$U(r, t) = [V_0 \cos(\omega t) + U_0] \sum_{m=2}^{\infty} A_m \left(\frac{r}{r_0}\right)^m \cos(m\varphi - \varphi_m)$$

Снижения влияния отдельных членов ряда можно добиться выбором отношения диаметров квадруполя и его стержней. $r_c/r_0 \cong 1.13$

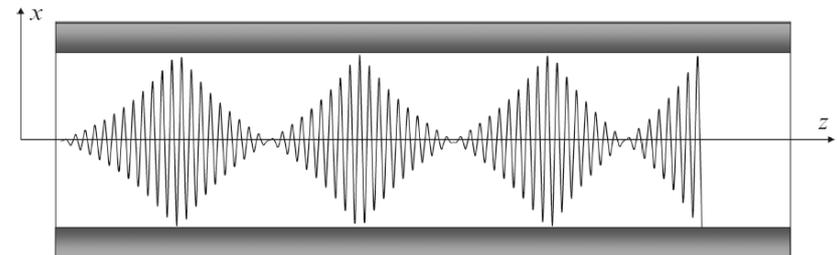


Псевдопотенциал в идеальном поле, гексапольном и октопольном искажениях

Нелинейный резонанс



Приводит к резонансным линиям на диаграмме стабильности



Искажения четного порядка

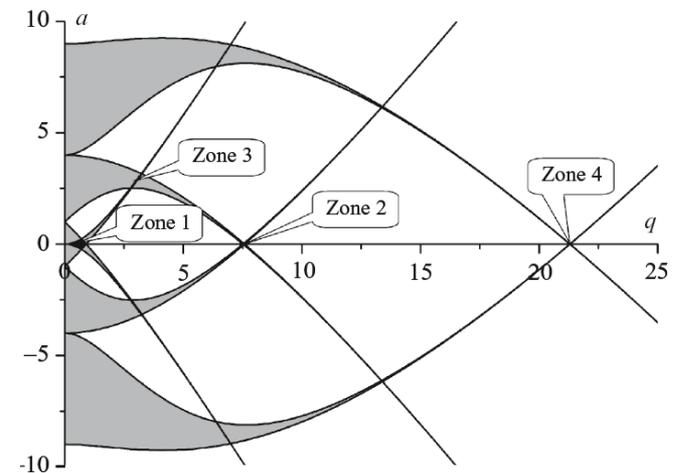
Работа квадрупольного фильтра масс в высоких зонах стабильности

Преимущества:

- Скорейшее наступление резонансной неустойчивости, быстрее анализ.
- Выше разрешающая способность.

Недостатки:

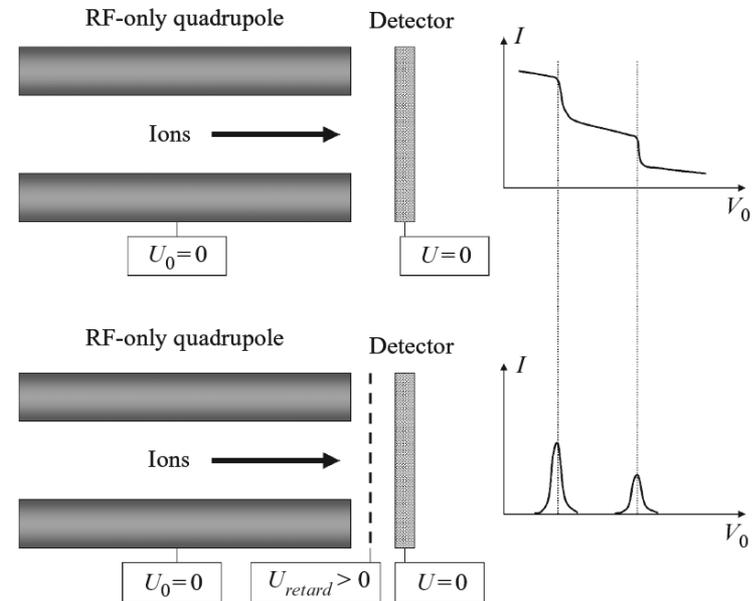
- Требуется более высокое ВЧ напряжение.
- Ограничен диапазон масс.
- Акцептанс ограничен.



Работа квадрупольного фильтра масс в радиочастотном режиме

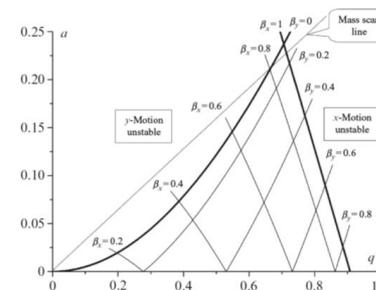
Принцип работы

- Используется рост энергии близких к возбуждению ионов на несколько эВ в краевом поле на выходе анализатора.
- На выходе квадрупольного фильтра устанавливается энергетический барьер.
- Сканируется амплитуда переменного напряжения обрезающая шкалу со стороны низких масс.
- Записывается сигнал от близких к отсеканию недовозбужденных ионов.



Преимущества:

- Возможность достижения разрешающей способности несколько сотен очень дешевым анализатором.



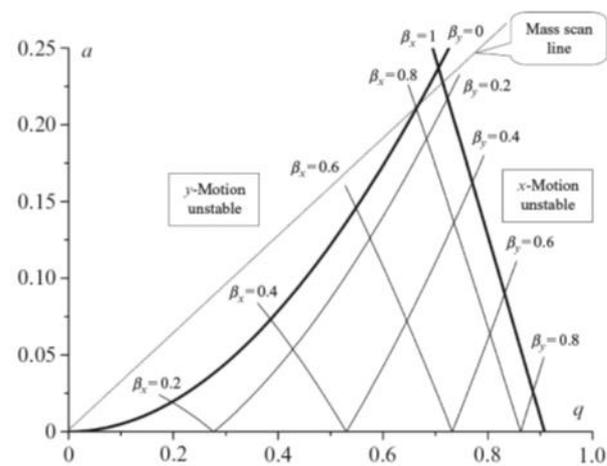
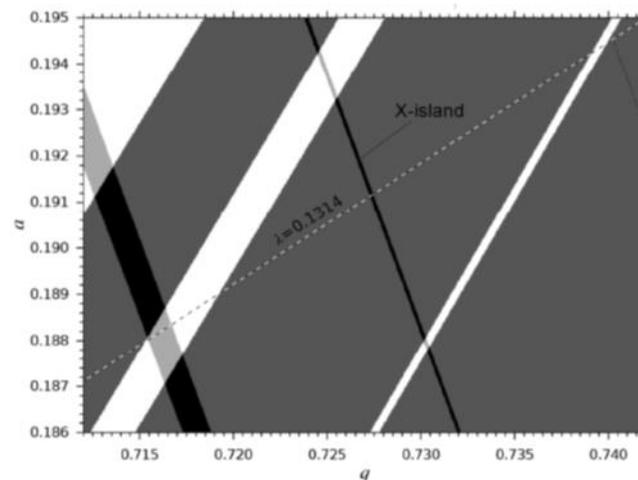
Работа квадрупольного фильтра масс в режиме дипольного и квадрупольного возбуждения

Принцип работы

- Применение дополнительного постоянного дипольного и квадрупольного напряжения.
- Использование амплитудной модуляции возбуждающего напряжения.
- Использование частотной модуляции радиочастотного напряжения.

Преимущества:

- Возможность достижения высокой разрешающей способности при увеличенном акцептансе.
- Возможность существенного снижения требуемых для разделения числа циклов.



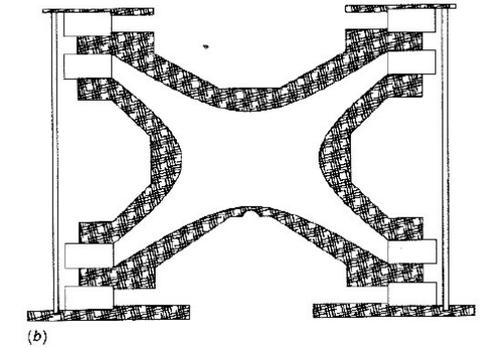
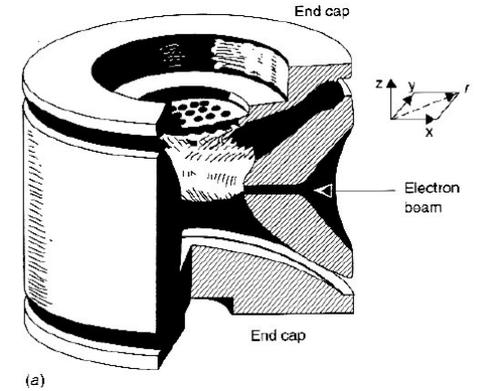
Ловушка Пауля

Принцип работы

- Ионы удерживаются в пространстве 3х мерной псевдопотенциальной ямой, создаваемой распределением радиочастотного потенциала.

$$U(r, z) = \frac{2[U_0 + V_0 \cos(\omega t)]}{r_0^2} \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) \quad r^2 = x^2 + y^2$$

- Амплитуда переменного и постоянное напряжение, приложенные к кольцевому и торцевым электродам отличаются только знаком.
- Уравнения движения сводятся к условиям стабильности, при выполнении условий диаграммы стабильности.

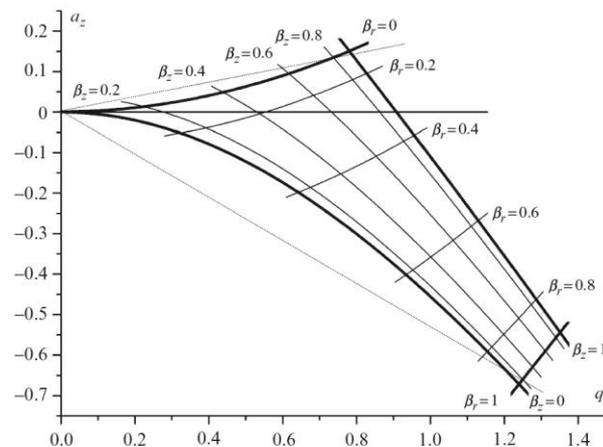


$$\ddot{r} + [a_r + 2q_r \cos(2\xi)]r = 0$$

$$\ddot{z} + [a_z + 2q_z \cos(2\xi)]z = 0$$

$$a_z = -2a_r = -\frac{16QU_0}{m\omega^2 r_0^2}$$

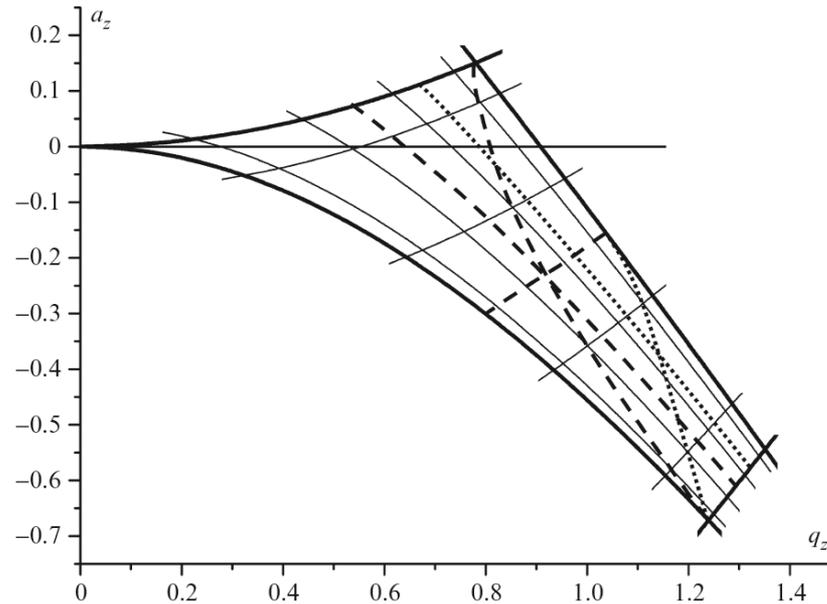
$$q_z = -2q_r = -\frac{8QV_0}{m\omega^2 r_0^2}$$



Недостатки:

- Низкая емкость – до 1000 ионов.

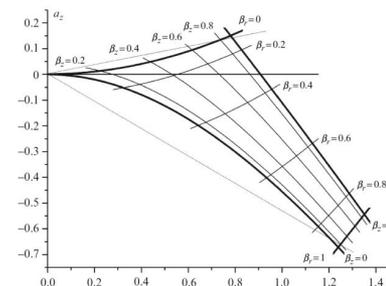
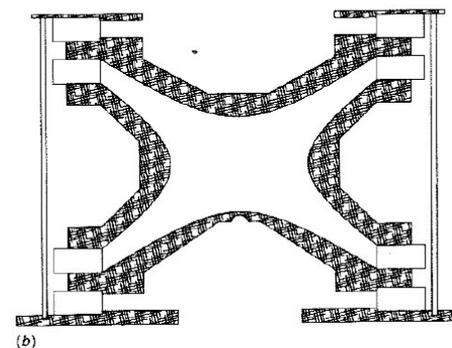
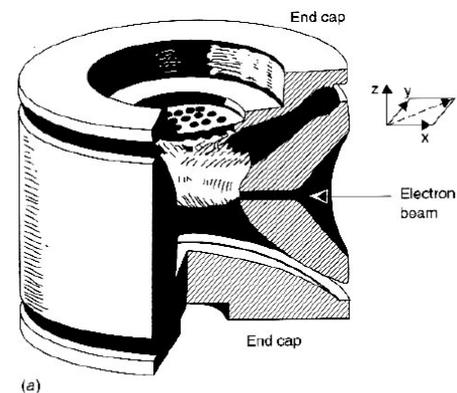
Резонансные линии в ловушке Пауля



Гексапольные (точки) и октопольные (пунктир) резонансные линии в первой зоне стабильности ионной ловушки Пауля.

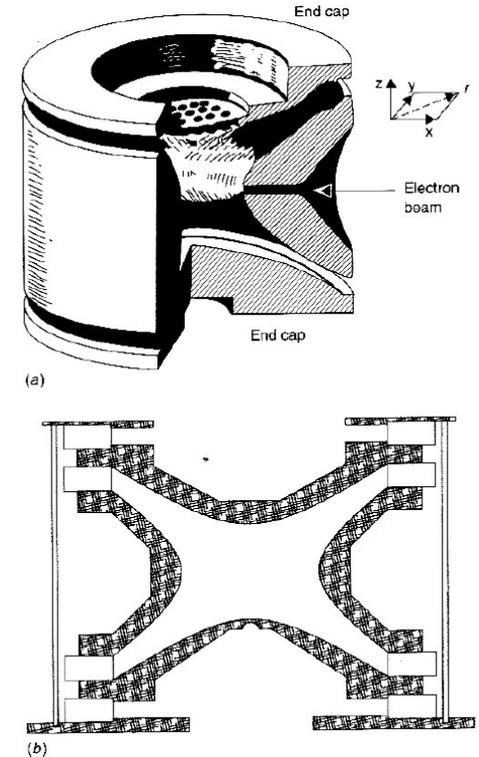
Ввод ионов в ловушку Пауля

- Эффективный ввод ионов в ловушку является вызовом вследствие псевдопотенциального барьера на входе в ловушку.
- Для его преодоления требуется дополнительная энергия, которая может помешать эффективно улавливать ионы.
- Наиболее часто используемый подход – заполнение ловушки буферным газом 0.1-1 mTorr.
- Альтернативный способ ввода ионов – выключение/включение радиочастотного напряжения с сохранением фазы.



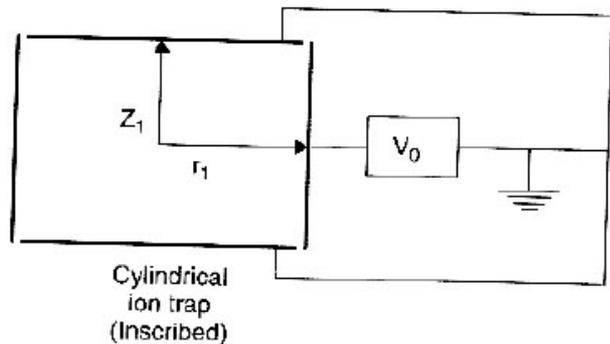
Извлечение ионов из ловушки Пауля

- Приложение пары вытягивающих импульсов (эффективность экстракции повышается при 1 mTorr).
- Удержание и масс селективное извлечение ионов амплитудой переменного напряжения.
- Дипольное возбуждение.
- Квадрупольное возбуждение.



Специальные конфигурации трехмерных ионных ловушек

Цилиндрическая ионная ловушка



$$z_1 = 0.897r_0$$

$$dr = 0.1r_0$$

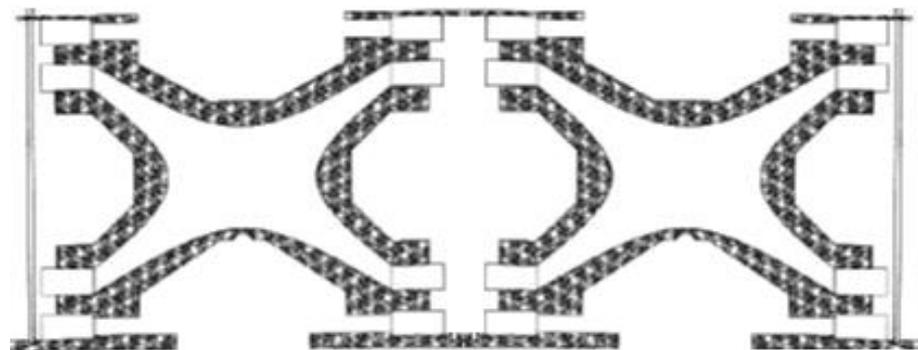
Преимущества:

- Простота изготовления.
- Возможность миниатюризации.

Недостатки:

- Требуется более высокое ВЧ напряжение.
- Меньший диапазон масс.

Тороидальная ионная ловушка



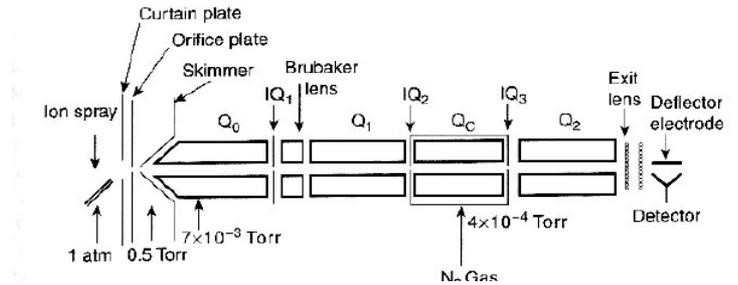
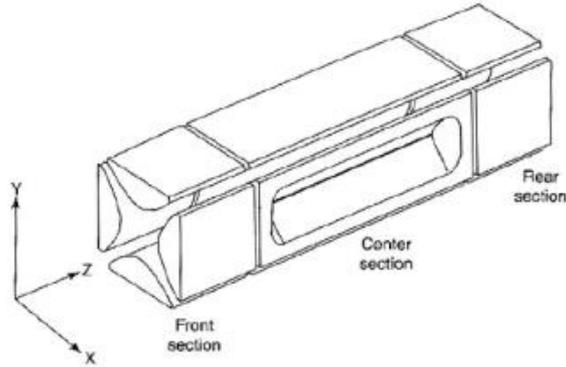
Преимущества:

- Большая емкость.

Недостатки:

- Худшее разрешение, вызванное нелинейными паразитными компонентами поля.

Линейная ионная ловушка

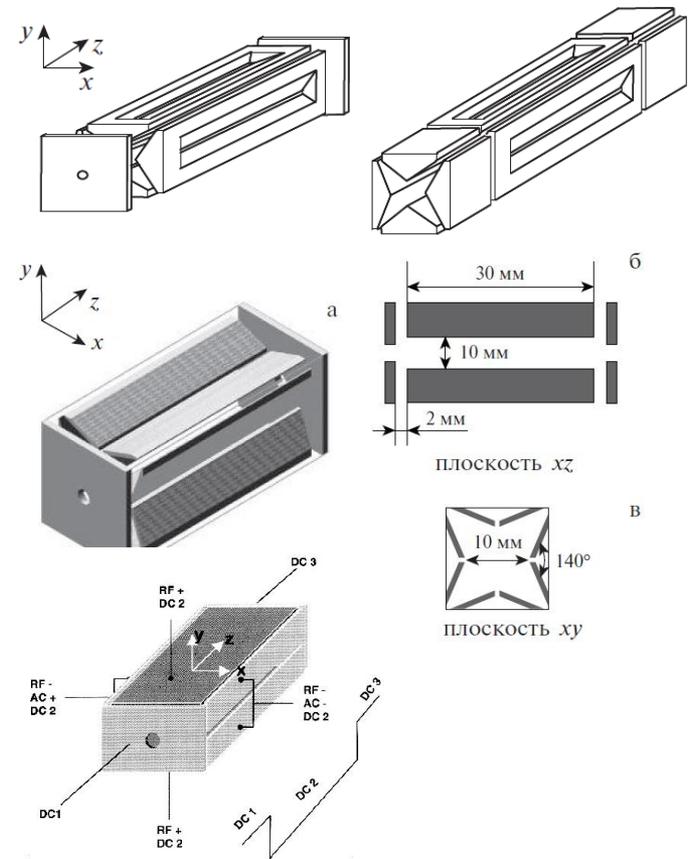


Преимущества:

- Большая емкость (10000 ионов).
- Простой ввод ионов между стержнями в отсутствие потенциального барьера при низких кинетических энергиях.

Недостатки

- Необходимость управления парами стержней.
- Необходимость суперпозиции переменных напряжений при выводе ионов.



Заключение

- Масс-спектрометрические ионные ловушки удобно использовать для масс-селективного улавливания, охлаждения и последующего спектроскопического исследования ионов.
- Квадрупольные радиочастотные системы являются эффективным решением для перемещения ионов между зонами хранения и исследования в рамках создаваемых алгоритмов.

Литература

- Optics of Charged Particle Analyzers / M. Yavor (Advances in Imaging and Electron Physics; v. 157; ed. by P.W. Hawkes and T. Mulvey), Elsevier, 2009.
- Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry / R.E. March and J.F.J. Todd - second edition (Chemical Analysis; v. 165; ed. by J.D. Winefordner), Wiley-Interscience, 2005.
- D.J. Douglas, N.V. Konenkov, Quadrupole Mass Filter Operation with Dipole DC and Quadrupole RF Excitation, Rapid Commun Mass Spectrom. 32(22):1971-1977, 2018.
- Don J. Douglas, A. Polyakov, N. Konenkov, Quadrupolar ion excitation for rf-only mass filter operation, European Mass Spectrometry 20(3):207-214, 2014
- М.Ю. Судаков, М.В. Апацкая, В.В. Витухин, А.А. Трубицин, Новая линейная ловушка с простыми электродами, Масс-спектрометрия 9 (1), 2012.
- Y. Xiao, Z. Ding, C. Xu, X. Dai, X. Fang, and C.-F. Ding, Novel Linear Ion Trap Mass Analyzer Built with Triangular Electrodes, Anal. Chem. 2014, 86, 5733–5739.
- F. Xu, N.V. Konenkov, H. Ding, Y. Wang, C.-F. Ding, Linear ion trap mass selectivity with impulse power supply and sinusoidal dipolar excitation, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 30(24), 2016, 2664-2670.
- N.V. Konenkov, D.J. Douglas, A.S. Berdnikov, Dipole Excitation: A New Method for Mass Analysis with a Quadrupole Mass Filter, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 27(7), 1236-1242, 2016.

Спасибо за внимание!