



# Kvadrupol–massespektrometer

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

Februar 2016

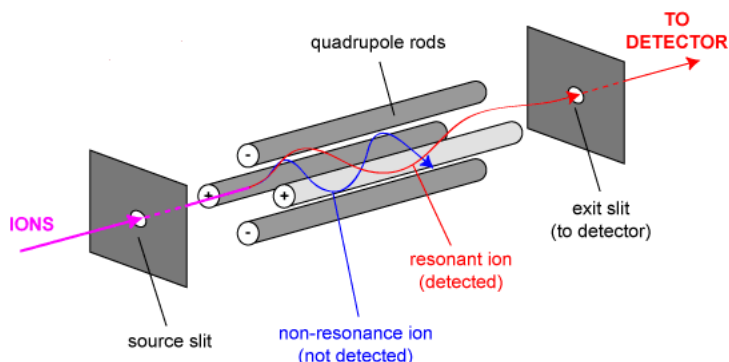
## 1 Innledning

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).

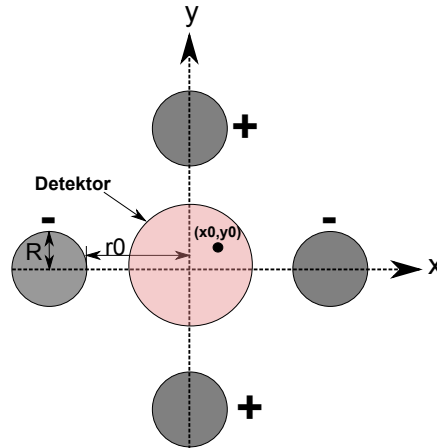


Figur 1: Skisse av et kvadrupol-massespektrometer. Figuren er hentet fra <http://www.bris.ac.uk/nerclsmf/techniques/gcms.html>.

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. Tunge ioner påvirkes lite av slike kortvarige endringer i kreftenes retning. De vil derfor drive ("sakte men sikkert") i retning av en elektrode med negativ DC-komponent. Lette ioner akselereres lett og kolliderer raskt med en av elektrodene. *Passelig tunge* ioner kan drives "hit og dit" i det tidsavhengige elektriske feltet slik at de unngår samtlige elektroder og når 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 variere 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  $\mathbf{v}$  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 vekselvirkning 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

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

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 tilsvarende 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?

(Kommentar: Fire punktladninger er ikke det samme som fire linjeladninger, men i et plan normalt på linjeladningene, som her, blir feltlinjebildet seende likt ut.)

## 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 kun bruke det hyperbolske potensialet. Sjekk derfor at programmet fungerer som det skal for dette potensialet ved å skrive ut verdier av potensial og feltkomponenter i noen utvalgte posisjoner: Bruk  $V_{\text{DC}} = 5 \text{ V}$ ,  $r_0 = 3 \text{ mm}$  og  $V_{\text{AC}} = 0$ , og for eksempel de tre posisjonene  $(x, y) = (0, 0)$ ,  $(1, 0)$  og  $(-1, 1)$  (med mm som enhet).

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. Merk at `gradient`-kommandoen her kun benyttes i forbindelse med *plotting* av feltlinjene. Kommandoen egner seg ikke i forbindelse med beregning av partikkelbaner, siden den gir feltkomponentverdier på et forhåndsbestemt grid av posisjoner.

## 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 elektrodernes avstand fra senteraksen. La potensialet på elektrodene i første omgang være statisk, med DC-spenning  $\pm 5$  V. Velg først startposisjon  $x_0 = y_0 = 1.0$  mm (og starthastighet null) og plott partikkelens bane i  $xy$ -planet. Vurder om denne ser rimelig ut, i lys av feltlinjediagrammet fra Oppgave 2.

Med startposisjon  $x_0 = 1.0$  mm og  $y_0 = 0$  (og fortsatt null starthastighet) har vi et interessant spesialtilfelle, i og med at problemet nå har en enkel og velkjent *analytisk* løsning. Finn denne analytiske løsningen for partikkelens bane  $x(t)$ . Sjekk at programmet gir en numerisk løsning i samsvar med den analytiske løsningen. Partikkelens baner må kunne beregnes med god nøyaktighet i ca  $20 \mu s$  (se neste oppgave). Varier tidssteget  $\Delta t$  og vurder hvor lite  $\Delta t$  må velges for at den numeriske løsningen skal reprodusere den eksakte løsningen i (minst)  $20 \mu s$ .

## 2.4 Oppgave 4

Vi legger nå en AC-komponent til kvadrupolpotensialet. Bruk amplitude  $V_{AC} = 45$  V og vinkelfrekvens  $\omega = 10^7$  s<sup>-1</sup>. 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  $20 \mu s$  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 funksjon som løser bevegelsesligningene med en mer nøyaktig Runge-Kutta-metode (RK4; se læreboka eller wikipedia).

Vi skal nå finne ut hvordan feilen i de to numeriske metodene avhenger av tidssteget  $\Delta t$ , og bestemme en verdi for  $\Delta t$  som gir tilstrekkelig liten feil. Vi bruker i første omgang spesialtilfellet med statisk potensial og startposisjon på  $x$ -aksen, som beskrevet i Oppgave 3. Med kjent analytisk løsning kan du tallfeste feilen i den numeriske løsningen som funksjon av størrelsen på tidssteget. Mer presist: La partikkelen svinge for eksempel 5 hele perioder

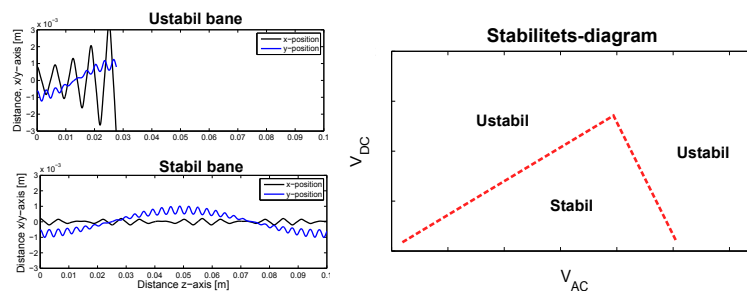
fram og tilbake langs  $x$ -aksen og noter det maksimale avviket mellom den numeriske og den analytiske løsningen, for hver verdi av tidssteget, og for begge numeriske metoder, Euler og RK4. Lag en figur der du i et log-log-diagram plotter den numeriske feilen som funksjon av tidssteget. Finner du rette linjer med stigningstall som forventet? (Se forelesningene.) Still krav om en maksimal relativ numerisk feil mindre enn 0.01% som kriterium for å velge tidssteg.

Når dette er ”under kontroll”, kan du gjøre tilsvarende med et tidsavhengig potensial inkludert. Nå har du ikke lenger analytiske løsninger til rådighet, så du må rett og slett variere tidssteget og avgjøre hvor lite det må være for å gi fysisk meningsfylte resultater.

## 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. Bruk RK4-metoden og en verdi for tidssteget slik at du er trygg på at programmet ditt kan skille fysisk stabile og ustabile baner fra hverandre.

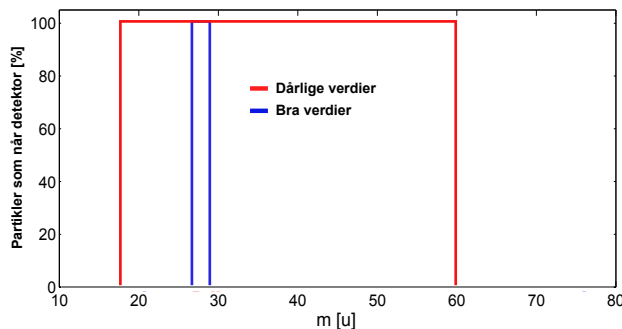
Vi kartlegger først et stabilitetsdiagram for  $N_2^+$ , med spenningsamplitudene  $V_{DC}$  og  $V_{AC}$  som parametre. Start med små verdier for begge, for eksempel  $V_{DC} = 1$  V og  $V_{AC} = 5$  V. Dette vil resultere i en ustabil bane, der partikkelen kolliderer med en av elektrodene (som definert 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  $t = 20$   $\mu$ 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 en stabil og en ustabil bane ved å plote  $x(t)$  og  $y(t)$  fram til tidspunktet for henholdsvis telling i detektoren eller kollisjon med elektrodene. (Se eksempler i Figur 3.)



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.

Kurven i stabilitetsdiagrammet vil ha et toppunkt for gitte verdier av

$V_{DC}$  og  $V_{AC}$ . I området nær topp-punktet vil små variasjoner i disse parametrene kunne endre stabile baner til ustabile, og vice versa. 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 (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 masseoppløsning  $\Delta m$ ?



Figur 4: Illustrasjon av instrumentets masseoppløsning 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  $N^+$ ? Tips: Se på hvordan kraften på ionene skalerer med de aktuelle parametrene.

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 praksis. I denne siste oppgaven ser vi på hvordan en statistisk fordeling av startposisjoner og -retninger påvirker masseoppløsningen  $\Delta m$ . 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  $v$  som danner en tilfeldig vin-



kel mellom 0 og  $2^\circ$  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  $\Delta m$ .

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