

1.1 四极场理论

1.1.1 离子的空间束缚场

首先考虑怎样才能将一个带电离子动态束缚在一个有限的空间内。一个类似的物理原型给出了提示。这个物理原型就是简谐振动,最为简单的就是弹簧振子。小球所受到的回复力使得它在一维空间上的一段有限距离内往复做周期振动。其回复力的数学表达式如公式(1)所示:

$$F_{\text{回}} = -kx \quad \text{公式(1)}$$

从公式(1)能定性的看出,小球所受到的回复力总是和它的位移方向相反。因此小球的运动始终被回复力提供的力场束缚在一个有限距离的空间内。这也就给出了一个方向寻找将电离子束缚在有限空间内的场。

随时间变化的四极场实现了这一功能。理想的随时间变化的四极场能将带电离子束缚在一个有限的空间内^[20]。

1.1.2 四极场的数学形式

四极场可以表示成它在笛卡尔坐标系中位置的线性组合形式^[21]。具体的数学表达式如公式(2)所示:

$$E = E_0(\lambda x + \sigma y + \gamma z) \quad \text{公式(2)}$$

这里 λ 、 σ 和 γ 是加权系数。 E_0 与位置无关,但是可以是时间的函数。值得注意的是,这个场在 x 、 y 和 z 三个方向上是不相关的。这就使得在离子运动分析变得简单。因此四极场的还可以用公式(3)表示:

$$\begin{cases} E_x = E_0 \cdot \lambda \cdot x \\ E_y = E_0 \cdot \sigma \cdot y \\ E_z = E_0 \cdot \gamma \cdot z \end{cases} \quad \text{公式(3)}$$

通过公式 (3)，对于四极场内的任意位置的电场大小都可以得到。同样的，从公式 (3) 中还能看出，对于一个在四极场内运动的离子，它在每一个方向上所受的电场力 Ee 随离子离中轴线距离增加而增大。

根据 $E_x = -\frac{\partial\phi}{\partial x}$ 、 $E_y = -\frac{\partial\phi}{\partial y}$ 和 $E_z = -\frac{\partial\phi}{\partial z}$ ，将公式 (3) 写成电势形式，得到

式公式 (4)：

$$\phi = -\frac{1}{2}E_0(\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \quad \text{公式 (4)}$$

即可以写成公式 (5)：

$$\begin{cases} \phi_x = -\frac{1}{2}E_0 \cdot \lambda \cdot x^2 \\ \phi_y = -\frac{1}{2}E_0 \cdot \sigma \cdot y^2 \\ \phi_z = -\frac{1}{2}E_0 \cdot \gamma \cdot z^2 \end{cases} \quad \text{公式 (5)}$$

假设四极场中无空间电荷存在，则该电场满足拉普拉斯方程，如公式 (6) 所示：

$$\nabla^2 E = 0 \quad \text{公式 (6)}$$

即有：

$$\Delta\phi = 0 \quad \text{公式 (7)}$$

将公式 (4) 代入上式中，可得：

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0 \quad \text{公式 (8)}$$

很显然，有两种最简单的方式简化公式 (4)：

(1) $\lambda = -\sigma; \gamma = 0$ ；将其代入公式 (4) 中，得公式 (9)：

$$\phi = -\frac{1}{2}E_0\lambda(x^2 - y^2) \quad \text{公式 (9)}$$

(2) $\lambda = \sigma; \gamma = -2\sigma$ ；将其代入公式 (4) 中，得公式 (10)：

$$\phi = -\frac{1}{2}E_0\lambda(x^2 + y^2 - 2z^2) \quad \text{公式 (10)}$$

1.1.3 四极场的电极结构

考虑第一种情况，即数学形式为公式 (9) 的四极场，其等势线则如图 (1) 所示。可以看出，等势线在 xy 平面上是一组等轴双曲线，其渐进线方程为 $y = \pm x$ 。且它们的几何形状关于 z 轴四重旋转对称 (four-fold)。

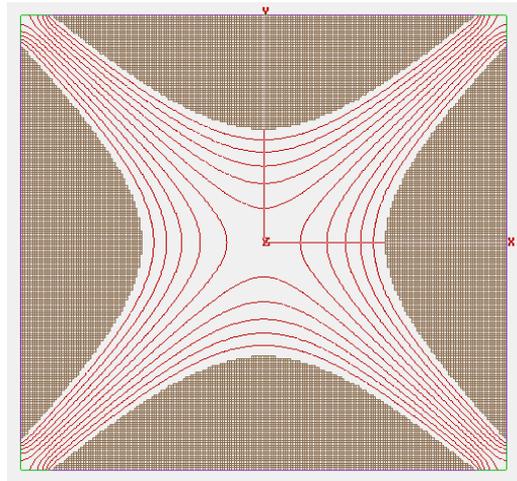


图 1 四极杆滤质器的等势线

这样的电势是由如图 2 所示电极所提供。这一套电极是由四根双曲面杆组成，所施加在四根杆上电势如图示意^[22]。

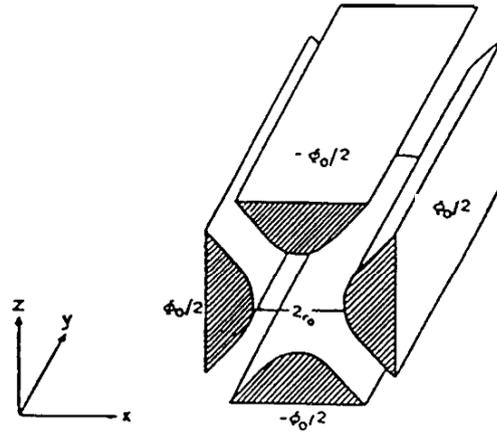


图 2 四极杆的电极杆示意图

若相对极杆间最小距离设为 $2r_0$ ，电极对间的电压为 ϕ_0 ，那么在 x 和 y 方向上的极杆电势分别为 $+\frac{\phi_0}{2}$ 和 $-\frac{\phi_0}{2}$ 。从这可以看出，相邻极杆间所施加电势大小相等但极性相反，而相对极杆间所施加电势大小相等，极性也相同。如此，则公式 (9) 可写成如下形式：

$$\phi = \frac{\phi_0(x^2 - y^2)}{2r_0} \quad \text{公式 (11)}$$

则

$$\lambda = -\frac{1}{r_0} \quad \text{公式 (12)}$$

这种结构称为二维四极杆或者四极杆滤质器。

由于圆杆电极的加工较之双曲面来说要简单很多，因此在实际应用中更多的是用圆杆电极代替双曲面电极，如图 3 所示。

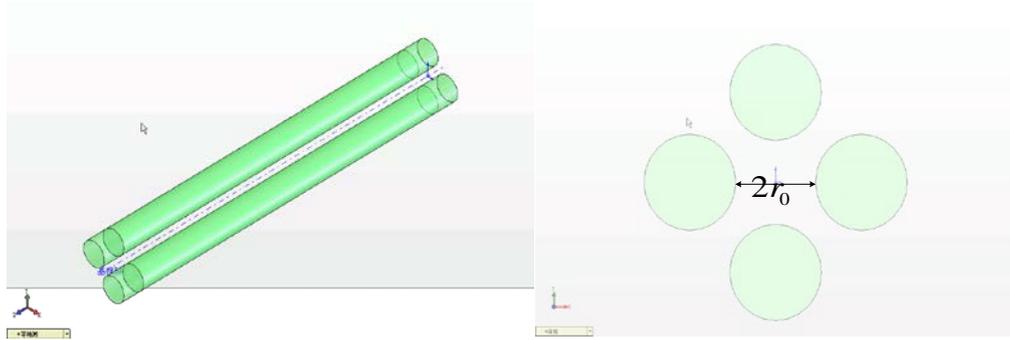


图 3 四极杆的圆型电极杆示意图

这样替代的后果是圆杆电极间所形成的场将不再是理想的四极场。经计算，当圆杆电极半径 $r_{\text{杆}}$ 与场半径 r_0 满足式公式 (2-1) 关系时，圆杆电极间的场最近似与理想四极场。图 3-4 示意了当圆杆电极半径 $r_{\text{杆}}$ 与场半径 r_0 满足公式(2-1) 时，圆杆电极间电场与双曲面电极间电场吻合程度。其中，绿色等势线是圆杆电极的等势线，红色等势线则是双曲面电极的等势线。从图中可以看出，在四根极杆杆间的空间内，两种电极所形成的电场等势线非常吻合，仅仅是在相邻极杆之间空间内的等势线相差很大。幸运的是，离子的运动仅仅是在四根极杆杆间的空间内。如此看来，圆杆电极间的电场完全可以替代双曲面电极所形成的理想四极场。

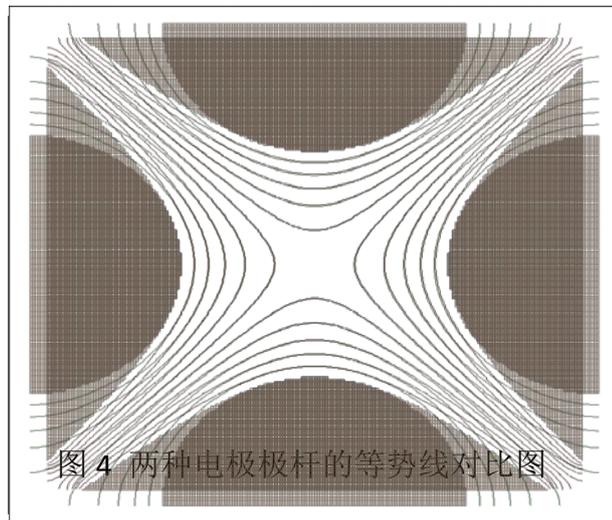


图 4 两种电极极杆的等势线对比图

第二种形式的四极场，即数学形式为公式 (10) 的四极场。它的电极结构如图 5 所示。这一类型被称作三维离子阱。从图中可知，两个端盖电极 (end-cup electrode) 和一个环电极 (ring electrode) 构成了一个离子阱。端盖电极与环电极在 rz 平面中的横截面均是双曲状。由于三维离子阱中的离子在轴向和径向都受到四极场的束缚，因此三维离子阱不仅可以做为质量检测器还可以用于存贮离

子。但由于其空间小，因此在用于离子储存时应注意空间电荷效应。

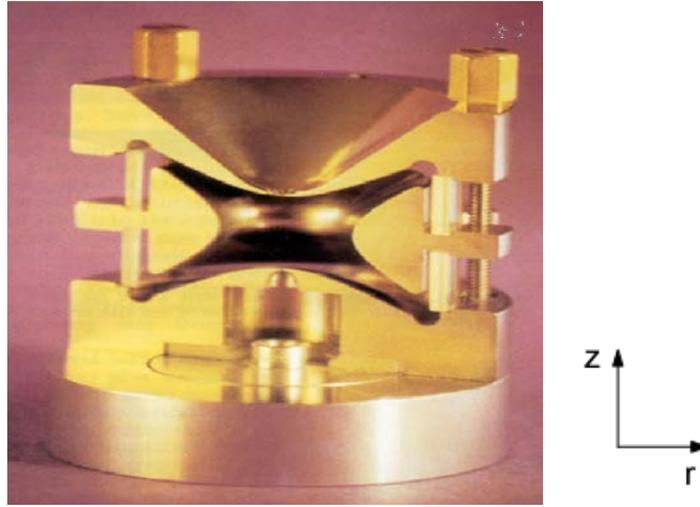
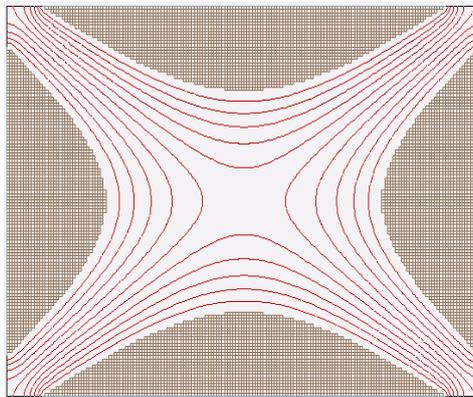


图 5 三维离子阱结构图

再来看离子阱内的等势线，如图 6 示意，其等势线也为双曲线，但与四极杆滤质器相比较有着不同，其渐进线方程是 $z = \pm r / \sqrt{2}$ 而不是 $y = \pm x$ 。因此，该等势线只是关于 x 轴（在 zy 平面内）或 y 轴（在 zx 平面内）的两重旋转对称（two-fold）。这与四极杆滤质器存在区别。



(two-fold)。这与四极杆滤质器存在区别。

图 6 三维离子阱的等势线

同样的，若环电极与端盖电极间的电压是为 ϕ_0 ，则有：

$$\phi = \frac{\phi_0(r^2 - 2z^2)}{2r_0} \quad \text{公式 (13)}$$

通常，将离子阱的端盖电极接地，环电极上的电势置为 ϕ_0 ，由于施加电势的方式不同，于是公式（13）变成^[23]：

$$\phi = \frac{\phi_0(r^2 - 2z^2)}{2r_0} + \frac{\phi_0}{2} \quad \text{公式（14）}$$

以上分析了四极场的数学推导和两种形成四极场的电极形式。鉴于本论文的主要工作是针对于四极杆滤质器，因此本论文接下来的分析对象着重是圆杆电极组成的四极杆滤质器。

1.1.4 四极场内离子的运动方程

1.1.4.1 四极场内离子的动力学模型^[21]

离子在四极场中所受的力由公式（15）给出：

$$\begin{cases} m\ddot{x} = eE_x \\ m\ddot{y} = eE_y \end{cases} \quad \text{公式（15）}$$

由公式（15）和 $E_x = -\frac{\partial\phi}{\partial x}$ 、 $E_y = -\frac{\partial\phi}{\partial y}$ 、 $E_z = -\frac{\partial\phi}{\partial z}$ 得到四极杆滤质器中离子

的运动方程为：

$$\begin{cases} \ddot{x} + \left(\frac{e}{mr_0^2}\right)\phi_0 x = 0 \\ \ddot{y} - \left(\frac{e}{mr_0^2}\right)\phi_0 y = 0 \\ m\ddot{z} = 0 \end{cases} \quad \text{公式（16）}$$

当离子以一定的速度沿 z 方向进入四极杆滤质器时，公式（16）决定了离子在 xz 平面和 yz 平面内的运动形式。

1.1.4.2 四极杆滤质器的驱动电势形式对离子运动轨迹的影响

根据公式 (16)，若 ϕ_0 仅仅是一个常数，在 xz 平面内任何离子的运动形式都是简谐振动，并且它们的离子轨迹都稳定，也即它们的振幅是有限长度。在 yz 平面内，离子的运动相对于 z 轴则发散，最后这些离子都会丢失。如图 7 所示。

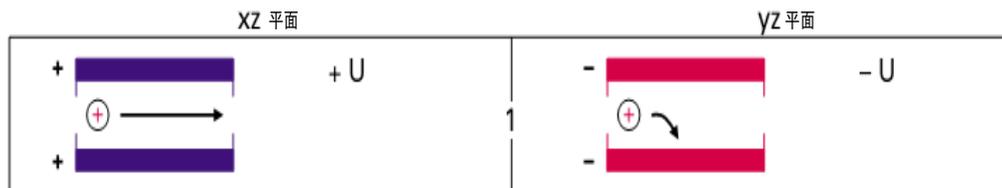


图 7 ϕ_0 为常数时离子运动示意图

另外一方面，若 ϕ_0 是关于时间的周期函数，那么两个平面内的轨迹将会交替出现相对于 z 轴会聚和发散。可以想象，倘若电势 ϕ_0 的周期足够小且离子质量足够大，以至于当 ϕ_0 处于使离子相对于 z 轴发散阶段时，离子不能有效的响应 ϕ_0 所施加的“发散力”而撞上或“逃逸”出四极杆

随时间变化的 ϕ_0 作用在极杆上时杆间等势线分布情况如图 8 与图 9 示意，其形状是马鞍面。在某一瞬间， y 方向极杆电势高于 x 方向极杆电势，其在三维空间内的等势线由图 8 示意；在下一个瞬间 ϕ_0 值发生变化， x 方向极杆电势高于 y 方向极杆电势，其等势线如图 9 所示。

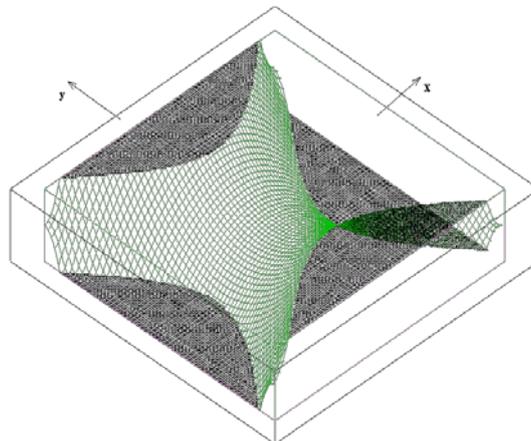


图 8 四极杆滤质器的三维等势线（ y 方向极杆电势高于 x 方向极杆电势）

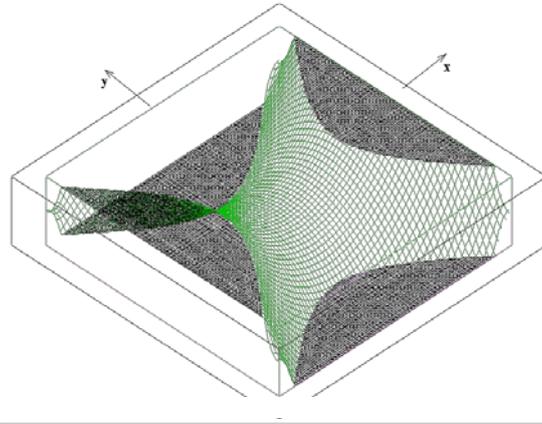


图 9 四极杆滤质器的三维等势线（ x 方向极杆电势高于 y 方向极杆电势）

在驱动电势随时间变化的四极杆滤质器内，离子的运动类似于小球在一个马鞍面上的运动。图 10 中， y 方向上离子运动可看成在图 10 的右图示意的电势阱中做往复运动，而在 x 方向上的离子运动由图 10 的左图示意，离子只有在顶点处才处于不平衡稳定，否则不论在那个位置离子都将滑向 x 方向上的两个极杆。然而，正如以上所分析，由于 ϕ_0 含有交流分量，若离子在 x 方向正要滑靠极杆时，极杆电势发生变化，极杆间的等势线变成图 9 所示，于是， x 方向上离子运动变成了上一时间段内 y 方向上离子的运动，即在 10 的右图示意的电势阱中做往复运动，而此时 y 方向上离子运动则变成了上一时间段内 x 方向上的离子运动，即图 10 的左图示意，离子只有在顶点处才处于不平衡稳定，否则不论在那个位置离子都将滑向 y 方向上的两个极杆。如此周期性的变更，致使离子在 x 方向和 y 方向上不断的变换自己的运动方式，只要控制好 ϕ_0 中交流分量的幅度和频率，使得离子在某一方向上刚好要碰到该方向上的极杆时其运动方式发生改变，使得它向四极场中心运动，那么就能使离子能够有稳定的轨迹而通过四极杆滤质器，实现滤质的功能。

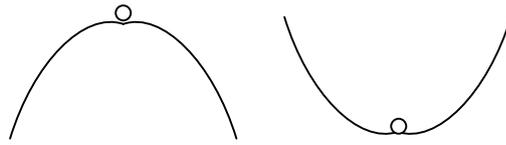


图 10 四极杆滤质器的“电势阱”

若随时间变化 ϕ_0 具有直流分量和交流分量，分析 ϕ_0 中直流成分和交流成分对离子的作用。正如上面所说，质量大的离子相对于质量小的离子不容易被交流分量改变其运动状态，这一点从 $\Delta\vec{v} = \Delta\vec{F}/m$ 便可看出，速度的改变量与质量成反比。在作用力改变量相同的情况下，质量越大其速度改变量越小。当然还可以从另外一方面来理解这一点，即质量大的离子的运动状态变化“响应”交流分量变化慢，而质量小的离子的运动状态变化却能很快的“响应”交流分量的变化。对于直流成分来说，由于电势并不随时间变化，因此其对于质量来说不存在“歧视”。

在 x 方向上，直流分量一直为正，倘若交流分量成分大于直流分量成分，则在某段时间内，其极杆电压将变为负，使得离子轨迹在某段时间内处于发散状态。由上分析可知，质量小的离子受交流分量影响较之质量大的离子要大，因此质量小的离子运动是振幅逐渐增大的振动。而质量大的离子由于交流分量对其影响小，因而直流分量和交流分量对其的总效应还是体现为会聚，因此质量大的离子能够有稳定的轨迹。这种效果可称为“高通”，即质量大的离子容易稳定的通过四极杆滤质器。

相反的，在 y 方向上，由于直流分量的一直为负，而又由于交流成分小于直流成分，所以即便是在某段时间内交流分量为正，由于对于质量大的离子来说，交流分量对其的影响小，因此交流分量和直流分量作用在离子上的总效应体现为发散。而由于质量小的离子的运动状态受交流分量影响大，于是对于某些质量小的离子来说存在着这样一种情况，交流分量的频率和幅度在每当离子的振幅由于“发散力”的作用开始增加的时候正好处于使离子会聚的状态，这样以来，交流分量就能起到“矫正”离子轨迹的作用，因此使得某些质量轻的离子获得稳定的轨迹，从而能够通过四极杆滤质器。这种效果可称为“低通”。即质量小的离子容易稳定的通过四极杆滤质器。

通常 $\phi_0 = U - V \cdot \cos \omega t$ 。其中， U 是直流分量， V 是交流分量的振幅（峰零值）， ω 是角频率（ $\omega = 2\pi f$ ， f 是交流分量的频率，单位是 Hz ）。由上分析，

如图 11 示意，将 x 和 y 两个方向的滤质效果组合起来便有了“带通”的滤质效果。通过以上分析可以看出一个直流分量和一个交流分量组成的 ϕ_0 能够四极杆滤质器的滤质效果。

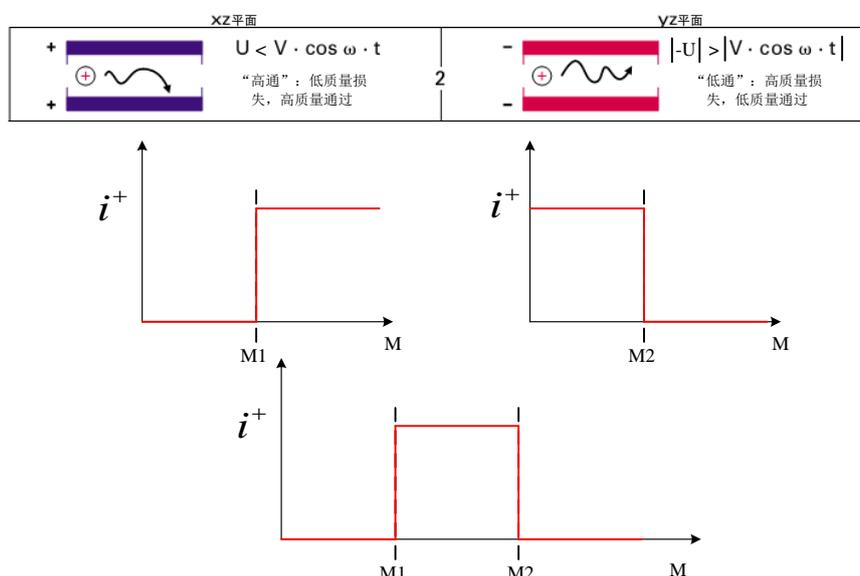


图 11 四极杆滤质器的“低通”和“高通”图

需要特别指出的是，理论上只要 ϕ_0 是周期性的，那么任何形式的 ϕ_0 都能够实现束缚离子运动的目的。因此，矩形波也就能够作为四极杆滤质器的驱动电压，这就为本论文的创新提供了理论基础，本章的最后将着重讨论关于矩形波驱动电压的一系列理论计算。

1.2 正弦或余弦驱动四极杆滤质器的理论计算

本节将介绍正弦或余弦所驱动的四极杆滤质器的运动方程、稳定图以及质量扫描图的计算。

1.2.1 离子的运动方程

1.2.1.1 离子的受力分析^[21]

设相邻极杆间电势差为 $2\phi_0$ ，其中 $\phi_0 = U - V \cdot \cos \omega t$ ，四极杆滤质器中离子的运动方程为：

$$\begin{cases} \ddot{x} + \left(\frac{2e}{mr_0^2}\right)(U - V \cos \omega t)x = 0 \\ \ddot{y} - \left(\frac{2e}{mr_0^2}\right)(U - V \cos \omega t)y = 0 \\ m\ddot{z} = 0 \end{cases} \quad \text{公式 (17)}$$

令 $\xi = \frac{\omega t}{2}$, 则有 $\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\omega^2}{4} \cdot \frac{d^2x}{d\xi^2}$ 和 $\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\omega^2}{4} \cdot \frac{d^2y}{d\xi^2}$, 于是有公式 (18):

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{d\xi^2} + \left(\frac{8e}{m\omega^2 r_0^2}\right)(U - V \cos 2\xi)x = 0 \\ \frac{d^2y}{d\xi^2} - \left(\frac{8e}{m\omega^2 r_0^2}\right)(U - V \cos 2\xi)y = 0 \\ m\ddot{z} = 0 \end{cases} \quad \text{公式 (18)}$$

将公式 (18) 变形, 得到公式 (19)

$$\begin{cases} m \frac{d^2x}{d\xi^2} = -\frac{8e}{\omega^2 r_0^2}(U - V \cos 2\xi)x \\ m \frac{d^2y}{d\xi^2} = \frac{8e}{\omega^2 r_0^2}(U - V \cos 2\xi)y \\ m\ddot{z} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} ma_x = -\frac{8e}{\omega^2 r_0^2}(U - V \cos 2\xi)x \\ ma_y = \frac{8e}{\omega^2 r_0^2}(U - V \cos 2\xi)y \\ ma_z = 0 \end{cases} \quad \text{公式 (19)}$$

令 $k = \frac{8e}{\omega^2 r_0^2}(U - V \cos \omega t)$, 其中 $k(\xi + T) = k(\xi)$, 则公式 (19) 变为:

$$\begin{cases} F_x = -kx \\ F_y = ky \\ F_z = 0 \end{cases} \quad \text{公式 (20)}$$

从公式 (20) 可以看到, 若 k 为正值时, 离子在 x 方向上所受到的力就是回复力, 即离子在 x 方向上的运动就可以看做是简谐振动, 而在 y 方向上所受到的力却是随着位移的增加而增加, 所以是振幅逐渐增加的振动。若这与之前的分析完全吻合。 k 为负值时, 离子在 x 方向上的运动就是振幅逐渐增加的振动, 而此时 y 方向上离子的运动则是简谐振动。由于 ϕ_0 是交流电势, 因此 k 值交替正负, 这样就将离子的轨迹束缚在“稳定”状态。从公式 (20) 中还可以看到, 在四极滤质器中, 离子在 z 方向上的运动则不受力, 所以离子在四极滤质器内不能够被储存。因此, 四极滤质器只能起到“过滤”不同质量数离子的作用。这一点与三维离子阱存在着差别。

从上面的分析可以找到一个重要的线索。通过不断的改变 k 值, 而使得离子在 x 方向和 y 方向上不断的交替进行简谐振动, 使得离子能够在 xy 平面内具有稳定的轨迹。对于传统的四极杆滤质器是通过正弦或者余弦信号来改变 k 值。其缺点之一在于对于大质量数的离子来说, 只能通过增加电压来实现选择离子的功能, 然而过高的射频电压很难获得, 并且对真空度的要求很高以防止放电。更何况过高的射频电压会引起辐射而伤害到人体。其缺点之二在于不能实现扫频过滤。正如本文以前所提, 四极杆滤质器高频电压是通过线圈谐振网络耦合到极杆上, 受到谐振网络共振频率的限制, 其工作频率只能是一个或者有限的几个, 这就使得想通过扫频来避免使用高压来实现大质量数离子过滤的功能变得不现实。而本论文基于以上分析针对传统驱动电压的弊端, 提出了数字化驱动信号, 也即就是利用矩形波信号来驱动四极杆滤质器。本章的作后将详细地介绍用在四极杆滤质器上的数字化驱动信号。

1.2.1.2 离子的运动方程^[24, 25, 26]

令

$$\begin{cases} a_u = a_x = -a_y = \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2} \\ q_u = q_x = -q_y = \frac{4eV}{m\omega^2 r_0^2} \end{cases} \quad \text{公式 (21)}$$

则 x 和 y 方向的离子运动方程均可用公式 (22) 表示:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad \text{公式 (22)}$$

公式 (22) 被称为马绍方程 (Mathieu) 的余弦形式。马绍方程是Hill方程的一个特例, Hill方程如公式 (23) 所示:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a - 2q\psi(\xi))u = 0, \psi(\xi + \pi) = \psi(\xi) \quad \text{公式 (23)}$$

更加精确的离子轨迹方程可由公式 (24) 表达:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a - 2q \cos 2(\xi - \xi_0))u = 0 \quad \text{公式 (24)}$$

其中 ξ_0 被称作“初始相位”。公式 (24) 考虑了离子刚进入四极杆滤质器时交变电场此时的相位对离子的影响。

马绍方程的通解形式如公式 (25) 所示:

$$u = \alpha' e^{\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{2in\xi} + \alpha'' e^{-\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-2in\xi} \quad \text{公式 (25)}$$

式中, α' 和 α'' 为积分常数, 它们决定于离子的初始条件, 即初始位置 \dot{u} 、初始速度 \ddot{u} 和初始相位 ξ_0 。 C_{2n} 和 μ 则决定于 a 和 q 而不是决定于初始条件。于是离子运动的特性取决于 a 值和 q 值而非取决于初始条件, 这是马绍方程的一个重要特征。

公式 (25) 的解分为两类: 稳定解和非稳定解。其解的稳定性取决于 μ 值。

对于 μ 的取值来说, 一共有四种可能性:

- (1) μ 是非零实数: 则 $e^{\mu\xi}$ 或 $e^{-\mu\xi}$ 会引起不稳定性;

- (2) $\mu = i\beta$, μ 是纯虚数, β 不是整数: 则解为稳定值;
- (3) $\mu = \alpha + i\beta$, μ 是复数: e^α 或 $e^{-\alpha}$ 会引起不稳定性;
- (4) $\mu = i\beta$, μ 是纯虚数, β 是整数: 则解为周期性不稳定值。

由于 α 必须为零, 马绍方程的通解变为公式 (26):

$$u(\xi) = \alpha' \sum_{-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{i(2n+\beta)\xi} + \alpha'' \sum_{-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-i(2n+\beta)\xi} \quad \text{公式 (26)}$$

由 $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$, 马绍方程稳定解的表达式可为:

$$u(\xi) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta)\xi + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta)\xi \quad \text{公式 (27)}$$

其中, $A = (\alpha' + \alpha'')$, $B = i(\alpha' - \alpha'')$ 。

1.2.2 正弦或余弦波驱动四极杆滤质器的稳定图

既然 μ 仅仅只是取决于 a 和 q 而不是决定于初始条件, 那么根据稳定条件, 可在 $a-q$ 图中画出稳定曲线^[21], 如图 12 所示。

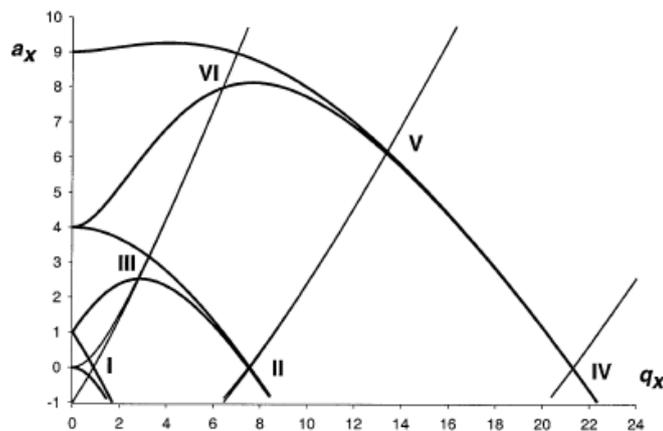


图 12 正弦或余弦波的稳定曲线图

图中，I、II、III、V和VI区域代表在 x 方向和 y 方向上同时稳定的区域。

对于远离原点的区域，例如II、III、V和VI，由于需要施加很高的电压，而且其稳定轨迹也超出了实物装置的边界。所以，区域I相对于其他稳定区域来说更具有实际意义。

区域I放大后的图形由图13示意，该区域的顶点坐标是(0.706,0.23699)。

在 $a-q$ 图中，每一点 (a,q) 在 r_0 、 ω_0 、 U 和 V 都一定的情况下均代表一个质量数。

$a-q$ 图中的稳定区域内所有点表示的是该点对应的质量数的离子都有稳定的轨迹。区域I通常被成为第一稳定区域。

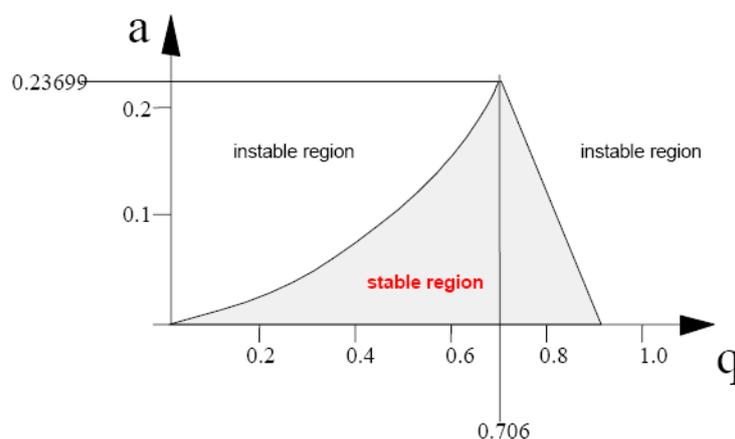


图13 正弦或余弦波的第一稳定区域

四极杆滤质器通过改变电压 U 和 V 来进行质量扫描以实现其滤质功能。值得注意的是，进行质量扫描时扫描电压的角频率 ω 和四极场的半径 r_0 一定。假设某一瞬间极杆上所施加的电压 U_0 和 V_0 ，对于稳定区域内的某一点 (a_0, q_0) ，有质量数为 m_0 的离子满足公式(21)，则在此瞬间质量数为 m_0 的离子具有稳定的轨迹。

而在下一个瞬间，极杆上所施加的电压增加至 U_1 和 V_1 ，仍然对于稳定区域内的这一点 (a_0, q_0) ，由于电压的增加，而要保证 a_0 和 q_0 值不变，那么对应于点 (a_0, q_0) 的离子质量数为 m_1 ，而不是 m_0 。因此在这一瞬间质量数为 m_0 的离子不再具有稳

定的运动轨迹，而质量数为 m_1 的离子则轨迹稳定。这样以来，通过增加电压 U 和 V 就可以实现质量扫描。

同时，四极杆滤质器每次进行“质量扫描”时， ω 和 r_0 一定。根据公式(21)，对于每一组扫描电压 U 和 V 来说， m 越大，则 a 和 q 越小，在 $a-q$ 图内的位置越靠左下角。相反地，若 m 越小，则 a 和 q 越大，在 $a-q$ 图内的位置越靠右上角。

下面在 $a-q$ 图中取五个点，如图 14 示意，分析稳定区域内不同位置对离子运动的影响。

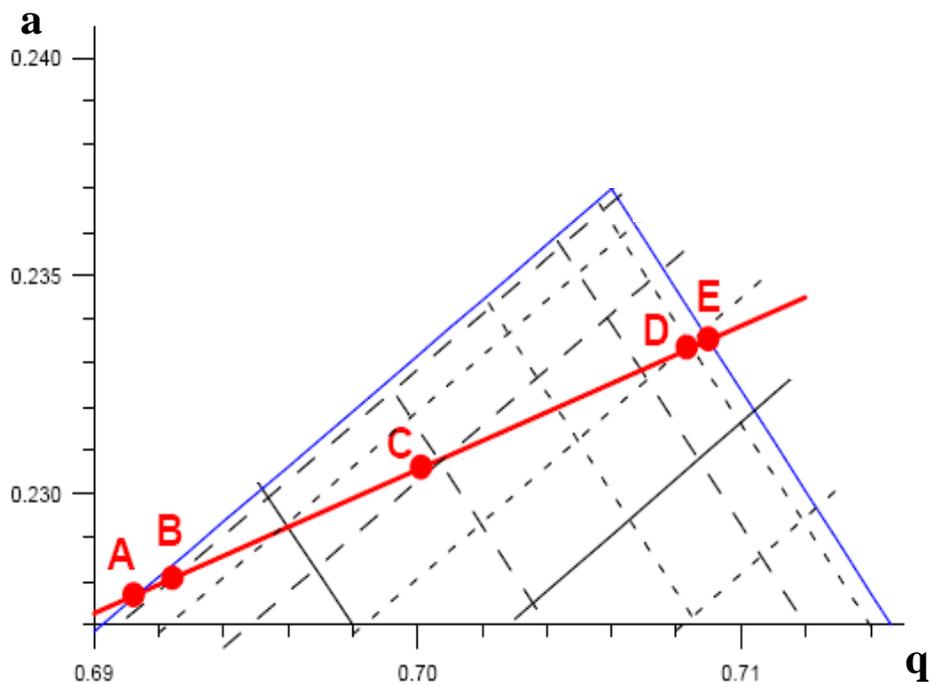


图 14 A、B、C、D、E 五点在稳定区域内位置

$a-q$ 图内：

- (1) A 点坐标 (0.6910,0.2276) :A 点对应的电压使得离子在 x 方向上轨迹稳定，而在 y 方向上轨迹不稳定；
- (2) B 点坐标 (0.6925,0.2280) :B 点对应的电压使得离子在 x 方

向和 y 方向上的轨迹均稳定；

(3) C 点坐标 (0.7015,0.2305) : C 点对应的电压使得离子在 x 方向和 y 方向上的轨迹均稳定；

(4) D 点坐标 (0.7085,0.2330) : D 点对应的电压使得离子在 x 方向和 y 方向上的轨迹均稳定；

(5) E 点坐标 (0.7095,0.2335) : E 点对应的电压使得离子在 y 方向上轨迹稳定，而在 x 方向上轨迹不稳定。

各点在 x 方向和 y 方向上的轨迹图由图 15 示意。从各点的轨迹图中可以看到，A 点和 E 点在稳定区域的边线上，使得 A 点和 E 点在某一方向上轨迹不稳定。而 B 点、C 点和 D 点，它们均位于稳定区域内部，因此轨迹稳定。

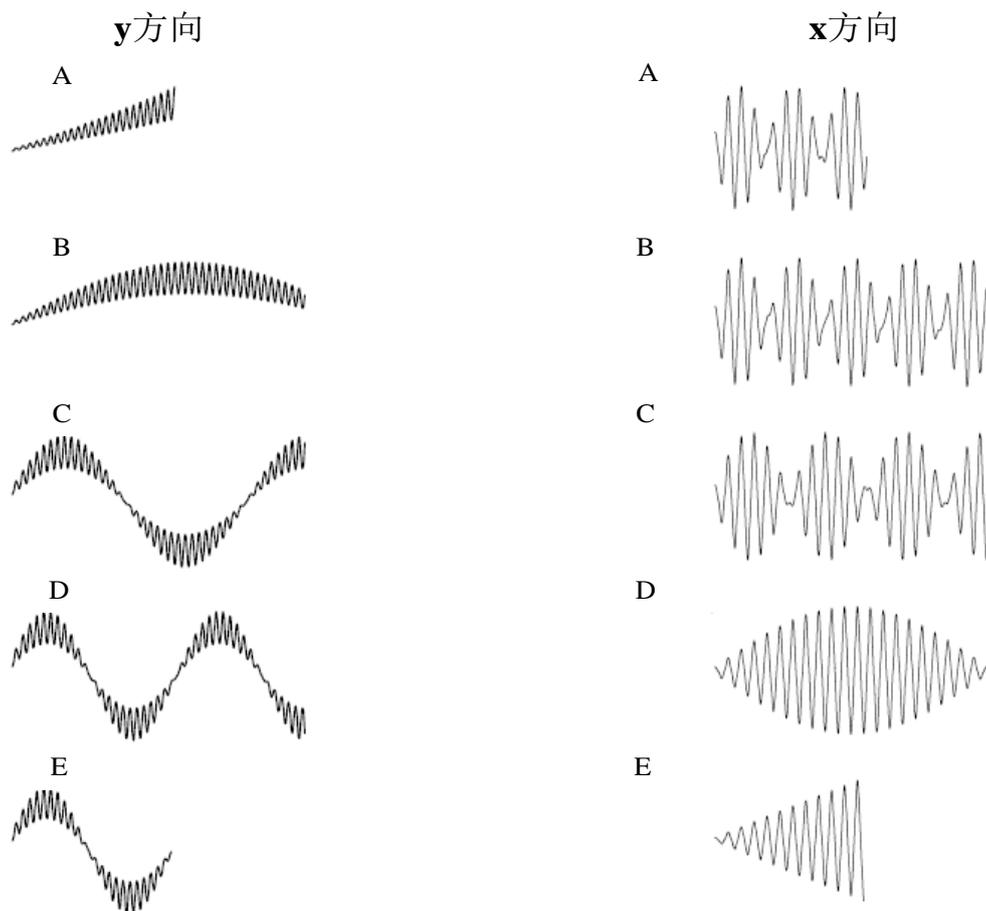


图 15 A、B、C、D、E 五点的运动轨迹

1.2.3 正弦或余弦波驱动四极杆滤质器的质量扫描图

从上分析可初步看出四极杆滤质器的滤质功能。A 点电压使得离子轨迹不稳定，而 B 点、C 点和 D 点电压使得离子轨迹稳定，到了 E 点又使得离子轨迹不稳定。下面详细地讨论传统四极杆滤质器的质量扫描方式^[27, 28, 29]。

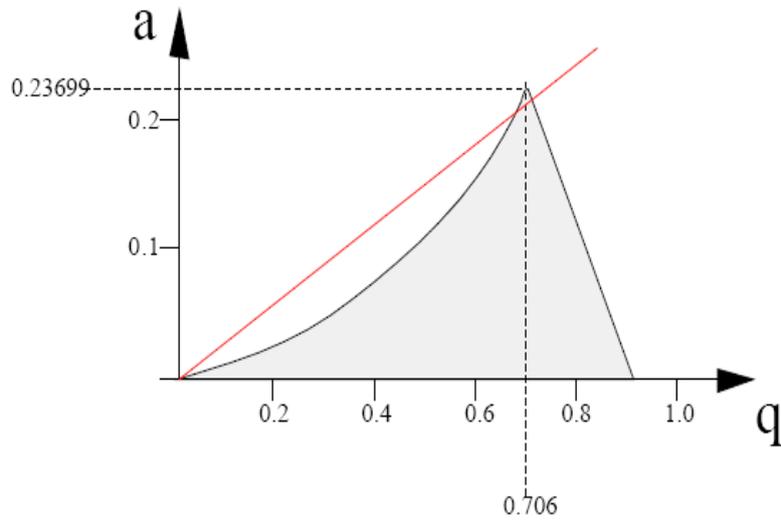


图 16 a-q 图中的扫描线

图 16 中的直线被称作“扫描线”

由公式 (21) 变形可得：

$$\begin{cases} U = \frac{m\omega^2 r_0^2}{8e} \cdot a_x = -\frac{m\omega^2 r_0^2}{8e} \cdot a_y \\ V = \frac{m\omega^2 r_0^2}{4e} \cdot q_x = -\frac{m\omega^2 r_0^2}{4e} \cdot q_y \end{cases} \quad \text{公式 (28)}$$

令 $m=219$, $f=1.2\text{MHz}$ 、 $r_0 = \frac{4.75}{1.148} \text{mm}$ 、 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ 。将这些量代入 $\frac{mr_0^2\omega^2}{8e}$ 和

$\frac{mr_0^2\omega^2}{4e}$ 可以得到：

$$\begin{cases} U = 110.1653 \cdot a_x \\ V = 220.3306 \cdot q_x \end{cases} \quad \text{公式 (29)}$$

根据公式 (29), 可将 $a-q$ 图转换成 $U-V$ 图。对应于 $m=219, f=1.2\text{MHz}, r_0 = \frac{4.75}{1.148} \text{mm}$ 的 $U-V$ 图如图 17 所示。

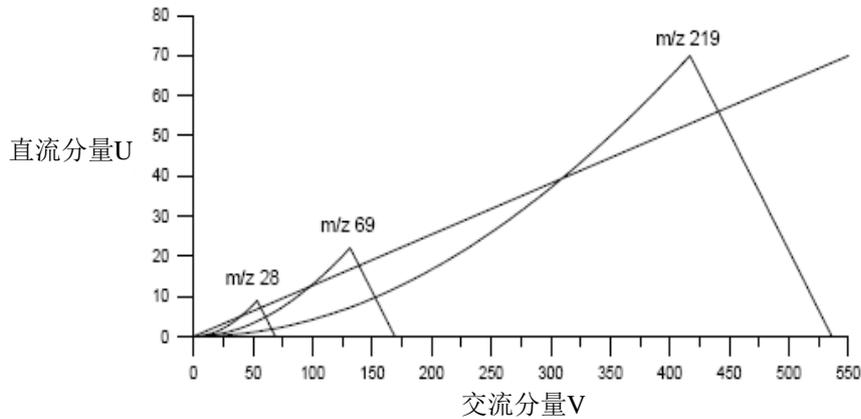


图 17 $U-V$ 图

该图表示, 在射频为 1.2MHz , 场半径 $\frac{4.75}{1.148} \text{mm}$ 的四极场内, 只要 U, V 取三角区域内的值, 质量数为 219 的离子的运动轨迹就是稳定的。

从图中可以看到, 对于质量数为 219 的 $U-V$ 图稳定区域与 $a-q$ 图稳定区域形状类似, 只是按照一定的比例放大。而对于图中质量数为 69 和 28 的 $U-V$ 稳定图同样是按照以上方法, 分别令 $m=28$ 和 69, 保持 f, r_0, e 不变, 可以得到

对应于不同 m 的 $\frac{mr_0^2\omega^2}{8e}$ 和 $\frac{mr_0^2\omega^2}{4e}$ 值, 于是可以得到不同 m 的 $U-V$ 稳定图, 如图

17 所示。所以对于每一个质量数, 都有它对应的 $U-V$ 稳定图, $U-V$ 稳定图所表示的是稳定区域内的任何一点 (U, V) 组合都能保证该质量数的离子轨迹稳定。

图中不同质量数的 $U-V$ 稳定区域虽然不相同, 但是它们之间还是存在着一定的数学关系, 从 $a-q$ 图转换 $U-V$ 图关系表达式中便可看出, 不同质量数的 $U-V$ 稳定区域成比例。且可知道, 质量数越小的离子其 $U-V$ 稳定区域越小, 而且越靠近原点。

从 $U-V$ 图中分析四极杆滤质器质量扫描更为形象。如图 17 所示, 当电压 U 和 V 按照一定的比例同时升高时, 即按照图中直线进行电压扫描, 这条直线就是 $U-V$ 图中的扫描线。可以想象, 当电压较低时, 低质量数的离子具有稳定轨迹,

能够通过四极杆滤质器，而高质量数的离子则运动不稳定。当电压慢慢升高时，低质量数离子的轨迹开始变得不稳定，而较高质量数离子开始具有稳定轨迹。所以，从定性分析上看，电压较低时低质量数的离子能够具有稳定的轨迹，而电压较高时则高质量数的离子具有稳定轨迹。这就是四极杆滤质器的过滤功能，从 $U-V$ 图上能够清楚地看到这一点。

当四极杆极杆上的直流分量 U 为零，只有交流分量 V 时，扫描线的斜率减小到零，即扫描线与 $U-V$ 图的 V 轴重合时。四极杆滤质器的这种工作模式称为“ion guide”，用来传输离子。

根据公式 (21)，参照 $a-q$ 图的稳定区域有：

$$0 \leq q = \frac{4eV}{m\omega^2 r_0^2} \leq 0.908 \quad \text{公式 (30)}$$

将公式 (30) 形可得：

$$m \geq \frac{4eV}{0.908\omega^2 r_0^2} \quad \text{公式 (31)}$$

所以，由公式 (31) 可知四极杆滤质器在这种工作模式下存在传输质量下限 (low-mass cut-off value, LMCO)。质量数小于质量下限的离子不能被传输。ion guide 的主要功能是将离子源出来后的离子冷却会聚，使得离子流的横截面足够小，保证离子流进入后续的质量检测器时尽可能的已消除空间发散。ion guide 在绝大多数质谱中担任着传输任务，它已经成为现代质谱仪器中不可或缺的一部分。

应该注意的是，余弦电压驱动的四极杆滤质器工作时，其电压与要过滤的质量数成正比。这样以来，越高质量数离子的过滤需要越高的电压，这是不希望看到的。由于超高电压存在着种种弊端，因此余弦电压驱动方式制约了四极杆滤质器的使用，使得四极杆滤质器用于超高质量数质量过滤变得不可能。正是因为传统扫描方式的局限性，本论文提出了数字化四极杆滤质器，它与传统扫描方式最大的区别在于它不是扫描电压而是扫描频率。这就克服了进行高质量数扫描时必须高电压的缺点，使得四极杆滤质器用于超高质量数的过滤和传输变得可能。下面一节将详细地讨论数字化四极杆滤质器的工作原理和理论计算。