

Kvadrupol–massespektrometer

Ursula Gibson, Vegard Flovik, Jon Andreas Støvneng
Trygve Sjørgård, Grunde Wesenberg

Februar 2016

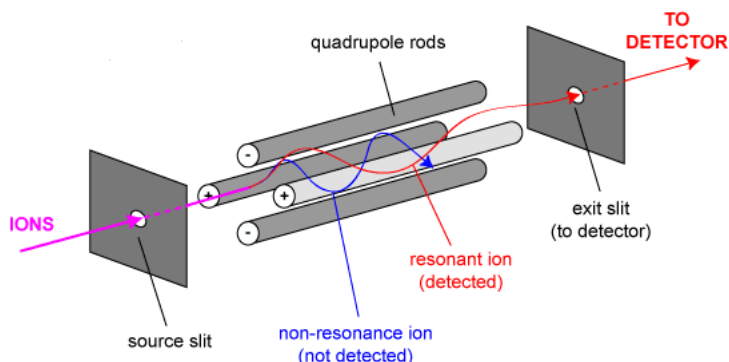
1 Innledning

I en rekke anvendelser innen fysikk, kjemi og biologi er det avgjørende å kunne fastlegge hva slags atomer og molekyler som dannes i ulike prosesser som inngår i eksperimentene som utføres. Da er *massespektrometri* som regel en god metode. Prinsippet er enkelt og baserer seg i bunn og grunn på Newtons andre lov, $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$, som viser at partikler med ulik masse m får ulik akselerasjon $\mathbf{a}$, og dermed ulik bevegelse når de utsettes for en gitt kraft $\mathbf{F}$. Verdens minste fotballer, C_{60} (såkalte buckyballs), ble oppdaget via et unormalt kraftig signal i et massespektrum, og det var verdt en nobelpris!

Kraften det er snakk om her er enten magnetisk eller elektrostatisk og innebærer dermed at molekylene må ha en netto ladning q , de må være *ioner*. Både magnetisk og elektrostatisk kraft på en ladning i bevegelse er proporsjonal med ladningen, slik at ulike ioner med ulike masse-ladningsforhold m/q kan separeres fra hverandre. Hvis ioner med ulik masse sendes inn i et område med et uniformt magnetfelt $\mathbf{B}$, vil de følge sirkulære baner med ulik radius, som en følge av den magnetiske kraften $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. Ioner med lik ladning og ulik masse som akselereres i et konstant elektrisk felt, vil oppnå samme kinetiske energi, og dermed ulik hastighet. Massen kan dermed bestemmes ved ganske enkelt å måle hvor lang tid de ulike ionene bruker på å tilbakelegge samme strekning ("time-of-flight" spektrometri). Begge disse teknikkene krever forholdsvis stort utstyr.

Et mer hendig instrument for massespektrometri består av fire parallelle sylindriske elektroder som plasseres i hvert sitt hjørne av et kvadrat, og som parvis kobles til potensialer $V(t) = \pm(V_{DC} + V_{AC} \cos \omega t)$, slik at to diametralt motstående elektroder til enhver tid har samme potensial V mens de to andre har potensial $-V$. Positivt og negativt potensial tilsvarer henholdsvis positiv og negativ ladning på elektrodene (dersom $V = 0$ tilsvarer nøytrale elektroder), slik at de fire elektrodene tilsvarer en elektrisk kvadrupol, og derav betegnelsen på instrumentet. Ioner som sendes inn nær og (praktisk talt) parallelt med kvadrupolens akse, vil følge baner som bestemmes av frekvensen og amplitudene som inngår i potensialet $V(t)$, og som vi skal se, vil ionenes masse være avgjørende for om banen blir stabil eller ikke. En

stabil bane betyr at partikkelen passerer gjennom instrumentet uten stadig økende avbøyning, som illustrert i Figur 1 (rød bane).

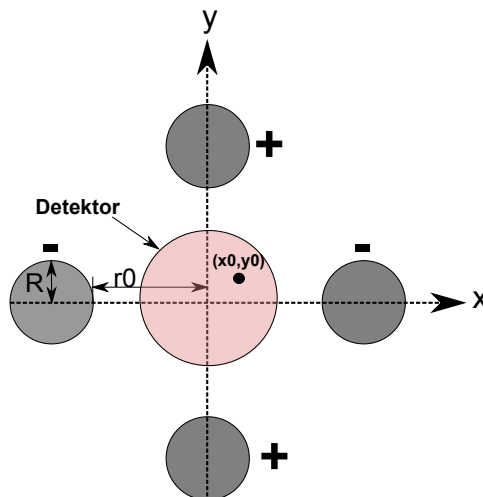


Figur 1: Skisse av et kvadrupol-massespektrometer. Figuren er hentet fra <http://www.bris.ac.uk/nerclsmf/techniques/gcms.html>.

La oss anta at vi har positivt ladde ioner, $q > 0$. På senteraksen (z -aksen), like langt fra hver av de fire elektrodene, er det elektriske feltet null. Potensialfunksjonen $V(x, y)$ har her et sadelpunkt, som for en positiv ladning representerer henholdsvis en stabil og en ustabil likevekt relativt de positive og de negative elektrodene. Dersom AC-komponenten av potensialet har en større amplitude enn DC-komponenten (dvs $V_{AC} > V_{DC}$), vil elektrodene skifte fortegn en andel av perioden, og retninger for stabil og ustabil likevekt bytter rolle. Riktige tunge ioner påvirkes lite av slike kortvarige endringer i kreftenes retning. De vil derfor ikke nå fram til de positive elektrodene, men derimot drive i retning av en av de negative elektrodene. Lette ioner vil påvirkes i mye større grad av at kreftene til stadighet skifter retning, og for noen kombinasjoner av spenningsamplituder kan disse ionene unngå de negative elektrodene og kolliderer med de positive. Utvalgte ioner, som verken er for tunge eller for lette, kan unngå samtlige elektroder og nå fram til en detektor i enden av apparaturen. Dermed vil instrumentet fungere som et slags båndpassfilter, som kun slipper gjennom ioner med masse i et intervall $m \pm \Delta m$. Ved å endre amplitudene V_{DC} og V_{AC} kan instrumentet stilles inn på en ønsket masseverdi m , og med finjustering av de ulike parametrene kan masseoppløsningen $\Delta m/m$ optimaliseres. Prosentandelen av ioner med "riktig" masse som slipper gjennom filteret og når fram til detektoren er typisk en sentral størrelse. Denne andelen påvirkes av hvor følsomt instrumentet er for spredning i partiklenes posisjon og hastighet når de kommer inn i filteret.

2 Oppgaver

Vi minner om bevegelsesligningen (Newtons 2. lov) $\mathbf{a} = q\mathbf{E}/m$ for en partikkel med masse m og ladning q i et elektrisk felt $\mathbf{E} = -\nabla V$. Her er V det elektriske potensialet, og $\mathbf{a} = \ddot{\mathbf{r}}$ er partikkelens akselerasjon. Denne enkle differensialligningen, kombinert med superposisjonsprinsippet, gir et utgangspunkt for å beregne en partikkels bevegelse i feltet fra praktisk talt en hvilken som helst ladningsfordeling.



Figur 2: Tverrsnitt av kvadrupolapparaturen. Elektrodene (grå) har parvis potensial med lik absoluttverdi men motsatt fortegn. En vekselspanning $V_{AC} \cos \omega t$ sørger for at polariteten snus med frekvens $f = \omega/2\pi$. En detektor (rosa) i enden av apparaturen registrerer ioner som følger stabile baner uten for stor avbøyning. Ionene kommer inn i kvadrupolfeltet i posisjon (x_0, y_0) med hastighet v praktisk talt langs z -aksen.

Fire lange sylindriske elektroder (Figur 2) med uniform overflateladning gir et elektrisk felt $\mathbf{E}$ som er en superposisjon av fire bidrag, rettet henholdsvis radielt ut fra de to positive elektrodene og radielt inn mot de to negative elektrodene. Feltstyrken fra en uniform linjeladning er omvendt proporsjonal med avstanden, $E(r) \sim 1/r$, slik at potensialet blir $V(r) \sim \ln r$.

I et virkelig massespektrometer, med elektroder med radius R , vil overflateladningen på elektrodene ikke være uniformt fordelt, på grunn av elektrostatiske vekselvirkninger mellom elektrodene. For enkelhets skyld skal vi her bruke et *modellpotensial* $V(x, y)$ som i all hovedsak gjengir det virkelige potensialet i området mellom elektrodene. Et *hyperbolsk* potensial, $V(x, y) \sim (x^2 - y^2)/r_0^2$, er enkelt og fungerer bra. Med $V(t)$ fra innledningsavsnittet inkludert blir det komplette potensialet på formen

$$V(x, y, t) = (V_{DC} + V_{AC} \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}.$$

Det tilhørende elektriske feltet har da komponenter

$$\begin{aligned}E_x &= -\frac{dV}{dx} = -(V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \cos \omega t) \frac{2x}{r_0^2}, \\E_y &= -\frac{dV}{dy} = (V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \cos \omega t) \frac{2y}{r_0^2},\end{aligned}$$

med en særdeles enkel romlig avhengighet.

2.1 Oppgave 1

Tegn en kvadrupol, med positive punktladninger q på x -aksen i $x = \pm r_0$ og negative punktladninger $-q$ på y -aksen i $y = \pm r_0$, og skisser kvalitativt feltlinjer for det elektriske feltet $\mathbf{E}$. Skisser i en tilsvarende figur feltlinjer for det elektriske feltet som tilsvarer det hyperbolske potensialet. Basert på disse skissene, i hvilket område vil du si at det hyperbolske potensialet og potensialet fra de fire linjeladningene har kvalitativt samme form?

2.2 Oppgave 2

Skriv så funksjoner i MATLAB som illustrerer $\mathbf{E}(x, y)$ og $V(x, y)$, både for fire linjeladninger og for det hyperbolske potensialet, i et kvadratisk område $-2r_0 < x < 2r_0$, $-2r_0 < y < 2r_0$. Sammenlign de to figurene med skissene dine fra Oppgave 1. I resten av prosjektet skal vi bruke det hyperbolske potensialet.

MATLAB-tips: Bruk `meshgrid` til å definere punkter på det kvadratiske området, og `streamslice` og `contour` til å plote henholdsvis feltlinjer og ekvipotensialkurver. Kommandoen `[a,b]=gradient(-c);` kan med fordel benyttes når feltkomponentene E_x og E_y skal beregnes med utgangspunkt i potensialet $V(x, y)$, spesielt for de fire linjeladningene.

2.3 Oppgave 3

Lag en funksjon i MATLAB som bruker Euler-metoden ("forward Euler") til iterativt å beregne partikkelens posisjon og hastighet, med utgangspunkt i posisjon, hastighet og akselerasjon (kraft) i forrige tidssteg. Ved å skrive koden som en funksjon kan denne delen av programmet erstattes av en mer sofistikert metode (Oppgave 5) når du har fått på plass et program som fungerer.

Bruk følgende parametre når du tester koden: La partikkelen være N_2^+ , dvs med masse $m = 28u$ og ladning $q = e$. Velg $r_0 = 3.0$ mm for elektrodens avstand fra senteraksen. La potensialet på elektrodene i første omgang være statisk, med DC-spenning ± 5 V. Velg først startposisjon $x_0 = y_0 = 1.0$ mm og plott partikkelens bane i xy -planet. Vurder om denne ser rimelig ut, i lys av feltlinjediagrammet fra Oppgave 2. Prøv også startposisjon $x_0 = 1.0$ mm og $y_0 = 0$. Blir banen som forventet?

2.4 Oppgave 4

Vi legger nå en AC-komponent til kvadrupolpotensialet. Bruk amplitude $V_{AC} = 45$ V og vinkelfrekvens $\omega = 10^7$ s⁻¹. La partikkelen (N_2^+) komme inn i kvadrupolfeltet med en hastighet 5000 m/s i z -retning, og anta at elektrodene er 10 cm lange. I instrumentets ende er det plassert en detektor som registrerer partikler som følger en stabil bane gjennom apparaturen. La detektorens radius være $r_0/2$, omtrent som i Figur 2. Det betyr at detektoren ”teller” partikkelen dersom den etter 20 μ s er nærmere z -aksen enn $r_0/2$. Underveis i banen betrakter vi partikkelen som ”tapt” (dvs uten mulighet for å nå fram til detektoren) hvis den kommer lenger unna z -aksen enn r_0 .

Skriv programmet slik at det lager et 3D-plott av partikkelens bane gjennom instrumentet. Kontroller at partikkelen, med disse parametrene, følger en stabil bane og når fram til detektoren.

2.5 Oppgave 5

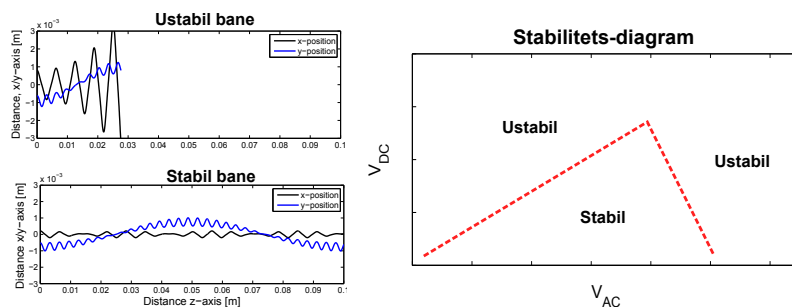
Lag en MATLAB-funksjon som løser bevegelsesligningene med en mer nøyaktig Runge-Kutta-metode (RK4; se læreboka eller wikipedia). Sammenlign Euler-metoden og RK4-metoden ved å øke tidssteget. Finn ut hvor lite tidssteget må være for at hver av de to metodene skal være numerisk stabile.

Tips: I denne oppgaven kan det gi best oversikt å velge statisk potensial og startposisjon på x -aksen, som beskrevet i Oppgave 3. (Hvorfor?)

2.6 Oppgave 6

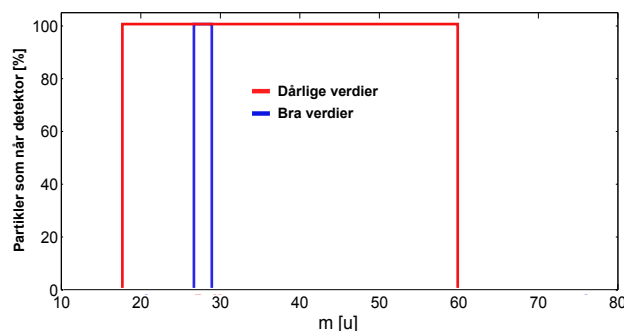
Etter disse innledende manøvrene er du nå klar for å utforske massespektrometerets evne til å filtrere partikler (ioner) ut fra masse-ladnings-forholdet. Vi kartlegger først et stabilitetsdiagram for N_2^+ , med spenningsamplitudene V_{DC} og V_{AC} som parametre. Start med små verdier for begge, for eksempel $V_{DC} = 1$ V og $V_{AC} = 5$ V. Dette vil resultere i en ustabil bane, der partikkelen kolliderer med en av elektrodene (som definert i Oppgave 5; $\sqrt{x^2 + y^2} > r_0$). En økning i verdien av V_{AC} vil etter hvert gi en stabil bane (som definert i Oppgave 5; $\sqrt{x^2 + y^2} < r_0/2$ ved $z = 0.10$ m, evt $t = 20$ μ s). Videre økning av V_{AC} vil etter hvert igjen gi ustabile baner. Ved å gjenta denne oppskriften for økende verdier av V_{DC} kan du nå tegne en kurve i (V_{AC}, V_{DC}) -planet som skiller stabile og ustabile baner for den valgte partikkeltypen. Illustrer også eksempler på henholdsvis en stabil og en ustabil bane ved å plote $x(t)$ og $y(t)$ fram til tidspunktet for henholdsvis telling i detektoren og kollisjon med elektrodene. (Se eksempler i Figur 3.)

Kurven i stabilitetsdiagrammet vil ha et topp-punkt for gitte verdier av V_{DC} og V_{AC} . I området nær topp-punktet vil små endringer i parametrene føre til ustabile baner. Dette er nyttig, for det betyr samtidig at små forskjeller i partiklenes masse-ladnings-forhold vil avgjøre om banen blir stabil eller ikke! Studer dette på følgende måte: Velg verdier for V_{DC} og V_{AC} nær



Figur 3: Til høyre: Stabilitetsdiagram for ioner med gitt q og m . For verdier av spenningsamplituder nedenfor den stiplede kurven vil ionene følge stabile baner. Til venstre: Eksempler på ustabil og stabil bane.

(like under) topp-punktet på kurven og varier partikkelmassen omkring $28u$ (med fast ladning $q = e$). Velg deretter en kombinasjon av V_{DC} og V_{AC} som ligger langt inne i det stabile området (for eksempel samme verdi for V_{DC} som i topp-punktet, men halve verdien for V_{AC}), og varier m på nytt. Er resultatene i tråd med Figur 4? I hvilken grad påvirker spenningsverdiene instrumentets masseopløsning Δm ?



Figur 4: Illustrasjon av instrumentets masseopløsning med "dårlige" (rød kurve) og "bra" (blå kurve) verdier for DC og AC spenningsamplitudene.

2.7 Oppgave 7

Når du nå har funnet optimale verdier for V_{DC} og V_{AC} for deteksjon av N_2^+ , kan du *forutsi* tilsvarende optimale verdier for spenningsamplitudene dersom du ønsket å detektere N^+ ?

Verifiser dine prediksjoner ved å gjenta oppskriften i Oppgave 6 for N^+ , med startverdi $V_{DC} = 2$ V og $V_{AC} = 10$ V, og lokaliser de optimale verdiene (dvs topp-punktet på kurven).

2.8 Oppgave 8

Så langt har partiklene kommet inn i spektrometeret i samme posisjon (x_0, y_0) , og med hastighet nøyaktig langs z -aksen. Dette er selvsagt ikke mulig å få til i virkeligheten. I denne siste oppgaven ser vi på hvordan en statistisk fordeling av startposisjoner og -retninger påvirker masseoppløsningen Δm . La for eksempel partiklene komme inn i instrumentet i posisjoner jevnt fordelt over en sirkulær skive med samme radius som detektoren, dvs med $r = \sqrt{x^2 + y^2} < r_0/2$, og med hastigheter $\mathbf{v}$ som danner en tilfeldig vinkel mellom 0 og 2° med z -aksen. Velg selv om du vil anta lik v eller lik v_z for alle partiklene. (Begge deler vil jo uansett bare være en tilnærming til virkeligheten.)

Ta utgangspunkt i de optimale verdiene for V_{DC} og V_{AC} for $m = 28u$ og velg en *litt* mindre verdi for V_{DC} , slik at du er inne i det stabile området for denne masseverdien. Send deretter et stort antall partikler (for eksempel $N = 1000$) gjennom instrumentet for heltallige masseverdier omkring $28u$. Plott, som funksjon av m , den prosentvise andelen som detekteres, og angi masseoppløsningen Δm .

MATLAB-tips: Kommandoen `a = rand(1)` gir a en tilfeldig verdi mellom 0 og 1.