

Влияние кулоновских эффектов на разрешающую способность многоотражательных масс-спектрометрических систем

М.Г.Скоблин, И.А.Копаев, Д.Э.Гринфельд, А.А.Макаров, М.А.Монастырский, С.С.Алимпиев

Развитые авторами ранее общие теоретические подходы к моделированию кулоновских эффектов в коротких ионных пучках адаптированы к расчету многоотражательных масс-спектрометрических систем. Создан отдельный программный модуль для пакета прикладных программ MASIM 3D. Разработана вычислительная процедура адаптивного расчета «зеркального» потенциала, индуцируемого ионным пучком на задающих поле электродах. Выполнены расчеты динамики ионных пучков во времяпролетном масс-анализаторе типа рефлектрона, и на основе численных экспериментов выявлены ограничения разрешающей способности прибора, обусловленные резонансными кулоновскими эффектами самогруппировки и коалесценции (слипания) групп частиц с близкими массами.

Ключевые слова: многоотражательные масс-спектрометрические системы, кулоновское взаимодействие, теория возмущений, самофокусировка и коалесценция ионных пучков.

1. Введение

Можно выделить два важнейших фактора, определяющих разрешающую способность масс-спектрометрических систем. Один из этих факторов связан с длиной пролета ионного пучка в масс-спектрометре, а второй обусловлен эффектами кулоновского взаимодействия в ионном пучке.

Первый фактор хорошо изучен, и ему посвящено значительное число работ и изобретений. Задача увеличения длины пролета была эффективно решена путем использования ионных зеркал, в которых ионы могут совершать множество колебаний в ограниченном объеме. В работе [1] предложено использовать масс-анализатор типа рефлектрона, что позволило компенсировать начальный энергетический разброс ионов и, следовательно, повысить разрешающую способность. В дальнейшем были разработаны различные варианты многоотражательных систем, в которых ионный пучок совершает колебания между двумя или несколькими электростатическими зеркалами. Многоотражательный масс-анализатор с двумя осесимметричными ионными зеркалами, разделенными бесполовым пространством, был создан авторами [2]. Оптимизация геометрии зеркал и питающих напряжений обеспе-

чивала изохронность движения ионов, т. е. независимость периода колебаний от начальных параметров. Позднее было показано [3], что специальный выбор геометрических параметров ионных зеркал позволяет устранить времяпролетные хроматические aberrации до третьего порядка включительно и одновременно обеспечить пространственную устойчивость ионного пучка для сколь угодно большого числа колебаний ионов между зеркалами. Авторы [4, 5] предложили новую конструкцию времяпролетного масс-анализатора с двумя протяженными ионными зеркалами, параллельными друг другу. В этом приборе ионный пучок совершает множество изохронных колебаний между зеркалами и одновременно дрейфует вдоль зеркал. Система электростатических одиночных линз препятствует дезинтеграции пучка в направлении дрейфа. Масс-спектрометрическая система, содержащая протяженное зеркало и совокупность ортогональных ему зеркал, была разработана в [6]. Такая конструкция не нуждается в дополнительных линзах, и для компенсации внесевых времяпролетных aberrаций в ней используется четырехкратная симметрия фазового пространства. Орбитальная электростатическая ловушка с квадрологарифмическим полем, обладающим идеальными изохронными свойствами, предложена в [7]. Это же распределение поля было применено в энергоанализаторе [8], а также в масс-спектрометре Фурье Orbitrap [9]. В дальнейшем уникальные свойства квадрологарифмического поля использовались в многоотражательном времяпролетном масс-анализаторе [10].

В упомянутых выше работах кулоновские эффекты при моделировании реальных масс-спектрометрических систем не учитывались. Однако даже в случае, когда конструкция ионного зеркала является идеальной с точки зрения времяпролетных aberrаций, допустимое число ионов в пучке ограничивается эффектами объемного заряда.

Второй из упомянутых выше факторов, указывающий на необходимость учета эффектов кулоновского взаимодействия зарядов, приобретает особое значение для современных масс-спектрометрических систем на основе

М.Г.Скоблин. Филiaal Института энергетических проблем химической физики им. В.Л.Тальрозе РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черноголовка, просп. акад. Семенова, 1/10; e-mail: skoblin.michael@gmail.com

И.А.Копаев, М.А.Монастырский. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: igorkopaev@gmail.com, misha-monast@yandex.ru

Д.Э.Гринфельд, А.А.Макаров. ThermoFisher Scientific (Bremen) GmbH Germany, 28199 Bremen, Hanna-Kunath-Str. 11; e-mail: dmitry.grinfeld@thermofisher.com

С.С.Алимпиев. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; ООО «Новые энергетические технологии», Россия, Московская обл., 143025 Сколково, ул. Новая, 100; e-mail: sergey.alimpiev@mail.ru

высокоэффективных методов ионизации с использованием лазерного излучения [11–19]. К этим методам следует отнести метод MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization), основанный на десорбции и ионизации химических соединений импульсным лазерным излучением с использованием органической матрицы и обладающий эффективной вероятностью ионизации 10^{-5} – 10^{-6} [13, 14], метод SALDI (Surface Assisted Laser Desorption/Ionization), использующий лазерную десорбцию ионов со специально подготовленных шероховатых поверхностей с вероятностью ионизации 10^{-2} – 10^{-3} [18], а также метод APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization), основанный на ионизации органических соединений излучением лазерной плазмы при атмосферном давлении, также обладающий высокой вероятностью ионизации [19].

Применение высокоэффективных лазерных способов ионизации делает весьма актуальной необходимость учета кулоновских эффектов в генерируемых такими источниками плотных ионных пучках, поскольку только в этом случае возможна достоверная оценка предельной разрешающей способности современных масс-спектрометрических систем. Например, для систем типа рефлектрона характерен эффект, кажущийся на первый взгляд парадоксальным. В результате кулоновского взаимодействия ионы одного типа с одинаковым отношением массы к заряду совершают колебания с одинаковым периодом, несмотря на начальный энергетический разброс и наличие возмущений поля, нарушающих условия изохронизма. Природа этого эффекта синхронизации колебаний (самофокусировки) обусловлена резонансным характером кулоновского взаимодействия, присущим колебательному движению ансамбля заряженных частиц. Заметим, что эффект синхронизации колебаний в системе двух слабосвязанных осцилляторов был известен еще Х. Гюйгенсу [20], который называл это явление «странной симпатией».

Несмотря на то что эффект самофокусировки сужает импульс частиц с одинаковым отношением массы к заряду, он не способствует повышению разрешающей способности, поскольку всегда сопровождается так называемым эффектом коалесценции (coalescence–слипание). С точки зрения динамики заряженных частиц коалесценция представляет собой самофокусировку групп ионов с близкими отношениями m/z . В самом деле, рассмотрим два «масс-пика», каждый из которых содержит большое количество одинаковых ионов, причем отношение массы к заряду для ионов обоих пиков весьма близко. Если эффект самофокусировки превалирует над эффектом разделения пиков за счет пролетного времени и многократных отражений, частицы обоих типов будут двигаться между зеркалами как единый пучок. В этом случае ионные пики не смогут быть разрешены даже после сколь угодно большого количества колебаний. Очевидно, что с практической точки зрения эффект коалесценции определяет «кулоновский» предел разрешающей способности масс-спектрометра, поэтому чрезвычайно важно уметь определять совокупность условий, при которых этот эффект проявляется.

Математическое моделирование указанных выше явлений весьма сложно и требует прецизионной оценки вклада кулоновского взаимодействия в движение ионного пучка на фоне внешних электрических полей. В подавляющем большинстве известных нам работ [21–27] вклад

кулоновских эффектов изучался либо экспериментально, либо с применением достаточно простых моделей, способных прояснить суть явлений на качественном уровне. К сожалению, эти модели трудно рассматривать как основу для создания современной вычислительной базы для проектирования и оптимизации масс-спектрометров с реальной, весьма сложной геометрией.

Изложенные в настоящей работе вычислительные алгоритмы решения задач кулоновской динамики являются составной частью пакета прикладных программ MASIM 3D [28] применительно к масс-спектрометрии высокого разрешения. В основу подхода положена комбинация специальной процедуры расчета ионных траекторий, исходя из теории возмущений, и заимствованного из небесной механики метода Барнса–Хата [29]. Суть подхода состоит в декомпозиции исходных уравнений движения на две взаимосвязанные системы уравнений [30, 31]. Одна из этих систем содержит только внешние (гладкие) поля и, следовательно, ее решение может быть представлено в виде абберационного ряда, а другая явно содержит только кулоновский (негладкий) потенциал, электрическое поле которого обычно на несколько порядков меньше внешнего поля, созданного системой электродов. Таким образом, «большие» и «малые» полевые слагаемые, фигурирующие в исходной системе уравнений движения, оказываются разделенными, что обеспечивает устойчивость и высокую точность всего процесса расчета траекторий с учетом кулоновского взаимодействия.

Расчеты и эксперименты показывают, что ионный пучок может проходить вблизи границы системы, и для адекватного описания динамики ионного ансамбля необходим учет поля «зеркального» изображения, обусловленного взаимодействием ионного пучка с расположенными поблизости электродами. Ниже приведены специальный алгоритм, позволяющий адаптивно, по ходу движения пучка решать соответствующую краевую задачу.

Первая часть настоящей работы посвящена созданию вычислительных алгоритмов и соответствующего программного обеспечения для решения задач масс-спектрометрии высокого разрешения в случае достаточно произвольной трехмерной геометрии задающих поле электродов и учета кулоновских эффектов. Все изложенные ниже алгоритмы реализованы в виде отдельного программного модуля, являющегося составной частью пакета прикладных программ MASIM 3D.

Во второй части работы созданное программное обеспечение применяется для математического моделирования резонансных кулоновских эффектов самогруппировки и коалесценции во времяпролетном масс-спектрометре типа рефлектрона с целью оценки влияния указанных эффектов на предельную разрешающую способность этих приборов.

2. Расчет кулоновского потенциала на основе модифицированного метода Барнса–Хата

Прямой расчет кулоновского потенциала, созданного N частицами с зарядами q_p и радиус-векторами \mathbf{R}_p ($p = 1, \dots, N$) в фиксированной точке с радиус-вектором \mathbf{S} , заключается в суммировании N членов,

$$\varphi(\mathbf{S}) = \sum_{p=1}^N \frac{q_p}{|\mathbf{S} - \mathbf{R}_p|}, \quad (1)$$

вычисление которых требует выполнения весьма трудоемких операций. Если мы хотим знать кулоновское поле каждой интересующей нас частицы на каждом шаге интегрирования уравнений движения, мы должны вычислить $N(N-1)/2$ таких членов для всех возможных пар частиц, образующих заряженный пучок. При достаточно большом N расчет становится чрезвычайно затруднительным даже для современных компьютеров.

Скорость расчетов может быть увеличена, если мы будем объединять частицы в группы в зависимости от их положения по отношению к точке \mathbf{S} , рассматривая каждую из таких групп как единый источник поля.

В 1986 г. Барнс и Хат с целью расчета гравитационных полей звездных скоплений в небесной механике предложили более эффективную реализацию идеи группировки частиц [29]. Вместо группировки отдельных частиц по отношению к заданной точке расчета поля, алгоритм Барнса–Хата предполагает ранжирование ячеек специальной древовидной структуры, которая строится из частиц облака на каждом шаге интегрирования уравнений движения. Поскольку математическое описание гравитационных и кулоновских полей имеет много общего, этот алгоритм оказался весьма полезным и в вычислительной оптике заряженных частиц. С используемым в настоящей работе вариантом алгоритма Барнса–Хата, обладающим вычислительной сложностью порядка $N \log N$, можно ознакомиться в работе [31].

3. Учет полей «зеркального» изображения в кулоновских задачах со сложной геометрией электродов

На практике плотные пучки ионов часто движутся в непосредственной близости от задающих поле электродов, поэтому потенциал, индуцируемый ионами на проводящих поверхностях, может существенно влиять на динамику ионного пучка. В рамках нерелятивистского квазистационарного приближения суммарный электрический потенциал $\varphi(\mathbf{r}, \tau)$, созданный внешними источниками (электродами) и кулоновским взаимодействием между заряженными частицами, образующими движущееся облако с плотностью частиц $\rho(\mathbf{r}, \tau)$, удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho(\mathbf{r}, \tau) \quad (2)$$

с заданными граничными условиями на поверхности электродов Γ

$$\varphi|_{\Gamma} = \varphi(r_p, \tau), \quad P \in \Gamma. \quad (3)$$

Запишем решение краевой задачи (2), (3) в виде суммы трех членов:

$$\varphi(\mathbf{r}, \tau) = \varphi_0(\mathbf{r}, \tau) + \varphi_C(\mathbf{r}, \tau) + \varphi^*(\mathbf{r}, \tau), \quad (4)$$

где $\varphi_0(\mathbf{r}, \tau)$ – внешний потенциал, определенный как решение задачи Дирихле для уравнения Лапласа:

$$\Delta\varphi = 0, \quad \varphi|_{\Gamma} = \varphi(r_p, \tau), \quad P \in \Gamma; \quad (5)$$

$$\varphi_C(\mathbf{r}, \tau) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}', \tau)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (6)$$

– потенциал пространственного заряда, индуцированный взаимодействием между заряженными частицами; $\varphi^*(\mathbf{r}, \tau)$ – так называемый зеркальный потенциал, являющийся результатом взаимодействия заряженных частиц с проводящими электродами и определенный как решение задачи Дирихле:

$$\Delta\varphi = 0, \quad \varphi|_{\Gamma} = -\varphi_C(r_p, \tau). \quad (7)$$

Очевидно, что функция $\varphi_C^*(\mathbf{r}, \tau) = \varphi_C(\mathbf{r}, \tau) + \varphi^*(\mathbf{r}, \tau)$ удовлетворяет уравнению Пуассона с нулевыми начальными условиями.

Как уже отмечалось выше, если плотный пучок заряженных частиц движется вблизи задающих поле электродов, вклад потенциала зеркального изображения $\varphi^*(\mathbf{r}, \tau)$ может быть весьма значительным.

Для решения краевой задачи (7) метод Барнса–Хата может быть дополнен достаточно простым и эффективным приближением для расчета зеркального потенциала в виде гармонической суммы

$$\varphi_C^* = \varphi_C + A_{00} + \sum_{n=1}^{N_g} r^n \sum_{m=0}^n (A_{nm} \cos\phi + B_{nm} \sin\phi) Y_{nm}(\vartheta). \quad (8)$$

Здесь (r, ϕ, ϑ) – сферические координаты радиус-вектора, проведенного из центра ионного облака в заданную точку; N_g – максимальный порядок сферических гармоник; $Y_{nm}(\vartheta)$ – сферическая часть присоединенных полиномов Лежандра. Коэффициенты A_{nm}, B_{nm} находятся путем минимизации квадратичной невязки (т. е. квадрата отклонения аппроксимирующей зависимости от искомой функции)

$$\sum_{k=1}^M |\varphi_C^*(r_p, \tau)|^2 \rightarrow \min \quad (9)$$

на конечном множестве M граничных точек $r_p \in \Gamma$. Решение (8) точно удовлетворяет уравнению Пуассона и приближенно – граничным условиям (7). Нетрудно видеть, что из (9) можно получить совокупность линейных уравнений для коэффициентов A_{nm}, B_{nm} .

Для обеспечения необходимой точности множество граничных точек должно достаточно адекватно отражать геометрию поверхностей электродов. Очевидно, что максимальный вклад в зеркальный потенциал дает заряд, индуцированный на ближайших к пучку элементах границы. В связи с этим для удаления нежелательного «шума», возникающего в результате учета отдаленных (и потому несущественных) точек границы, во множество M включаются только точки, расположенные в пределах движущейся вместе с пучком сферы с некоторым радиусом R , центр которой совпадает с геометрическим центром ионного облака. Значение R является проблемно-зависимой величиной и определяется в результате численных экспериментов.

Если геометрия системы достаточно сложна, некоторые элементы поверхности электродов могут быть закрыты (экранированы) другими элементами, «видными» из центра ионного облака. Точки, принадлежащие к таким экранированным элементам, в представление (9) не включаются. Для отбрасывания экранированных элементов разработана и программно реализована специальная

вычислительная процедура. Компьютерная модель включает в себя шесть «камер» с полем зрения 90° , помещаемых в центр ионного облака. Каждый из «видимых» граничных элементов проецируется в процессе движения ионного облака на плоскость изображения камер, что позволяет адаптивно накапливать необходимые граничные элементы для включения их в процесс нахождения коэффициентов A_{nm} , B_{nm} .

4. Численное решение тестовых задач

Важной задачей кулоновской динамики заряженных частиц, допускающей квазианалитическое решение, является задача о расширении сферического облака заряженных частиц в свободном пространстве, рассмотренная ранее в [31, 32]. На рис.1 показана эволюция плотности сферически-симметричного сгустка протонов, рассчитанная с использованием алгоритма Барнса–Хата и в соответствии с точным решением (затененные области). Первоначально протоны с нулевыми скоростями равномерно распределены внутри сферы радиусом $r_0 = 1$ мм. В начальный момент времени $t = 0$ заряженные частицы, образующие облако, начинают двигаться вследствие кулоновского расталкивания.

Рассмотрены случаи, когда начальное распределение плотности частиц внутри сферы является однородным (рис.1,а) и сильно неоднородным (гауссовым) (рис.1,б). Хорошо видно, что в случае однородного начального распределения плотность частиц при расширении сферы в результате кулоновского взаимодействия остается постоянной, тогда как в случае неоднородной начальной плотности заряженные частицы образуют максимумы плотности («катастрофы обгона») на переднем крае рас-

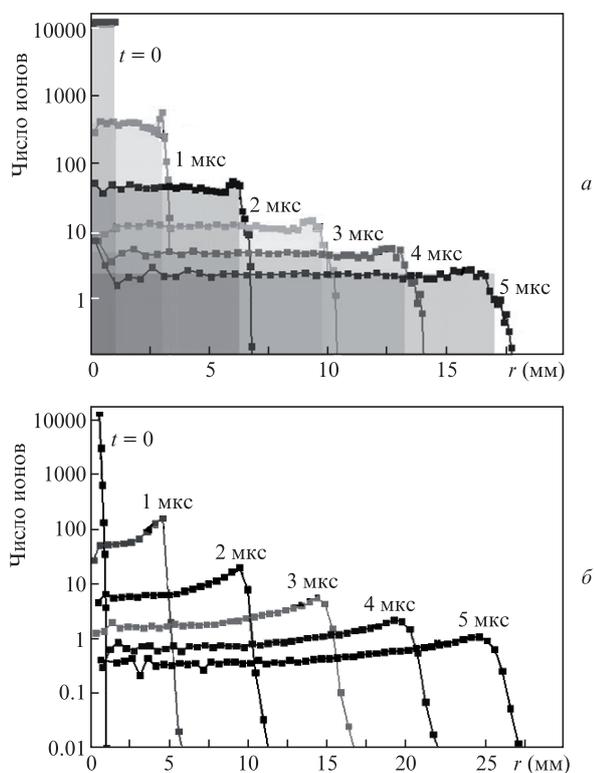


Рис.1. Эволюция сферически-симметричного облака протонов с начально-однородной (а) и начально-неоднородной (гауссовой) (б) плотностью заряда, рассчитанная по методу Барнса–Хата (прямоугольники) и по точному решению (серые области на рис.1,а).

ширяющегося облака. Такое поведение плотности объемного заряда хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [31, 32] при помощи аналитических методов.

Основная цель решения рассматриваемой далее тестовой задачи состояла в том, чтобы выяснить, насколько модифицированный алгоритм Барнса–Хата, дополненный методикой вычисления зеркального потенциала, описывает кулоновскую динамику заряженных частиц в присутствии проводящих поверхностей. В этом тесте однородно заряженная сфера с начальным радиусом $R = 1$ мм помещалась внутри куба с ребром $L = 20$ мм так, чтобы центр сферы в начальный момент времени оказался на расстоянии 5 мм от ближайшей грани куба.

При $t = 0$ сфера начинает расширяться за счет кулоновского взаимодействия. Различие в движении ионного облака в непосредственной близости от проводящих поверхностей и в свободном пространстве обусловлено присутствием зеркального заряда, индуцированного самим ионным облаком. Как уже отмечалось выше, в рамках рассматриваемого подхода зеркальный потенциал, порожденный объемным зарядом, учитывался путем добавления конечного числа членов гармонического ряда (8), коэффициенты которого определялись из условия минимума невязки (9). Следует отметить, что задача вычисления потенциала, создаваемого ионным облаком, окруженным со всех сторон проводящими электродами, оказалась более устойчивой, чем задача с одной бесконечной плоскостью. Это связано с тем, что внутренняя задача Дирихле является устойчивой (корректной) по отношению к малым изменениям граничных условий, в отличие от задачи Коши для бесконечной плоскости.

Если ионное облако оказывается достаточно близко к одной из граней куба, можно сравнить решение, полученное минимизацией невязки (9) (далее называемое L_2 -аппроксимацией), с решением, в котором фигурируют два заряженных облака – реальное и мнимое, полученное путем зеркального отражения реального облака относительно плоскости, содержащей соответствующую грань куба. Как и выше, будем называть такое решение точным. На рис.2 показано распределение потенциала на грани куба, удаленной при $t = 0$ на расстояние 5 мм от центра ионного облака. Распределения на рис.2,а,б,в соответствуют решениям с числом фурье-гармоник в разложении (8), равным 3, 5 и 7 соответственно. Точное решение отвечает рис.2,г. Видно, что L_2 -аппроксимация приводит к сходимости к точному решению с ростом числа фурье-гармоник. Таким образом, показано, что предложенный алгоритм с достаточной точностью обеспечивает расчет зеркального потенциала в задачах с плотными ионными пучками.

5. Моделирование кулоновских эффектов во времяпролетном масс-анализаторе типа рефлектрона

Рассматриваемый ниже времяпролетный масс-анализатор типа рефлектрона подробно описан в [33]. Он состоит из двух аксиально-симметричных идентичных зеркал, разделенных областью с постоянным потенциалом. Как показано на рис.3, каждое зеркало состоит из четырех кольцеобразных электродов. Три пары внешних (U_2 – U_4) электродов имеют положительный потенциал, пред-

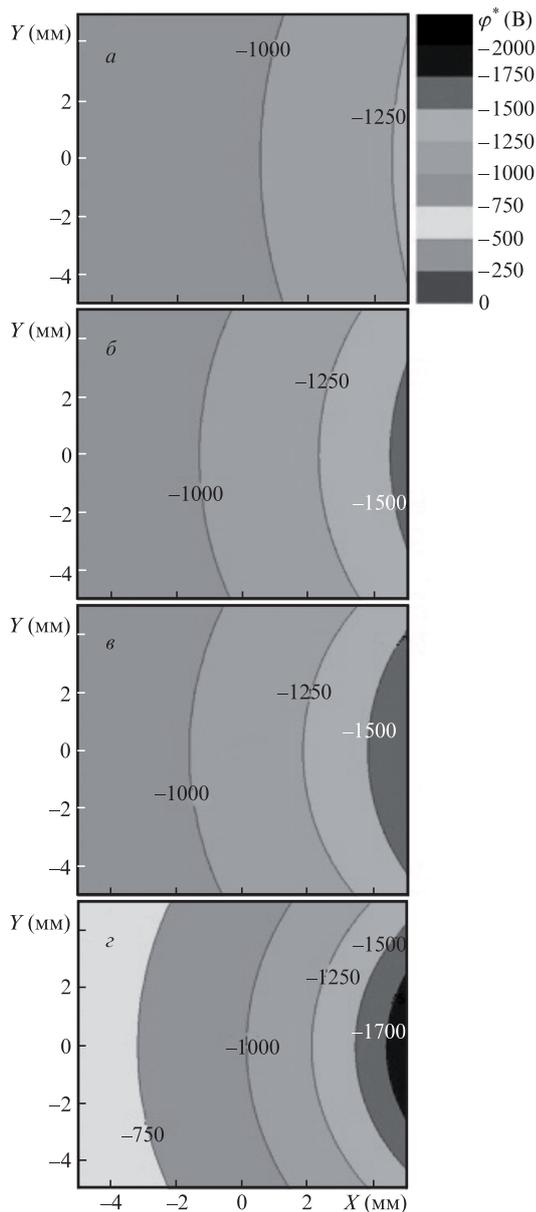


Рис.2. Распределения потенциала зеркальной добавки в плоскости XY, полученные минимизацией невязки (9) для тестовой системы, состоящей из проводящего куба и ионного облака с $N \sim 10^3$, при числе гармоник 3 (а), 5 (б), 7 (в), и точное решение с вычислительной сложностью N^2 (г).

назначенный для создания отражающего поля. Внутренняя пара электродов (U1) имеет меньший диаметр и отрицательный потенциал. Эти электроды формируют ускоряющую электростатическую линзу, обеспечивающую поперечную устойчивость пучка.

Процесс работы прибора можно условно разделить на несколько стадий. Первоначально ионы, полученные с помощью стандартного источника ионов типа электроспрея [11], инжектируются в линейную высокочастотную ловушку в виде низкоэнергетичного непрерывного потока. Затем, в результате изменения потенциалов внешних электродов, ионный пучок запирается в многоотражательной ловушке. После накопления и охлаждения требуемого количества ионов удерживающий потенциал отключается, и прикладываемое поле вытягивает заряженные частицы. Детально процесс оптимизации этой системы изло-

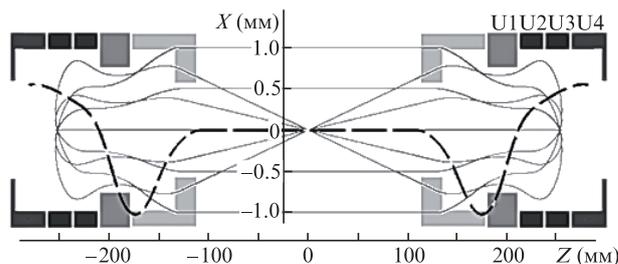


Рис.3. Структура электродов, осевое распределение потенциала (штриховая линия) и ионные траектории (сплошные линии) во времяпролетном масс-анализаторе типа рефлектрона.

жен в [33]. Рассчитанная без учета эффектов кулоновского взаимодействия разрешающая способность прибора $m/\Delta m = 150000$, однако эффекты самофокусировки и коалесценции приводят к тому, что реальная разрешающая способность не превышает 100000.

Для демонстрации развития явления самофокусировки в процессе колебаний на рис.4 представлены диаграммы время–энергия, характеризующие эволюцию ионного пучка, состоящего из 1000 ионов с $m/z = 190$, в центральной плоскости многоотражательной системы. Начальные координаты X_0, Y_0 ионных траекторий распределены равномерно в диапазоне $-0.6 \dots 0.6$ мм, начальный разброс координаты Z_0 задан нулевым. Начальная энергия и энергетический разброс ионов на главной траектории при входе в инжекционную систему, где пучок приобретает энергию 500 эВ, также предполагается равным нулю.

В отличие от диаграмм рис.4 (слева), где кулоновское взаимодействие не учитывалось, на диаграммах справа временной разброс распределений колебаний ионов постепенно стабилизируется, что является проявлением эффекта самофокусировки.

Для того чтобы обнаружить явление коалесценции, состоящее в резонансной синхронизации движения ионов с близкими отношениями m/z , пучок ионов должен совершить достаточное количество колебаний. На рис.5 представлены распределения времени пролета в центральной плоскости рефлектрона для ионного пучка, содержащего две одинаковые по числу частиц группы ионов с отношением $m/z' = 196.00$ и 196.02 , (100 частиц на рис.5,а и 150 частиц на рис.5,б). При этом каждый ряд на рис.5 соответствует одному, пяти или девяти колебаниям.

Эволюция ионного пучка без учета кулоновского взаимодействия между частицами приводит к тому, что временной интервал между частицами с различными m/z монотонно увеличивается. Расчеты показали, что в этом случае разность времен пролета («разбегание») двух упомянутых выше групп частиц после девяти колебаний составляет 8 нс.

На рис.5,а показана эволюция аналогичного пучка ионов с учетом кулоновского взаимодействия при общем числе заряженных частиц, равном 100. Динамика подгрупп ионов здесь несколько иная, чем в случае, когда кулоновское взаимодействие игнорируется, однако временное «разбегание» частиц с близкими отношениями m/z все еще наблюдается. Поскольку цена деления на рисунке составляет 2 нс, можно констатировать, что после девяти колебаний «разбегание» групп ионов равно 4 нс на полувысоте.

На рис.5,б полное число взаимодействующих заряженных частиц составляет уже 150. Видно, что всего полтора кратное его увеличение радикально меняет карти-

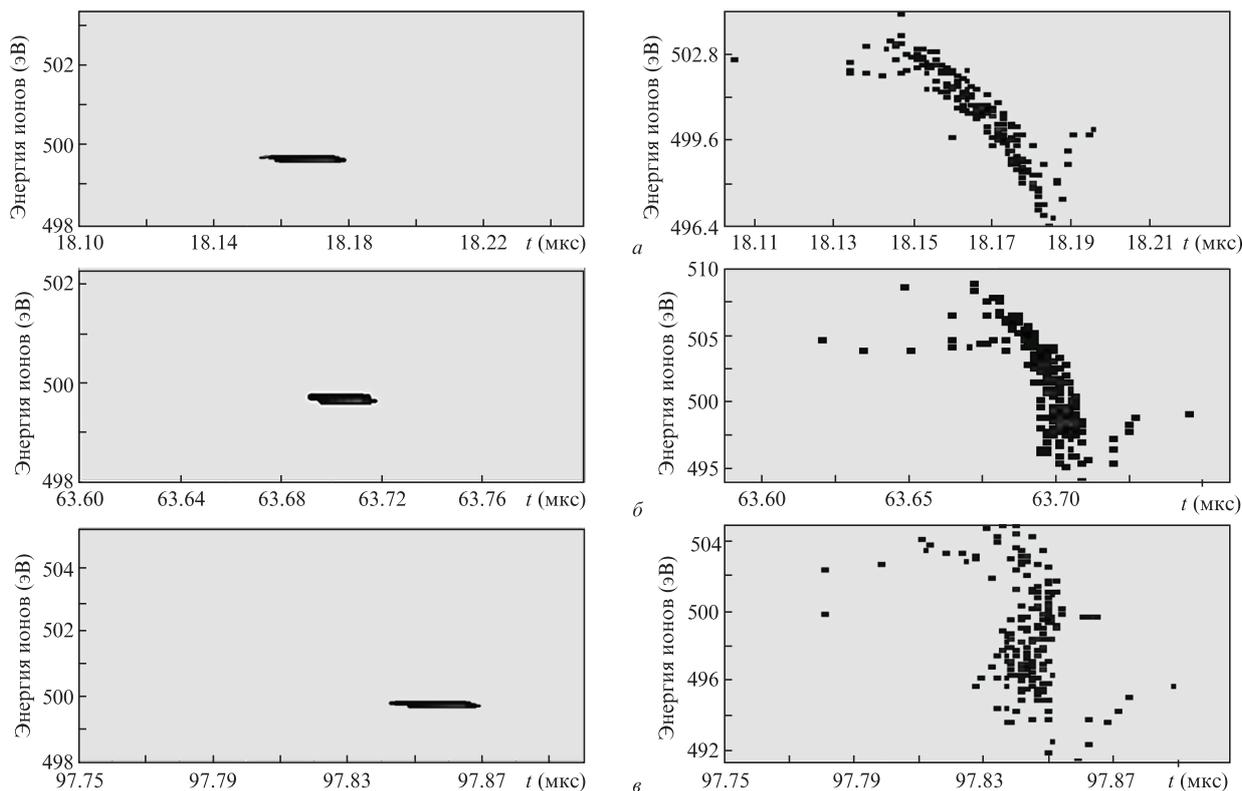


Рис.4. Диаграммы время–энергия, характеризующие состояние ионного пучка в центральной плоскости рефлектрона после одного (а), трех (б) и пяти (в) колебаний. На диаграммах слева, в отличие от диаграмм справа, кулоновское взаимодействие не учитывалось.

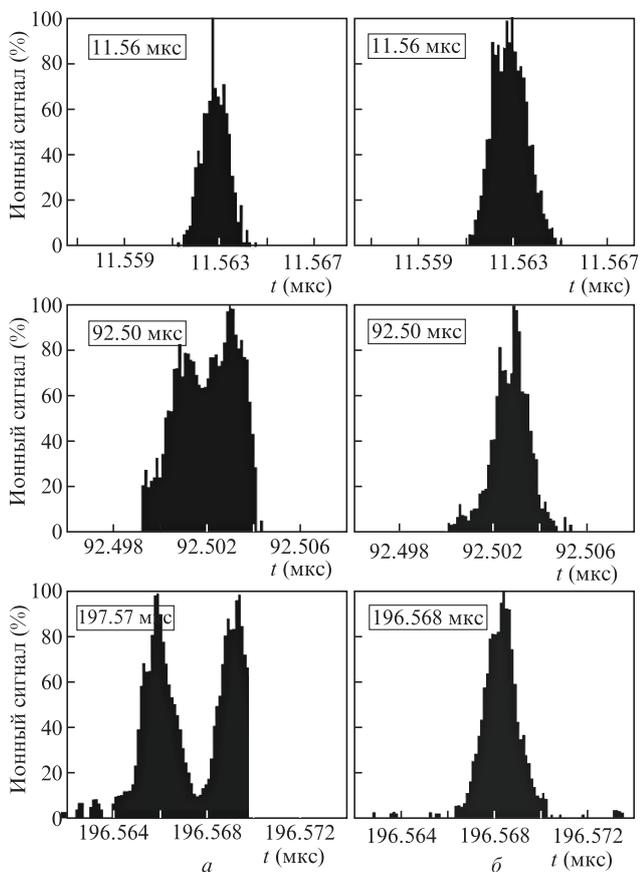


Рис.5. Эволюция пучка ионов с близкими отношениями m/z (196 и 196.02), представленная в виде гистограмм времени пролета с учетом кулоновского взаимодействия для 100 (а) и 150 (б) элементарных зарядов.

ну их движения. Обе подгруппы движутся как единое целое, и размеры ионного облака практически не меняются. Фактически это означает, что рассматриваемые массы становятся неразрешимыми. Таким образом, влияние эффекта коалесценции может существенно снижать разрешающую способность рефлектрона.

Важно отметить, что рассмотренные численные эксперименты свидетельствуют о возможности использования абберационных методов для оценки предела разрешающей способности, обусловленного такими явлениями, как самогруппировка и коалесценция. Сравнительно малое число элементарных зарядов (всего 150), потребовавшееся для обнаружения указанных эффектов, говорит о том, что при современных методах ионизации, когда анализу подвергаются ионные пакеты, состоящие из десятков или даже сотен тысяч заряженных частиц, учет кулоновского взаимодействия становится решающим фактором, определяющим разрешающую способность масс-спектрометра.

6. Заключение

Теоретические подходы к моделированию кулоновских эффектов в ионных пучках, развитые ранее на основе модифицированного алгоритма Барнса–Хата и теории аббераций, адаптированы к расчету многоотражательных масс-спектрометрических систем. Разработана вычислительная процедура расчета зеркального потенциала, индуцируемого объемным зарядом ионного пучка на задающих поле электродах. Создан алгоритм, позволяющий при расчете зеркального потенциала динамически определять положение ионного облака относительно задающих поле электродов и, таким образом, в процессе счета принимать во внимание только те участ-

ки электродов, которые непосредственно влияют на временные и пространственные характеристики ионного пучка.

Совокупность разработанных специализированных вычислительных методов и алгоритмов программно реализована в виде отдельного модуля пакета прикладных программ MASIM 3D, прошедшего всестороннее тестирование на модельных задачах.

Для иллюстрации эффективности разработанного программного обеспечения выполнены расчеты кулоновской динамики ионных пучков во времяпролетном масс-анализаторе типа рефлектрона. Численные эксперименты позволили выявить и детально исследовать ограничения разрешающей способности прибора, обусловленные резонансными кулоновскими эффектами самогруппировки и коалесценции групп частиц с близкими массами.

Таким образом, создан надежный и универсальный программный инструмент, который позволяет с учетом кулоновского взаимодействия оптимизировать распределение потенциалов на элементах ионной оптики и, следовательно, повышать разрешающую способность современных масс-спектрометрических приборов.

Тестирование разработанных алгоритмов и проведение численных экспериментов выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.579.21.0020, уникальный идентификатор RFMEFI57914X0020).

1. Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмикк Д.В., Загулин В.А. *ЖЭТФ*, **64**, 82 (1973).
2. Wollnik H., Casares A. *Int. J. Mass. Spectrom.*, **227**, 217 (2003).
3. Wollnik H., Casares A., Radford D., Yavor M. *Nucl. Instrum. Methods (A)*, **519**, 373 (2004).
4. Явор М. И., Веренчиков А. Н. *Научное приборостроение*, **14**, 38 (2004).
5. Yavor M., Verentchikov A., et. al. *Phys. Proc.*, **1**, 391 (2008).
6. Makarov A., Greenfield D. UK Patent Application, GB 2455977, 209.
7. Knight R.D. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 221 (1981).
8. Siegbahn K., Kholine N., Golikov G. *Nucl. Instrum. Methods (A)*, **384**, 563 (1997).
9. Makarov A. *Anal. Chem.*, **72**, 1156 (2000).
10. Makarov A., Giannakopoulos A. US Patent US2012138785.
11. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. *ДАН СССР*, **277**, 379 (1984).
12. Yamashita M., Fenn J.B. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1984).
13. Karas M., Bachmann D., Bahr D., Hillenkamp F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **78**, 53 (1987).
14. Tanaka K., Waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y., Yoshida T., Matsuo T. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2**, 151 (1988).
15. Тальрозе В.Л., Любимова А.Л. *ДАН СССР*, **86**, 909 (1952).
16. Revelskii I., Yashin Y., Kurochkin V., Kostyanovskii R. *Industrial Laboratory*, **57**, 243 (1991).
17. Cody R.B., Laramée J.A., Durst H.D. *Anal. Chem.*, **77**, 2297 (2005).
18. Жабин С.Н., Пенто А.В., Гречников А.А., Бородков А.С., Сартаков Б.Г., Симановский Я.О., Алимбиев, С.С. *Квантовая электроника*, **41**, 835 (2011).
19. Пенто А.В., Никифоров С.М., Симановский Я.О., Гречников А.А., Алимбиев С.С. *Квантовая электроника*, **43**, 55 (2013).
20. Гюйгенс Х. *Три мемуара по механике* (М.: Изд. АН СССР, 1951).
21. Pedersen H.B., Strasser D., Ring S., Heber O., Rappaport M.L., Rudich Y., Sagi I., Zajfman D. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, (5), 055001-1 (2001).
22. Pedersen H.B., Strasser D., Amarant B., Heber O., Rappaport M.L., Zajfman D. *Phys. Rev. A*, **65**, 042704 (2002).
23. Zajfman D., Rudich Y., Sagi I., Strasser D., Savin D.W., Goldberg A.S., Rappaport M.L., Heber O. *Intern. J. Mass Spectrom.*, **229**, 55 (2003).
24. Bolotskikh P.A., Grinfeld D.E., Makarov A.A., Monastyrskiy M.A. *Nucl. Instrum. Methods (A)*, **645**, 146 (2011).
25. Kharchenko A., Vladimirov G., Heeren R., Nikolaev E. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **23** (5), 977 (2012).
26. Козлов Б.Н., Кириллов С.Н., Монахов А.М. *Масс-спектрометрия*, **9**, 223 (2012).
27. Vladimirov G., Hendrickson C.L., Blakney G.T., Marshall A.G., Heeren R.M., Nikolaev E.N. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **23**, 375 (2012).
28. Greenfield D.E., Monastyrskiy M.A., Tarasov V.A. *Software Demonstrations Abstract Book, «CPO-7» Intern. Conf.* (Cambridge, UK: Cambridge, 2006, p. 23).
29. Barnes J., Hut P. *Nature*, **324**, 446 (1986).
30. Grinfeld D.E., Monastyrskiy M.A. *Phys. Procedia*, **1**, 217 (2008).
31. Greenfield D., Monastyrskiy M. *Selected Problems of Computational Charged Particle Optics* (Netherlands: Elsevier, AIEP, 2009).
32. Быков В.П., Герасимов А.В., Турин В.О. *УФН*, **165**, 955 (1995).
33. Grinfeld D., Giannakopoulos A., Kopaev I., Makarov A., Monastyrskiy M., Skoblin M. *Europ. J. Mass Spectrom.*, **20**, 131 (2014).