

Teoria de Vácuo e Partículas Carregadas 2021- Relatório

Ion Trap 3D

Professor: Ordando Teodoro

Diogo Durão N^o 55739

Mónica Dyreby N^o 55808

1 A Teoria do Ion Trap

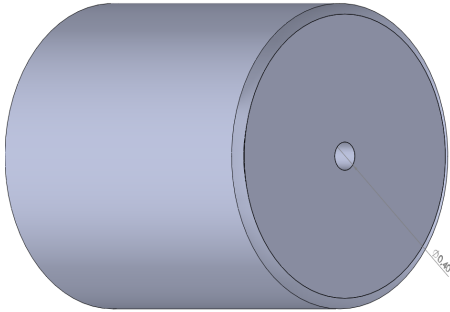
A Quadropole Ion Trap, também apelidada de Radio Frequency (RF) Trap, é um sistema que trapa partículas carregadas através de campos elétricos que alternam no tempo. Pode funcionar tanto como um armazenamento de partículas carregadas, como para um espectrômetro de massa, assim servindo para imensas aplicações diferentes. Há também diferentes tipos de QIP, que também podem ter diferentes formas, tais como a QIP 3D (ou Paul Trap), a Linear Ion Trap (LIT), a Combined Radio Frequency Trap, entre outros.

Vai ser abordado neste relatório o funcionamento de uma Paul Trap, e os resultados da simulação desta por SIMION.

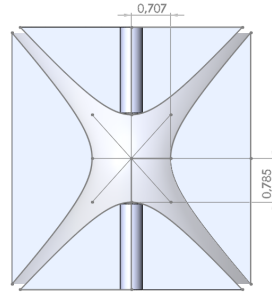
1.1 Funcionamento

Uma Quadropole Ion Trap funciona com um campo oscilante para contrariar a situação prevista pelo Teorema de Earnshaw (*“Não é possível manter uma partícula carregada no equilíbrio num campo eletroestático”*). Ao variar o campo pelas soluções da Equação de Mathieu (que vai ser abordada mais à frente) é possível então manter estas partículas num poço de potencial parabólico, onde as partículas mais densas (maior m/z) estão no fundo e as menos estão mais no exterior. Ao subir a amplitude da tensão AC num dos elétrodos, é possível rodar o poço de potencial e “entornar” os iões menos densos para o detetor, tal como um copo com uma mistura heterogênea.

1.2 Geometria



(a) Modelo 3D da peça



(b) Corte do modelo da peça 3D

Os end-cap electrodes são dois elétrodos geometricamente idênticos e são hiperbolóides de duas folhas a uma distância $2z_0$ um do outro. Estes podem só ser diferentes entre si na quantidade e forma dos seus furos. No caso estudado onde se assume uma fonte externa de iões, cada um deles tem um furo igual no seu centro.

O terceiro elétrodo é o ring electrode, que é um anel em que o furo é um hiperbolóide de uma folha que tem o menor raio igual a r_0 e que está simetricamente entre os end-cap electrodes, de forma a que as retas das assíntotas cruzem no centro do anel e dos end-cap.

Esta geometria é necessária pois assim idealmente produz-se um poço de potencial parabólico. No ideal os elétrodos estenderiam-se até ao infinito, mas como tal não é possível na prática, trunca-se estes e só em primeira aproximação consideram-se estes com extensão infinita. A relação de r_0 e z_0 é também importante. Historicamente, impunha-se que $r_0^2 = 2z_0^2$, mas tal não é necessariamente verdade. A fim de emular uma trap já existente utilizámos $r_0 = 0.707$ cm e $z_0 = 0.785$ cm. Para estes valores a imposição anterior não é verificada - isso é discutido na secção **Ajustes comerciais**.

1.3 Equação de Mathieu

Èmile Mathieu desenvolveu a função de Mathieu para o estudo de peles (de tambores) que oscilavam. A partir da sua investigação Mathieu consegue descrever soluções de estabilidade e instabilidade. Essas ideias são úteis para o estudo de trajetórias de iões aprisionados num Quadrupolo.

A equação de Mathieu é a seguinte:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi))u = 0 \quad (1)$$

Onde u representa as coordenadas espaciais (x , y e z), $\xi = \Omega t/2$ é um parâmetro adimensional (assim Ω é uma frequência se t é tempo) e a_u e q_u são parâmetros adimensionais da equação.

Partindo de $\xi = \Omega t/2$:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \frac{\Omega^2}{4} \frac{d^2u}{d\xi^2}$$

Substituindo na equação 1 e multiplicando por m -massa:

$$m \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{-m\Omega^2}{4} (a_u - 2q_u \cos(\Omega t))u$$

Claramente o lado esquerdo da equação representa uma força aplicada, neste caso num ião.

Dado que u representa as coordenadas espaciais e considerando que as acelerações em x , y e z são independentes, pode-se estudar apenas na direção x :

$$F_x = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Sendo F_x a força sentida por um ião de massa m e carga e num campo de quadrupolo, cujo potencial em cada ponto de x , y , z é ϕ .

Dentro de um quadrupolo o potencial pode ser descrito por:

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2} (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2)$$

Onde λ, σ, γ são constantes, r_0 é o valor descrito em na secção **Geometria**, e ϕ_0 é o potencial elétrico aplicado no elétrodo ring $\phi_0 = U + V \cos(\Omega t)$.

Pelas equações de Laplace é necessário que:

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0$$

Para uma ion trap é necessário $\lambda = \sigma = 1$ e $\gamma = -2$ e para um mass filter $\lambda = -\sigma = 1$ e $\gamma = 0$.

Substituindo estes valores na nossa equação de potencial:

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2}(x^2 + y^2 - 2z^2)$$

Em coordenadas cilíndricas:

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2}(r^2 - 2z^2)$$

Regressando a $F_x = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial x}$:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{2x}{r_0^2}U + V \cos(\Omega t)$$

Assim:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2ex}{r_0^2}U + V \cos(\Omega t)$$

Partindo de $m \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{-m\Omega^2}{4}(a_u - 2q_u \cos(\Omega t))u$ para a direção x podemos então escrever:

$$-\frac{2ex}{r_0^2}U + V \cos(\Omega t) = \frac{-m\Omega^2}{4}(a_u - 2q_u \cos(\Omega t))x$$

Chega-se a:

$$a_x = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2}$$

E:

$$q_x = \frac{-4eV}{mr_0^2\Omega^2}$$

O resultado será o mesmo segundo a direção y e segundo a direção z serão simétricos ($a_x = a_y = -a_z$ e $q_x = q_y = -q_z$).

2 Potenciais nos elétrodos:

Uma vez obtida a equação dos potenciais em coordenadas cilíndricas:

$$\phi = \frac{\phi_0}{r_0^2}(r^2 - 2z^2)$$

Em $r = 0$ e $z = z_0$, ou seja nos elétrodos end-cap, lembrando que $2z_0^2 = r_0^2$:

$$\phi_{0,z_0} = \frac{\phi_0}{r_0^2}(-2z_0^2) = -\phi_0$$

Em $r = r_0$ e $z = 0$, ou seja no eletrodo ring.

$$\phi_{r_0,0} = \frac{\phi_0}{r_0^2}(r_0^2) = \phi_0$$

Contudo, nos ion traps e mass filters com esta geometria, é comum que os potenciais nos end-caps seja nulo, ou seja os end caps estão à terra.

Surge então uma nova equação que descreve os potenciais nos elétrodos:

$$\phi = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(r^2 - 2z^2) + c$$

Sabendo que o potencial no ring é ϕ_0 :

$$\phi_{r_0,0} = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(r_0^2) + c = \phi_0$$

Chega-se a $c = \frac{\phi_0}{2}$ e $\phi_{0,z_0} = 0$ então:

$$\phi = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(r^2 - 2z^2) + \frac{\phi_0}{2}$$

2.1 Ajustes comerciais

Para compensar a existência de multipolos de ordem diferente, o ion trap tem de ser reajustado geometricamente de modo a que $r_0^2 \neq 2z_0^2$, agora:

$$a_r = \frac{8eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

$$q_r = \frac{-4eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

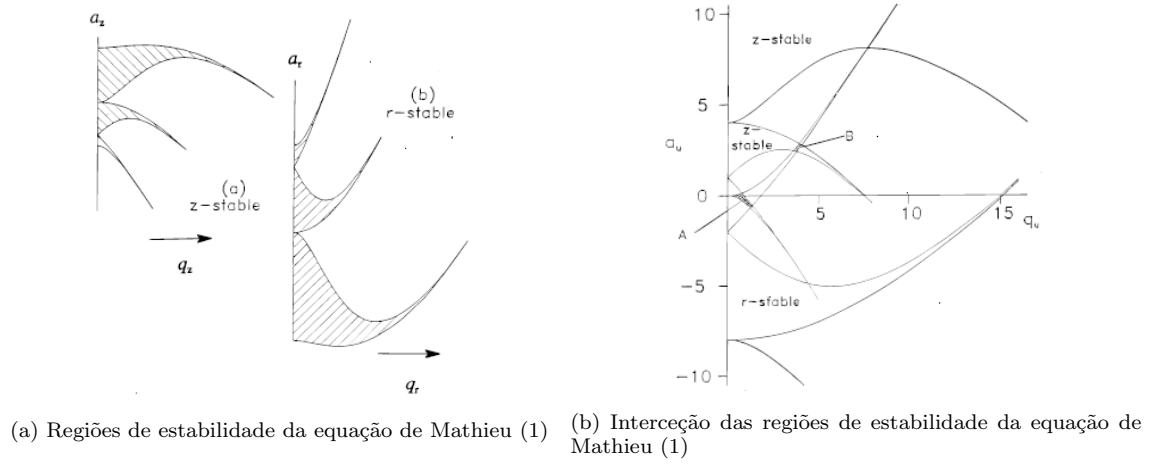
$$a_z = \frac{-16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

$$q_z = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

Para a nossa ion trap utilizámos $r_0 = 0.707\text{cm}$ e $z_0 = 0.785\text{ cm}$, a geometria do ion trap nos instrumentos LCQ e GCQ da Finnigan. Geralmente em quadrupolos comerciais $a_z = 0$, ou seja $U = 0$, ou seja não há tensão DC no ring. Nas experiências relatadas com o SIMION eventualmente utilizou-se $U \neq 0$.

2.2 Estabilidade

Na secção anterior foi referida a estabilidade e instabilidade da equação de Mathieu. No caso do ion trap, estas (in)estabilidades referem-se à trajetória dos iões presos pelo potencial do quadrupolo. Uma trajetória estável é aquela na qual o ião fica aprisionado dentro da trap, e instável é a aquela onde o ião é eventualmente retirado da trap. As soluções da equação de Mathieu descrevem as áreas de estabilidade em z e r , que, quando intercetadas, originam duas outras áreas A e B onde é estável tanto em r e z :



A área B não será explorada para esta ion trap. Na figura 3 é possível ver a área A ampliada. Em especial interesse é o segmento de reta onde $a_z = 0$, onde são trapados iões de uma massa mínima até massa infinita.

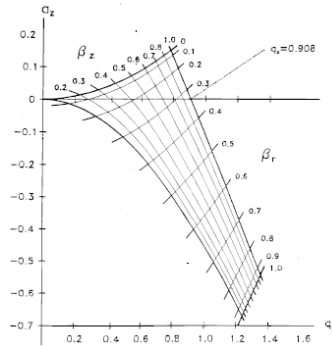


Figura 3: Área A em coordenadas de $a_z(q_z)$, onde $q_z = 0.908$ é o ponto limite para massa/carga quando $a_z = 0$. A massa com este q_z representará a low-mass cut-off (LMCO) neste caso, que é a massa na fronteira da estabilidade/instabilidade. (1) - ver secção **Ion trap como High Pass Mass-Charge Filter**

2.3 β_z , ressonância e profundidade do poço

β_μ é um parâmetro importante para a estabilidade das soluções de Mathieu. As curvas características das soluções são dadas por valores inteiros de β_μ (β_z e β_r no caso da Paul Trap). Para $q_z < 0.4$ e $q_r < 0.2$:

$$\beta_\mu = \sqrt{a_\mu + \frac{q_\mu^2}{2}}$$

O ião tem usualmente uma trajetória que se assemelha a uma curva de Lissajous com as seguintes frequências naturais (chamadas também frequências seculares neste contexto):

$$\omega_\mu = (2n + \beta_\mu) \frac{\Omega}{2}$$

Aplicando uma tensão AC num dos end-caps com a frequência fundamental w_z de um certo tipo de ião que se deseja remover irá instabilizar-se a trajetória deste, retirando-o eventualmente da QIP: este processo chama-se excitação ressonante. Esta é uma forma de aumentar o limite inferior de m/z sem alterar q_z e a_z . Recomenda-se fazer “ion cooling” com gás de Hélio para que os iões fiquem no eixo z durante a excitação (ver secção **Collision.Simple**)

2.4 Ion trap como High Pass Mass-Charge Filter

Quando $a_z = 0$, a ion trap funciona tal como um High Pass Mass-Charge Filter, no sentido em que só as massas a partir do LMCO ficam aprisionadas neste($[\text{LMCO}, +\infty]$). Este LMCO pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\text{LMCO} = \frac{m/z \times q_z}{q_{z\max}}$$

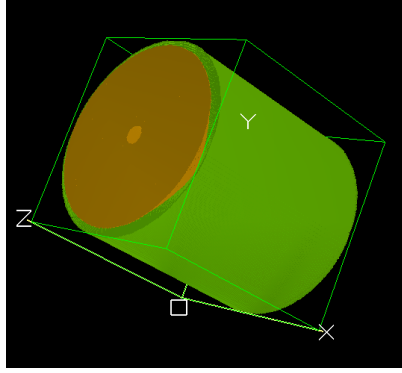
Onde a m/z é a relação massa-carga de uma partícula a aprisionar. Contudo, se quisermos truncar este filtro transformando-o num filtro de banda alguns parâmetros têm de ser alterados. Isso é discutido na secção **Testes**.

2.5 Algumas relações importantes

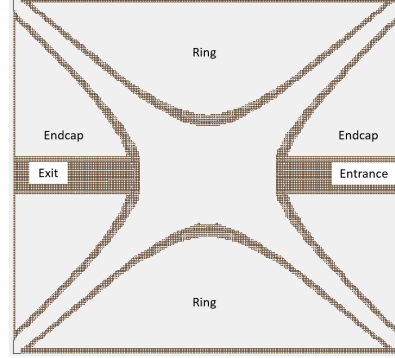
$$\begin{aligned} a_z &= -2a_r \\ q_z &= -2q_r \\ q_{u2} &= \frac{q_{u1}m_1}{m_2} \\ \frac{a_u}{q_u} &= -\frac{2U}{V} \end{aligned}$$

3 SIMION

Uma vez desenhadas em SOLIDWORKS as peças ring e end caps são importadas para o SIMION:



(a) Modelo 3D das peças no SIMION. As cores diferentes representam elétrodos diferentes



(b) Corte longitudinal da Ion Trap no SIMION

Testes

O testes realizados no SIMION para conferir que o comportamento da trap estava segundo o que era expectável foram realizados em torno dos seguintes valores a inserir na secção Variables do SIMION:

- `_amu_mass_per_charge = 134` (massa do ião butilbenzeno)
- `_qz_tune = 0.45` (q_z decidido para o ião butilbenzeno)
- `_end_cap_voltage = 757`

Posteriormente serão adicionados valores aos restantes parâmetros na Variables, estes são nulos até indicado o oposto (excepto `_gas_mass_amu = 4` e `_mean_free_path_mm = 1`)

3.1 Iões originam no centro do ion trap

As partículas criadas para esta análise têm energia cinética = 0.05 eV, segundo a direção x.

3.1.1 Utilizar um q_z maior que 0.908V

Um dos primeiros testes que se fez à ion trap desenvolvida foi realizar o teste para um valor de $q_z > 0.908$ no ião de butilbenzeno. A partir deste valor está previsto que as massas inferiores tenham trajetórias instáveis e não fiquem trapadas, tal como é descrito na figura 3, uma vez que esse valor já não pertence à área de equilíbrio A (para $a_z = 0$). Assim, no parâmetro `_qz_tune` na tabela variáveis, inicialmente colocou-se o valor 0.908, contudo as partículas continuaram em equilíbrio dentro da trap. Num segundo teste utilizou-se o valor 1.1 para q_z : a partir deste valor as partículas de igual e menor massa deixaram de estar aprisionadas na trap. A diferença entre os valores referidos é de ≈ 0.2 que corresponde a um erro de $\approx 21\%$: esta discrepância entre valores pode ser porque $r_0^2 \neq 2z_0^2$, então q_z é um valor aproximado.

3.1.2 Teste do intervalo de m/z permitidos

Para estudarmos se o filtro obedece ao intervalo teoricamente deduzido em **Ion trap como High Pass Mass-Charge Filter** temos de primeiro calcular o LCMO. Assim:

$$\text{LMCO} = \frac{134 \times 0.45}{0.908} = 66.4$$

Ou seja, as relações massa-carga permitidas na trap pertencem ao seguinte intervalo $[66.4, +\infty]$.

Uma vez determinado o intervalo utilizamos as seguintes valores de m/z: 50, 66, 134 e 400. De acordo com a teoria os valores de m/z = 50 e 66 não vão ter trajetórias estáveis, ou seja não estão aprisionados na trap, e as de m/z = 134 e 400 vão permanecer na trap.

Contudo, na simulação do SIMION, para m/z = 66 as partículas ainda estão estáveis dentro da trap. Variando gradualmente esta massa determinámos que para m/z = 53 os iões já saem. Esta diferença pode ser devido a aproximações feitas no q_z e por desvios no cálculo da simulação.

3.1.3 Efeito da convergência nos valores do intervalo simulado

Para efeitos de despiste das falhas da simulação (a cima referidas) devido a convergência insuficiente, esta foi aumentada por um fator de 10^{-2} em relação ao valor das simulações anteriores (0.005) e não se observaram melhorias no LCMO simulado, nem no valor de q_z máximo.

3.1.4 Efeito do a_z no intervalo de m/z permitidas

Anteriormente trabalhou-se com a tensão DC do anel a zero (`_ring_dc_voltage` = 0), o que torna a QIP num filtro m/z passa-alto, como se pode constar pelo gráfico da figura 3.

Se o operador quiser também filtrar partículas mais altas que a massa-carga pretendida, necessitará de impor uma tensão DC para variar o a_z . Assim, teoricamente, o limite inferior de q_z de iões que ficam trapados passa do zero para um valor nominal de $4U/V$ (valor quando $\beta_z = 0$), sendo U a tensão DC e V a tensão AC.

Na nossa simulação aplicou-se uma tensão DC no ring `_ring_dc_voltage` de 60 V ($q_z = 0.450$, $a_z = -0.0713$), que é equivalente a ter um q_z mínimo de 0.317 ou um m/z máximo de 190.2. Experimentou-se trapar iões, originando-os no centro da trap, com m/z = 50, 134, 200 e 400 nestas condições:

- Os de 400 rapidamente saem do interior da Trap;
- Os de 200 mantêm-se uns minutos (na simulação a Max Speed) numa trajetória periódica, mas instável, até que acabam por sair da Ion Trap;
- Os de 134 mantêm uma trajetória periódica e estável;

Estes três resultados eram expectáveis com a teoria. Anteriormente, as partículas de m/z 50 tinham uma trajetória instável, mas tal já não acontece, pois quando se aplica uma tensão DC positiva, o q_z máximo também aumenta (ver figura 3): neste caso vai de 0.908 para aproximadamente 1.05. Este valor é abaixo do q_z do m/z 50, mas isso pode ser pelo erro mencionado no 3.1.1. Por fim, tal não impede de filtrar estas partículas se se recorrer à excitação por ressonância (ver secção **Tickle**)

3.2 Partículas são injetadas no ion trap

Passados os testes onde os iões têm origem no centro da ion trap, é necessário confirmar que a simulação funciona para partículas injetadas na ion trap através de uma das aberturas (ver figura 4b) dos endcaps. Para tal as partículas de m/z igual a 50, 66, 134 e 400 foram introduzidas.

Com a entrada lateral das partículas surgem outros impasses, nomeadamente a barreira de potencial que os iões têm de ultrapassar para entrar na zona entre os 3 eléctrodos. Considerando um feixe de diferentes partículas mono-energético, apenas aquelas que tiverem a relação massa-carga-energia correta podem entrar na trap e apenas as que estiverem dentro do intervalo descrito pelo LMCO permaneceram. A energia do feixe é uma outra forma de limitar superiormente o intervalo de m/z permitido na trap, dado que partículas com maior m/z vão necessitar de menor energia cinética, então se tiverem em excesso poderão sair da Trap sem nunca terem alterado o sentido na trajetória.

Sendo $m/z = 134$ o ião em ênfase nos testes, foram feitas várias simulações para determinar a energia cinética óptima para que estes entrassem na trap sem serem imediatamente expelidos por excesso de energia. O ensaio onde ocorreu o menor número de splats foi aquele onde a energia era 70 eV.

Para $m/z = 400$ ficavam estáveis com 45 eV, as de 66 ficaram estáveis com 300 eV. Para $m/z = 50$ os iões não ficam trapados independentemente da energia cinética aplicada (tal como era de esperar, uma vez que não pertencem ao intervalo obtido de m/z permitidos).

3.3 Tickle

Partindo dos conceitos descritos na secção β_z , **ressonância e profundidade do poço** podemos fazer o Tickle dos iões, ou seja, uma remoção seletiva em m/z dos iões aprisionados na trap, um de cada vez.

Assim, colocando o potencial de um dos eléctrodos end cap a oscilar segundo a seguinte expressão:

$$\phi_{endcap} = G + H \sin(f2\pi t)$$

Onde, na secção Variables no SIMION:

- G corresponde a `_end_cap_dc_voltage`
- H a `_end_cap_voltage`
- f a `_end_cap_frequency`

Foi feito o seguinte teste para verificar o funcionamento do tickle: Para a remoção das iões de $m/z = 50$ que ficaram aprisionadas na trap devido a alterações do valor de a_z (ver: **Efeito do a_z no intervalo de m/z permitidas**), calculou-se a frequência de ressonância w_z e a profundidade do poço de potencial D_z para o ião de 50 (435726.6778 Hz e 114.11775 V, respetivamente) e introduziu-se o potencial ϕ_{endcap} (G permanece nulo) num dos endcaps, excitando assim estes iões, que após algum tempo numa trajetória instável acabam por sair de dentro da QIP, restando apenas como trapados os iões de 134 m/z . Conclui-se então que é possível tornar a Trap num filtro de banda com os ajustes necessários. Notou-se também que a tensão H não necessita de ser igual D_z , podendo ser mais pequena (com 70 V também funcionou).

3.4 Collision_Simple

Na secção β_z , **ressonância e profundidade do poço** é mencionada a importância do Hélio (introduzido, na simulação, pelo programa Collision_Simple) para o funcionamento da trap. Uma boa evidência do impacto do Hélio pode ser obtida através da comparação entre duas simulações, uma onde o parâmetro (na secção Variables no SIMION) `_gas_mass_amu = 4` e outro onde é igual a zero, ou seja sem partículas. Para as mesmas partículas nas mesmas condições e mesmas oscilações é bastante precetível que a trajetória dos iões estáveis com Hélio é mais compacta no centro da trap.

Este programa introduz também o parâmetro `_mean_free_path_mm`, ou seja o livre percurso médio das partículas de Hélio. Claramente, quanto menor for o livre percurso médio mais compactas são as trajetórias finais. De forma similar ao teste da `_gas_mass_amu`, a variação do valor do `_mean_free_path_mm` e sucessiva comparação comprova o efeito esperado deste.

3.5 Notas finais

Repulsão

Com 500 partículas $m/z = 134$ e $a_z = 0$, experimentou-se observar os efeitos da repulsão (com $\text{Fact.} = 1$) na simulação. Notou-se que os iões já não ficam com a sua trajetória cada vez mais comprimida no centro da Trap, preenchendo agora no centro uma forma semelhante a uma elipse. Visto que este efeito não é muito significativo e diminui imenso a velocidade da simulação, foi retirada esta opção nos testes.

Qualidade da integração

A fim de melhorar os resultados de simulação, foi aumentado o valor de T.Qual contudo, um aumento unitário abrandava consideravelmente a velocidade de computação das trajetórias, ou seja era pouco produtivo.

Programas Lua

Os programas lua utilizados para estes testes, foram adaptados dos já disponíveis no exemplo "trap" do SIMION.

3.6 Críticas ao Ion trap simulado

Tal como já foi referido, o intervalo de m/z que deveria ficar aprisionado na trap abrange alguns valores a mais, especulamos que tenha como motivo as aproximações pela desigualdade de r_0^2 e $2z_0^2$, tal como a aproximação feita que dentro desta trap os campos são exclusivamente de quadruplo.

Utilizando o Tickle nos iões pretendidos, é possível puxar todos estes para o detetor. Isto significa que é possível detetar as massas baixas filtradas que estavam inicialmente na trap. O mesmo não é possível utilizando o método de variar a_z visto que as massas altas podem tanto ir para o detetor como pela entrada da Trap. Deve-se fazer uma pesquisa mais profunda sobre maneiras de resolver este problema.

4 Conclusões

Foi possível neste Trabalho Prático realizar com sucesso a simulação de uma Ion Trap 3D, pois todos os testes feitos tiveram resultados próximos dos teóricos.

Referências

- [1] March, R., E. (1997). An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry, *JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY* 32, 351-369.
- [2] Dahl, D., Updated to SIMION8/Lua-D.Manura 2006-08 - ficheiro *README* do exemplo "trap" do SIMION.