

(12)



U

(1) Número de publicación: **1 173 483**

(21) Número de solicitud: 201600711

(2006.01)

51 Int. Cl.:

H01J 3/34

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

22 Fecha de presentación:	(71) Solicitantes:
14.10.2015	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(43) Fecha de publicación de la solicitud:	Sec. de Contratos y Patentes (otri) C.
04.01.2017	Investigación y Transferencia Complutense Fac. Medicina (Ed. Entrepabellones 7 y 8) Dr. Severo Ochoa 7 Ciudad universitaria 28040 Madrid ES
	(72) Inventor/es:
	GONZÁLEZ UREÑA, Ángel; HERMANN SCHLOSSER , Magnus Richard y RUDNEV, Vitaly
54)Título: Deflector de iones modulado por un	campo de radiofrecuencias

DESCRIPCIÓN

Deflector de iones modulado por un campo de radiofrecuencias.

5 Sector de la Técnica

La presente invención pertenece al campo de los deflectores electrostáticos que, generalmente, se utilizan como analizadores de energía o también para dirigir, enfocar o almacenar haces de iones.

10

25

Estado de la técnica

Los haces de iones se utilizan hoy en día en muchos campos o aplicaciones que incluyen la espectroscopia de alta resolución, astrofísica, astroquímica, tratamientos clínicos, biotecnología y ciencias de la materia. Una estas aplicaciones, para el análisis de iones según su masa, es la espectrometría de masas.

La espectrometría de masas requiere una fuente de iones, un separador de iones según su relación masa/carga y un sistema detector y registrador. Después de que los iones se producen, se requieren componentes electro-ópticos adecuados no sólo para su extracción sino también para guiarlos al detector.

Entre los diversos instrumentos desarrollados para transferir los iones generados en una fuente hacia un espectrómetro de masas, cabe citar las guías de iones o también los ampliamente usados deflectores electrostáticos.

Dentro de la primera categoría, la patente US5825026 describe una guía de iones basada en un campo multipolar de radiofrecuencia, de diseño bien linear o curvilíneo, que puede rotarse o desplazarse. La principal ventaja de este instrumento consiste en la posibilidad

30 de usar distintas fuentes de iones presentes en un espectrómetro sin necesidad de ventear el sistema de vacío, ya que una rotación o desplazamiento de la guía permite cambiar de una a otra fuente.

En cuanto a los deflectores electrostáticos, suelen utilizarse en energía de gama baja 35 (1-50 keV) y se pueden clasificar en las siguientes tres categorías: cuadrupolos, cilíndricos y esféricos.

Los deflectores cuadrupolos son instrumentos que consisten en cuatro electrodos, normalmente utilizados en una configuración rectilínea, aunque también se han patentado
 40 sistemas cuadrupolares cuyo diseño consiste en una parte curvilínea acoplada a otra rectilínea, combinación que aumenta la sensibilidad del instrumento (US2373020).

Uno de los instrumentos más avanzados dentro de este campo técnico es el descrito en la patente US2013/0284918A1 donde se simultanea una guía de iones curvilínea formada por cuatro electrodos, con un par de deflectores auxiliares formados por dos electrodos cada uno. Los cuatro electrodos en una disposición curvilínea se usan como guía de iones enfocándolos a lo largo del eje curvilíneo gracias a un campo eléctrico de radiofrecuencias. Adicionalmente, mientras uno de los deflectores de dos electrodos emplea un campo eléctrico continuo para desviar los iones a lo largo del eje curvilíneo, el

50 otro deflector orientado perpendicularmente al primero, emplea un campo eléctrico de la misma polaridad que los iones en estudio y sirve para enfocar los mismos en la parte

central del instrumento, es decir, para reducir la dispersión espacial de los iones. Este instrumento, a pesar de sus grandes ventajas, adolece de dos inconvenientes básicos: uno es su complejidad y el otro es que el campo eléctrico de radiofrecuencias se usa para guiar los iones y no para seleccionarlos según su masa.

5

Los deflectores cilíndricos constan de dos placas metálicas curvadas (los electrodos) que, normalmente, están conectadas a tensiones opuestas de tal manera que la fuerza electrostática que actúa sobre el ion al entrar en paralelo a las placas debe ser igual a la fuerza centrífuga a fin de lograr la curvatura deseada del camino de iones. Claras ventajas de este tipo de deflector son su diseño simple, su bajo coste y facilidad de

- 10 ventajas de este tipo de deflector son su diseño simple, su bajo coste y facilidad de operación. Un inconveniente importante, cuando la calidad del haz transmitido es de gran relevancia para la aplicación deseada, es que el haz entrante sólo tiene lugar en el plano de deflexión.
- 15 Los deflectores esféricos son similares a los cilíndricos siendo, en este caso, las placas metálicas esféricas lo cual hace que el haz entrante tenga lugar en ambas direcciones. Sin embargo, los deflectores esféricos presentan el inconveniente de ser muy costosos de construir.
- 20 El documento US8309936 describe un deflector cilíndrico no esférico donde es posible cambiar la sección del haz de iones transmitido en dos dimensiones, la del plano de deflexión y la de la dirección perpendicular al mismo.
- No obstante, aunque existan guías de iones o deflectores para transferir iones generados
 en una fuente hacia un espectrómetro de masas, sería deseable un solo instrumento de bajo coste manejo sencillo, capaz de seleccionar los iones de un haz según su energía y su masa sin necesidad de hacerlos llegar a un espectrómetro de masas para su análisis.
- La presente invención se refiere a un solo instrumento de bajo coste y manejo sencillo 30 capaz de seleccionar iones de un haz según su masa y energía, evitando el uso de espectrómetros de masa o de tiempo de vuelo que son aparatos costosos y sofisticados.

Descripción detallada de la invención

35 Deflector de iones modulado por un campo de radiofrecuencias

En la presente invención se describe un dispositivo diseñado para seleccionar iones procedentes de un haz, según su energía cinética y su masa (figura 1), situado entre una fuente de iones y un detector.

40

El dispositivo consta de un deflector de iones cilíndrico compuesto por dos placas cilíndricas con distinto radio de curvatura (figura 2) que se conectan a diferentes voltajes eléctricos.

45 La fuente de iones, que genera el haz incidente sobre el dispositivo, y el detector de iones, colocado detrás del dispositivo, no forman parte de la invención y puede usarse cualquier instrumento que cumpla dicha función.

Las dos piezas curvadas que componen el deflector (en lo sucesivo, los dos electrodos) presentan una superficie pulimentada cuyos radios se han denominado R_{ext} y R_{int} para referirse a la superficie exterior e interior, respectivamente, que han sido mecanizadas y,

posteriormente, pulidas para aumentar la homogeneidad del campo eléctrico creado entre dichas superficies cuando se les aplique diferentes voltaies. La diferencia entre los radios (d) se mantiene constante a lo largo del radio de giro en tomo al eje del cilindro, en todo el intervalo angular, para garantizar que el campo eléctrico entre los electrodos se mantiene constante para cualquier ángulo.

Los dos electrodos deben estar aislados eléctricamente. Ello se consigue acoplándolos a cualquier material aislante, por ejemplo, dos piezas de teflón mediante dos aqujeros roscados que cada electrodo tiene en sus extremos (figura 2).

10

15

5

Cuando los electrodos del detector están conectados a un campo eléctrico DC (corriente continua), para que la trayectoria del ion que entra en el detector se curve y pueda transmitirse por dicho detector, debe cumplirse que la fuerza electrostática (F_e), dada por la carga del ion (q) y la intensidad del campo eléctrico (E_{DC}), debe ser igual a la fuerza centrípeta (F_c), que viene dada por el producto de la masa del ion (*m*) y el cociente entre el cuadrado de la velocidad (v) y el radio de curvatura (R) del deflector cilíndrico. Es decir, la condición de transmisión del deflector cilíndrico de campo eléctrico estático es:

$$F_e = F_c$$
$$q \cdot E_{DC} = m \frac{v^2}{R}$$
$$R = \frac{(R_{ext} - R_{int})}{2}$$

20

En consecuencia, si varios iones de masa diferente entrasen en el dispositivo, éstos seguirían la misma trayectoria dentro del deflector, siempre y cuando tuviesen la misma 25 energía cinética y carga, de modo que estos deflectores cilíndricos con campo eléctrico estático actúan, principalmente, como seleccionadores (filtros) de energía. En estos deflectores cilíndricos con campo eléctrico estático, la separación de masa se logra en el dominio temporal y, por tanto, las masas pueden ser resueltas usando el método de espectrometría de tiempo de vuelo.

30

En el dispositivo objeto de la presente invención, se superpone al campo eléctrico estático de intensidad E_{DC} un campo eléctrico oscilante dependiente del tiempo (por ejemplo, de radiofrecuencias) dado por $E(t) = E_{RF} \cdot \cos(\omega t + \varphi)$ de forma que la las trayectorias de los iones, a pesar de tener la misma energía cinética, dependen de la masa concreta de cada ion.

35

Considerando un ion de masa m y carga q que entra perpendicularmente en el deflector con una energía cinética E_{KIN} , las ecuaciones de movimiento en coordenadas cilíndricas en el e aso del deflector OC vienen dadas por:

40

$$\ddot{r} = \frac{q}{m} E(r) - r\dot{\theta}^2$$
$$\ddot{\theta} = -\frac{2\dot{r}}{r}\dot{\theta}$$

donde E(r) viene dado por la relación entre la amplitud de la onda (A) y la distancia (r)

$$E(r)=\frac{A}{r}$$

5

35

y

Para el caso del deflector RF (radiofrecuencia), con una frecuencia de oscilación
$$\omega$$
, A
10 está definida por:

 $A = U_{DC} \ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right)$

$$A = (U_{DC} + U_{RF} \cos(\omega_{RF} t + \varphi))$$

donde la fase φ esta compuesta por el tiempo de viaje antes de que entren el deflector y una fase intrínseca del deflector RF.

Cuando iones de masas diferentes (pero con la misma energía cinética) llegan al deflector, en general, han viajado una distancia corta y debido a las diferentes velocidades llegan en tiempos individuales. Por tanto, iones de masas diferentes están asociados con una fase individual φ , de forma que, cuando la frecuencia, fase y amplitud

- 20 asociados con una fase individual φ , de forma que, cuando la frecuencia, fase y amplitud se seleccionan apropiadamente, es posible seleccionar las masas deseadas a través de un diafragma de un cierto diámetro porque aunque iones que empiezan en el mismo punto y tienen trayectorias muy similares en la primera sección del deflector, la separación espacial cambia durante su paso, hasta el punto de que pequeñas diferencias 25 de masa pueden ser diferenciadas.
- 25 de masa pueden ser diferenciadas

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra la configuración del deflector DC o DC+RF (1), con la fuente de iones 30 (2), la óptica de iones opcional (3) y el detector (4).

La figura 2 muestra es un esquema del deflector donde R_{ext} y R_{int} son lel radio del electrodo exterior y del electrodo interior, respectivamente, *e* es su espesor y *a* su altura; *d* representa la distancia entre los electros electrodo; c_{int} y c_{ext} son conexiones a cables de voltaje (interior y exterior, respectivamente) y *p* son puntos de conexión mecánica.

5

En la figura 3 se esquematizan las trayectorias simuladas con el programa SIMON en el detector electrostático en modo DC (a) y en modo DC + RF (b) con la rejilla (5) y el diafragma (6) utilizando como parámetros: diámetro inicial del haz = 4 mm, energía cinética del haz = 230 ± 3 eV, 100 iones por masa, U_{DC} = 71 V, frecuencia de radio U_{DC} = 20 V v = 20 V v = 20 kl = $\sigma = 25^{\circ}$ (2) Entrada de ianze (4)

5 $U_{RF} = U_0 \cdot sen (2\pi (f \cdot t - \varphi 360^\circ), U_0 = 29 \text{ V}, v = 80 \text{ kHz}, \varphi = 25^\circ. (2) \text{ Entrada de iones. (4)}$ Salida de iones. En ambos casos las trayectorias corresponden a las masas m = 1, 5, 10, 15 y 20 u.

La figura 4 muestra la trayectoria para iones de masas 12 y 14 u en un deflector en modo DC y en modo RF. Los parámetros calculados son $E_{kin} = 150 \text{ eV}$, $E_{DC} = 4000 \text{ V/m}$, $E_{RF} = 2500 \text{ V/m}$, $f = \omega_{RF}/2\pi = 440 \text{ kHz}$, φ (m = 12 u) = 178.5°, φ (m = 14 u) = 189.0°. La diferencia de fase $\Delta \varphi = 10.5^{\circ}$ corresponde a la energía cinética dada por una diferencia en tiempo de llegada de sólo 67 ns. (7) Limite del deflector. (8) Modo DC; m= 12 u & 14 u. (9) Modo DC + RF; m= 12 u. (10) Modo DC + RF; m = 14 u. (11) Entrada de iones. (12) Salida de iones.

La figura 5 a) muestra espectros de tiempo de vuelo de los iones en modo DC (panel superior) y DC + RF (panel inferior). La amplitud de RF se ajusta a U_{RF} = 225 V_{pp} y la frecuencia fue f = 505 kHz. Cada espectro es un promedio de 64 espectros individuales.

- b) Vista detallada. Panel superior: espectro de aniones tomado con el detector de 1 m de ToF. Panel inferior: espectro correspondiente al caso de DC (arriba) y el caso de DC + RF (abajo, compensado por -5 mV) medidos con la actual configuración. Téngase en cuenta que el espectro de DC se multiplicó por un factor de 3 en a) y b).
- 25 (13, 14, 15, 16): Picos del espectro de 1 m ToF. (17, 18) Picos del espectro tomados con el deflector DC + RF.

La figura 6 muestra la evolución del tiempo de vuelo para el caso de RF + DC (t_{RF}) con respecto al único caso DC (t_{DC}) para las frecuencias del campo de RF: (19) 505 kHz; (20) 510 kHz; (21) 515 kHz; (22) 520 k Hz. Panel izquierda: Evolución de pico 17 (de figura 5). Panel derecho: Evolución de pico 18 (de figura 5). Téngase en cuenta que para U_{RF} < 50 V_{pp} la asignación de picos no es inequívocamente posible, por lo tanto, no se han representado datos para esta región. El área sombreada alrededor de los ajustes lineales corresponde al 95% L.C.

35

Modo de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo, el cual no pretende ser limitativos de su alcance.

40

El deflector cilíndrico posee un radio interior (R_{int}) de 70 mm y un radio exterior (R_{ext}) de 80 mm, de modo que la distancia entre electrodos (d) es de 10 mm. El espesor de cada uno de los electrodos (e) es de 10 mm y su altura (a) de 22 mm. Posee conexiones (interior, c_{int} , y exterior, c_{ext}) a cables de voltaje y puntos de conexión mecánicas (p).

45

50

El dispositivo se coloca entre una fuente de iones y un detector. La fuente de iones está montada, aproximadamente, a 194 mm de la entrada del deflector. El detector de iones es del tipo 14882 de multiplicador de electrones ETP y su rejilla de entrada está montada 20 mm detrás de la salida del deflector. Entre el deflector y el detector se instala un diafragma de 3 mm de diámetro (14 mm mas allá de la salida del deflector).

En la fuente de descarga se utilizo una mezcla gaseosa de 1% de CO_2 , 8% C_2H_2 y 91% de N_2 , siendo las condiciones experimentales las típicas para producir aniones moleculares. La fuente de iones está acoplado a una lente pulsada Einzel conectada a 400V. Dicho pulso define el inicio del tiempo de vuelo de los iones producidos.

5

La geometría del deflector se muestra en las figuras 3 y 4. Para el caso DC se constató que la elección de U_{DC} = -70 V (EDC = 7000 V / m) en el electrodo exterior condujo a la mayor transmisión. De acuerdo con la condición de transmisión del deflector DC esto correspondería a una energía cinética de alrededor de 260 eV. El panel superior de la

- 10 figura 5 (a) muestra un espectro ToF para el caso de DC en la que todas las masas de la misma energía cinética se transmiten con la misma eficacia. El panel inferior muestra el espectro del mismo haz de iones cuando se activó el campo adicional de RF aplicado al electrodo interior (para más detalles véase pie de figura).
- 15 El pulso de RF fue producido por un generador de ondas Agilent 33250A y se amplificó por un factor de 50 con un amplificador de alta tensión Systems Falco WMA-300 de alta velocidad. Los pulsos del campo RF se activan de forma sincrónica con el pulso de la lente Einzel.
- 20 La transición del espectro ToF de baja resolución para el caso de DC de la figura 5 (a) al espectro del caso DC + RF ilustra las capacidades de la presente técnica. Puede observarse cómo, mientras que la mayoría de los picos se reducen por debajo del nivel de ruido, alguno de ellos sobresalen incluso con mayor intensidad que en el caso DC.
- 25 Con el fin de caracterizar la masa de los picos transmitidos por el nuevo dispositivo RF, la figura 5(b) presenta una región del espectro ampliada junto al tomado con la misma mezcla gaseosa pero usando un espectrómetro ToF lineal de 1 m, todo ello con el fin también de poder comparar el rendimiento de las técnicas individuales.
- 30 La asignación de los picos en el DC ToF se lleva a cabo a partir de los datos del obtenido con ToF de 1 m también mostrado en la misma figura 5 (a).

Así pues, dos picos (17, 18) se destacan en el espectro de DC + RF. Al variar gradualmente la amplitud de RF se puede percibir cómo el pico 17 evoluciona desde el 14 del espectro DC ToF, una evolución análoga la de los picos 18 y 16. Según nuestra la calibración del espectro de TOF del 1 m, el pico 17 / 14 corresponde a la masa m = 44 u (por ejemplo C_2HF^-) y el pico de 18 / 16 de masa m = 47 u (por ejemplo $C_2H_4F^-$); aniones probablemente producidos por la reacción de los radicales orgánicos con aislante de teflón usado en la fuente de descarga.

40

45

Para una mejor comprensión, las flechas pequeñas horizontales en la figura 5 (b), señalan el cambio en el tiempo de vuelo correspondientes a las masas que estamos considerando para las dos configuraciones, la DC + RF (t_{RF}) y DC (t_{DC}). La figura 6 muestra la evolución de t_{RF} / t_{DC} para ambos modos de funcionamiento para diferentes frecuencias de excitación en función de la amplitud de RF U_{RF}.

En una primera aproximación los datos de la Figura 6 permiten realizar una extrapolación de los tiempos de vuelo en función de la amplitud del campo RF cuyo límite a amplitud cero seria obviamente el caso del deflector DC. Dicho procedimiento permite llevar a

50 cabo una asignación de masas cuyos resultados satisfactorios se muestran en la Figura 5 en esta solicitud de patente.

Tal y como se desprende del análisis de los datos de la Figura 6, la resolución en masas en la presenta aplicación es del orden de 110, un valor que, en caso de necesidad, se puede aumentar considerablemente aumentando el radio de curvatura del deflector.

5 El principio de la técnica se basa en la transmisión dependiente de la masa como se muestra claramente en la Figura 4 (a) lo que confiera al presente dispositivo un carácter de filtro de masas que a su vez conlleva un aumento selectivo de su resolución de masas en el espectro de transmisión.

REIVINDICACIONES

1. Deflector de iones que comprende dos placas deflectoras cilíndricas cuya distancia relativa es constante a lo largo del radio de giro en torno al eje del cilindro a las se acopla un campo eléctrico fijo y, posteriormente, superpuesto, un campo eléctrico oscilante.

2. Deflector de iones, según reivindicación 1, donde el campo oscilante es un campo de radiofrecuencias.

10 3. Deflector de iones, según reivindicaciones anteriores, donde el campo eléctrico es del tipo $E = E_{RF} cos(\omega_{FR}t+\varphi)$

4. Deflector de iones, según reivindicación 1, donde las placas deflectoras están recubiertas por un material eléctricamente aislante.

15

5

5. Deflector de iones, según reivindicación 4, donde el material aislante es teflón.

6. Dispositivo que comprende una fuente de iones, el deflector reivindicado y un detector de iones.

20

ES 1 173 483 U







Figura 2



Figura 3



Figura 4



Figura 5

