# 3 Quadrupol - Ionenfalle

Anfang der fünfziger Jahre fand W. Paul heraus, daß sich das oszillierende elektrische Quadrupolfeld als Speicher für Ionen benutzen läßt[1]. Auf ein geladenes Teilchen wird durch Wechselfelder eine Kraft ausgeübt, die im zeitlichen Mittel auf den Mittelpunkt der Elektrodenanordnung gerichtet ist. Die Ionenfalle wurde von W. Paul 1953 vorgeschlagen, 1989 erhielt er u. a. dafür den Nobelpreis. Seine Erfindung findet heute Anwendung als Massenspektrometer sowie als Speicher für geladene Teilchen von Ionen bis hin zu makroskopischen Partikeln[2]. Wir benutzen die Quadrupolfalle, weil sie die zeitlich unbegrenzte Beobachtung von Tropfen ohne störenden Wandkontakt erlaubt und die geringen elektrischen Felder am Ort der Speicherung die physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum beeinflussen.

## 3.1 Das Pseudopotential

Damit ein geladenes Teilchen in einer Falle gespeichert werden kann, muß ein elektromagnetisches Feld so wirken, daß sich das Teilchen im Zentrum der Falle in einem Potential - Minimum befindet. Mathematisch folgen für das Potential $\Phi$ daraus zwei Bedingungen, die im Zentrum der Falle gelten müssen: $\vec{\nabla}\Phi = 0$ und $\Delta\Phi > O$. Das Zentrum der Falle soll ohne das Teilchen ladungsfrei sein. Nach der Laplace - Gleichung folgt dann aber $\Delta\Phi = O$ im Widerspruch zu der oben genannten Bedingung. Mit einem zeitlich konstanten Feld läßt sich daher eine Falle nicht realisieren. Aus der Mechanik ist aber bekannt, daß ein schnell oszillierendes Feld eine Kraft auf ein Teilchen ausübt, die als Gradient eines skalaren Potentials geschrieben werden kann. Das sogenannte Pseudopotential $\Phi_{Ps.}$ hängt quadratisch von der Amplitude des Feldes ab. Diese Kraft kann die Speicherung des Teilchens bewirken, obwohl das elektrische Feld zu jeder Zeit der Laplace - Gleichung genügt. Zur Herleitung des Pseudopotentials wird die Bewegung des Teilchens in eine langsame Bewegung des Schwerpunktes und eine schnelle Oszillation entwickelt. Der oszillierende Term verschwindet

---

[1] W.Paul und H.Steinwedel (1953)

[2] Wuerker et al. (1959)

in der zeitlichen Mittelung, wenn die Amplitude der Schwingung des Teilchens, die durch das Wechselfeld hervorgerufen wird, klein ist[3].

Das Pseudopotential lautet:

$$\Phi_{Ps.} = \frac{q}{4m\Omega^2}\vec{E}_0^2 \qquad \text{Gl. 3.1}$$

Dabei ist $\vec{E}_0$ die Amplitude des Wechselfeldes mit $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin\Omega t$ und m die Masse des Teilchens. Um ein Feld zu finden, das den oben genannten Anforderungen entspricht, setzen wir der Einfachheit halber ein elektrisches Feld an, das linear von seinen Koordinaten abhängt:

$$\vec{E}_0(x,y,z) = \left(\alpha x\vec{e}_x + \beta y\vec{e}_y + \gamma z\vec{e}_z\right) \qquad \text{Gl. 3.2}$$

Dabei sind die Einheitsvektoren in die jeweiligen Raumrichtungen mit $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, und $\vec{e}_z$ bezeichnet. Eine mögliche Lösung für $\alpha, \beta$ und $\gamma$, für die die Laplace - Gleichung $\Delta\Phi = \vec{\nabla}\vec{E} = 0$ gilt, ist:

$$\alpha = \beta = -2\gamma \qquad \text{Gl. 3.3}$$

Daraus erhalten wir durch Integration ein Quadrupol - Potential:

$$\Phi = -\frac{1}{2}\alpha\left(x^2 + y^2 - 2z^2\right) \qquad \text{Gl. 3.4}$$

Das elektrische Feld lautet damit $\vec{E}_0 = \alpha\left(\vec{x} + \vec{y} - 2\vec{z}\right)$ und es gilt $\vec{E}_0^2 = \alpha^2\left(\vec{x}^2 + \vec{y}^2 + 4\vec{z}^2\right)$. Das Pseudopotential lautet damit:

$$\Phi_{Ps.} = \frac{q}{4m\Omega^2}\alpha^2\left(\vec{x}^2 + \vec{y}^2 + 4\vec{z}^2\right) \qquad \text{Gl. 3.5}$$

Das Pseudopotential steigt in alle Raumrichtungen hin an. Daß es die Bedingungen für die Speicherung der Teilchen im Zentrum der Falle erfüllt, zeigen folgende Berechnungen:

$$\vec{\nabla}\Phi_{Ps.}\Big|_{\vec{x},\vec{y},\vec{z}=0} = \frac{q}{2m\Omega^2}\alpha^2\left(\vec{x} + \vec{y} + 4\vec{z}\right) = 0 \qquad \text{Gl. 3.6}$$

---

[3] Eine gute Herleitung findet sich in Landau - Lifschitz (1976).

Und: $$\Delta\Phi_{Ps.}\Big|_{\vec{x},\vec{y},\vec{z}=0} = \frac{q}{2m\Omega^2}\alpha^2(1 \; +1+4) > 0$$ Gl. 3.7

Da dieses Potential alle genannten Bedingungen erfüllt, eignet es sich zur Konstruktion von Ionenfallen, bei denen geladene Teilchen in allen drei Raumrichtungen fokussiert werden. Wir verwenden in unserem Versuch Elektroden, die dieses elektrische Potential erzeugen. Ihre Form entspricht den Äquipotentiallinien des Quadrupol - Potentials und ist Abbildung 1 dargestellt:

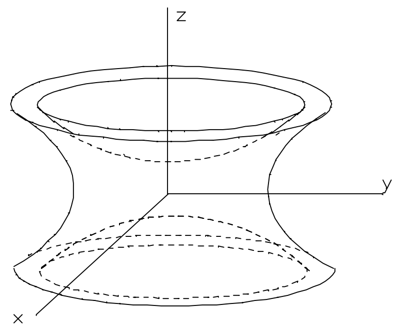


*Abbildung 1: Die Elektroden der Paulfalle mit der Ringelektrode und den zwei Deckelelektroden*

Auch Felder höherer Ordnung können zur Speicherung von Ionen verwendet werden. Die Fallen werden demnach Hexapol- oder Oktopolfallen genannt. Die fokussierende Wirkung läßt sich am besten durch ein mechanisches Analogen veranschaulichen. Der Graph des oben beschriebenen elektrostatischen Potentials in der x- z- Ebene der Falle hat die Form eines Sattels (Abbildung 2).

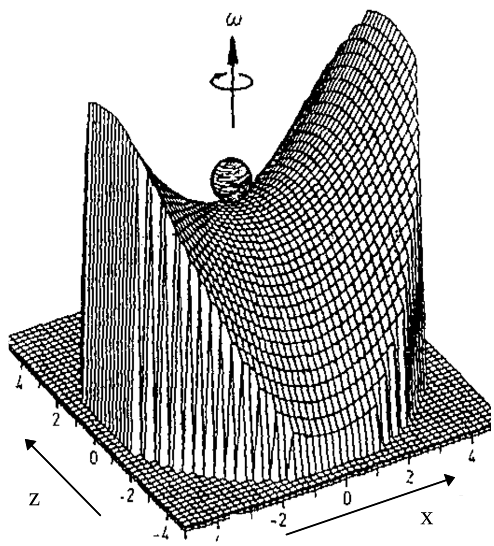


*Abbildung 2: Sattelförmiges Potential*

Eine Kugel, die sich auf dem Sattel befindet, wird zunächst nach unten rollen. Wenn sich der Sattel dreht, liegt in der Richtung, in der die Kugel sich zunächst beschleunigt, nach einiger Zeit der Anstieg des Sattels. Sie kann in diese Richtung nicht weiter rollen. Findet die Drehung mit geeigneter Geschwindigkeit statt, so bleibt die Kugel im Sattelpunkt gefangen. Diese Geschwindigkeit hängt von der Masse ab. Für die Ionenfalle entspricht die Drehgeschwindigkeit des Sattels der Frequenz der Wechselspannung, die Masse dem Verhältnis zwischen Masse und Ladung. Liegt eine Wechselspannung $V = V_0 \sin\Omega t$ an der Ringelektrode der Falle, wobei die Boden- und Deckelelektrode auf Masse bleiben, ergibt sich für das Pseudopotential:

$$\Phi_{Ps.} = \frac{q}{m}\frac{1}{4\Omega^2}\frac{V_0^2}{r_0^4}\left(r^2 + 4z^2\right) \qquad \text{Gl. 3.8}$$

Hierbei ist $2\pi\Omega$ die Frequenz des Wechselfeldes mit der Amplitude $V_0$, q die Ladung des Teilchens und m die Masse. Der innere Radius der Ringelektrode ist $r_0$ , $r^2=x^2+y^2$. Die Tiefe des Potentials, in dem das Teilchen gefangen wird, ist somit entlang der z-Achse doppelt so tief wie in r- Richtung. In z-Richtung lautet die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{q^2}{m^2}\frac{V_0^2}{\Omega^2 r_0^4}2z \qquad \text{Gl. 3.9}$$

Das ist die Gleichung für eine harmonische Schwingung, da wir die Oberschwingungen des Teilchens schon mit dem Ansatz der zeitlichen Mittelung separiert haben. Die Schwingungsfrequenz erniedrigt sich mit steigender Frequenz der Wechselspannung und steigt mit deren Amplitude an:

$$\omega_z = \sqrt{2}\frac{q}{m\,\Omega}\frac{V_0}{r_0^2} \qquad \text{Gl. 3.10}$$

Die Frequenz in der x-y-Ebene ist halb so groß wie in der z-Ebene:

$$\omega_r = \frac{\omega_z}{2} \qquad \text{Gl. 3.11}$$

Daraus folgt, daß die Bewegung eines Teilchens in der Quadrupolfalle der Bahn einer 1:2- Lissajous Figur folgt[4].

[4] Eine Fotografie der Teilchenbewegung ist in Dawson et al. (1969) zu finden.

# 3.2 Exakte Lösung der Bewegungsgleichung

Aus dem Pseudopotential geht nicht hervor, bei welchen Parametern der Wechselspannung die Teilchen stabil gefangen werden, da die schnellen Oszillationen, die eine Instabilität der Partikel hervorrufen können, keine Berücksichtigung finden. Daher muß die Bewegungsgleichung exakt gelöst werden, um die Stabilitätsbereiche der Falle zu ermitteln. Zu diesem Zweck kann man die Bewegungsgleichung in die Form der Matthieuschen Differentialgleichung überführen, deren Lösungen bekannt sind. Sie lautet:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \left(a - 2q\cos 2x\right) \cdot u = 0 \qquad \text{Gl. 3.12}$$

Die Koordinate u steht für die Koordinaten r oder z. Diese Gleichung geht durch folgende Variablentransformation in die Bewegungsgleichung der Quadrupolfalle über:

$$a = 0 \qquad \text{Gl. 3.13}$$

$$x = \frac{\Omega t}{2} \qquad \text{Gl. 3.14}$$

$$q_z = -2q_r = 4\frac{q}{m}\frac{V_0}{r_0^2}\frac{1}{\Omega^2} \qquad \text{Gl. 3.15}$$

Eine vollständige Lösung kann nur mit Hilfe eines Reihenansatzes gefunden werden:

$$u = Ae^{\mu x}\sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n}e^{i2nx} + Be^{-\mu x}\sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n}e^{-i2nx} \qquad \text{Gl. 3.16}$$

Diese Lösung besitzt unendlich viele Glieder, wobei $\mu$ und $C_{2n}$ Funktionen von a und q sind. Damit die Lösung nicht divergiert, muß folgende Bedingung erfüllt sein: $\mu = i\beta$ ($\beta$ reell). Lösungen mit ganzzahligen Werten für $\beta$ bilden die Grenzen der Stabilitätsbereiche. Im Falle von a = 0 (diese Bedingung ist in unserer Falle erfüllt) reichen die Werte von $q_z$, bei denen ein stabiles Fangen möglich ist, von $0 < q_z <$ 0,908. Das bedeutet, daß auch bei Änderung der spezifischen Ladung des Teilchens in der Falle ein stabiles Fangen in Grenzen möglich ist. Überschreitet das Ladungs- zu Masseverhältnis jedoch diese Grenze, müssen die Parameter der Wechselspannung geändert werden. Eine automatische Anpassung dieser Parameter an die gemessene spezifische Ladung ist in unserem Versuchsaufbau realisiert worden und wird im Abschnitt über die automatische Höhenkontrolle (6.1) beschrieben. Im Experiment wird die Wechselspannung so eingestellt, daß sich der Parameter $q_z$ in der Mitte des Stabilitätsbereiches befindet ($q_z$=0,5). Damit ist die Tiefe D des Pseudopotentials in r-Richtung gegeben durch:

$$D_r = -\frac{V_0}{4} \qquad \text{Gl. 3.17}$$

Die Tiefe des Potentials, in dem sich das geladene Teilchen befindet, hängt damit nur von der Amplitude der Wechselspannung ab, wenn der $q_z$- Parameter konstant gehalten wird. Um auch bei einer Änderung der spezifischen Ladung des Partikels, wie etwa durch Verdampfung, eine gleichbleibend stabile Speicherung zu ermöglichen, regeln wir nur die Frequenz der Wechselspannung entsprechend nach. Dadurch wird die Fangkraft der Falle immer konstant gehalten. Das ist wichtig, wenn die Masse oder die Ladung der Teilchen genau bestimmt werden sollen, wie dies in den Kapiteln über die ladungsbegrenzte Verdampfung beschrieben wird.

## 3.3 Die Quadrupolfalle in einer Atmosphäre

Unsere Falle ist für den Betrieb in einer Atmosphäre entwickelt worden. Die Einbeziehung einer Dämpfung der Teilchen in dem umgebenden Gas erschwert eine analytische Beschreibung ihrer Bewegung. Wir haben daher die Bewegung der Teilchen in einem gasgefüllten Quadrupol simuliert[5]. Das Gas dämpft die Teilchenbewegung. Dadurch wird ein Teilchen in die Mitte des Quadrupols fokussiert[6]. Selbst wenn ein Tropfen mit hoher Geschwindigkeit in die Falle injiziert wird, kommt es durch die Reibung mit dem umgebenden Gas schnell im Fallenzentrum zur Ruhe. Eine weitere Folge ist eine Vergrößerung des Stabilitätsbereiches. Durch kaltes Gas können die Partikel auch abgekühlt werden. Damit wird es möglich, Gefriereigenschaften von mikrometergroßen Flüssigkeitströpfchen zu untersuchen. Dies ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit.

---

[5] Andrei Joulenev, Diplomarbeit, FB Physik, Fu - Berlin (Aug. 1994)

[6] Benedikt Krämer, Diplomarbeit, FB Physik, Fu - Berlin (Sept. 1993)