

Principes de la spectrométrie de masse à piège orbitaire (Orbitrap)

Roland Thissen

**Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble
IPAG**

Roland.thissen@obs.ujf-grenoble.fr

Plan du Cours (1:30)

1. Introduction
 - a. Qui je suis, quel est mon parcours ?
 - b. Les représentations de la trappe orbitale et des trajectoires ioniques, grande diversité, où est la vérité ?
 - c. L'outil SIMION, pour appréhender le comportement des ions dans un dispositif électromagnétique
 - d. Représentation de l'Orbitrap dans SIMION
2. L'émergence du concept Orbitrap, rappel historique
 - a. Préambule autres trappes électrostatiques
 - b. 1923 : la trappe de Kingdon
 - c. 1981 : la trappe de Knight
 - d. 1996 : la trappe idéale de Gillig
 - e. 2000 : l'orbitrap de Makarov
3. Le principe physique sous-jacent au concept de mesure,
 - a. L'oscillateur harmonique
 - b. Le processus d'injection hors axe
 - c. L'injection pulsée - Importance de la C-TRAP
4. L'Orbitrap, spectromètre de masse basé sur l'oscillateur harmonique dans SIMION
 - a. Illustration de la FFT
 - b. Déphasage à l'injection
 - c. (In)Sensibilité aux effets de source
5. Le vide dans l'Orbitrap (et dans les dispositifs à Transformée de Fourier), pourquoi ?
6. Evolutions du concept Orbitrap
 - a. Amélioration des performances
 - b. Manipulation d'ions dans l'Orbitrap
 - c. Performances ultimes en laboratoire
 - d. Application spatiale du concept, prototype en laboratoire

1a : Qui je suis, quel est mon parcours?

- 1) je viens du Synchrotron (15 ans!), dispositif MS/MS “fait maison” couplé sur ligne de lumière
- 2) nécessité, pour interpréter les résultats et pour faire évoluer le dispositif de faire des simulations approfondies du comportement des ions et du dispositif entier
- 3) j’ai un orbitrap (LTQ-Orbitrap-XL) depuis 2008
- 4) je l’ai modifié pour une application détournée (réactions ion molécule planétaires)
- 5) j’ai souhaité pour cela comprendre les caractéristiques de l’instrument
- 6) j’ai engagé un processus de spatialisation du concept, en collaboration avec Thermo et le CNES
- 7) **ATTENTION, je ne revendique pas la compréhension extensive de l’instrument ou de ses caractéristiques (je ne suis pas Makarov),**
- 8) Je vous invite à m’interrompre à tout moment pour que le cours soit le plus interactif possible

1b) représentations de la trappe orbitale et des trajectoires ioniques

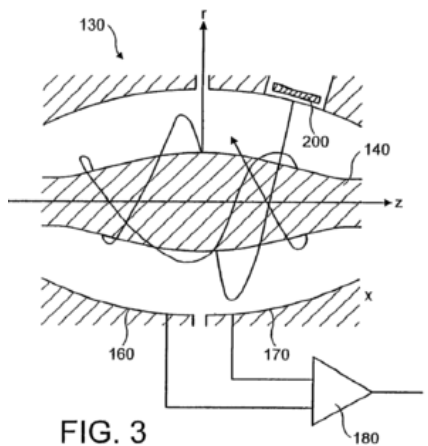
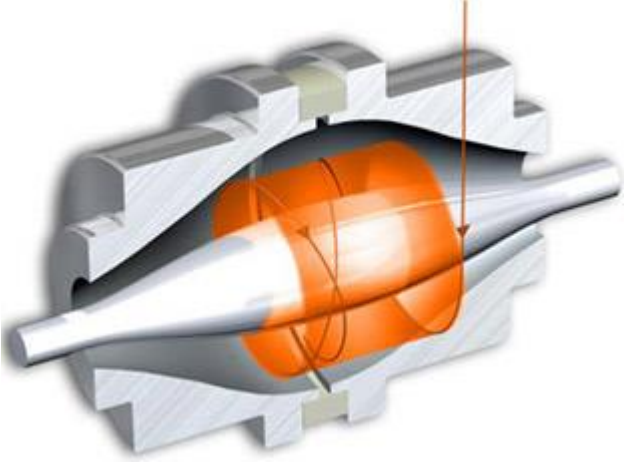
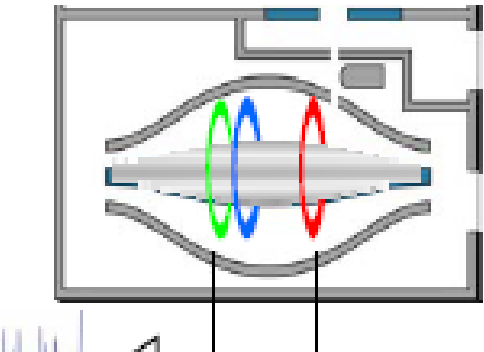
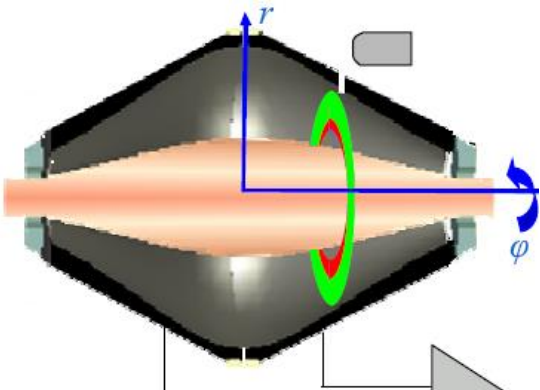
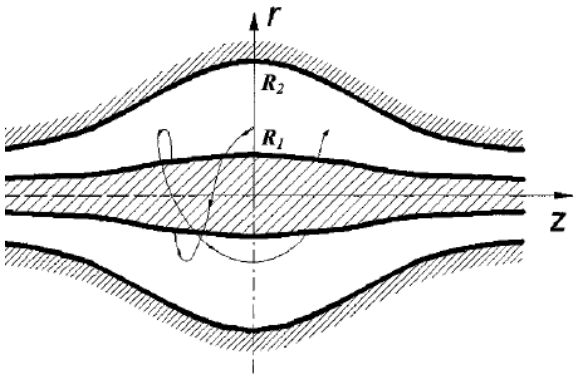
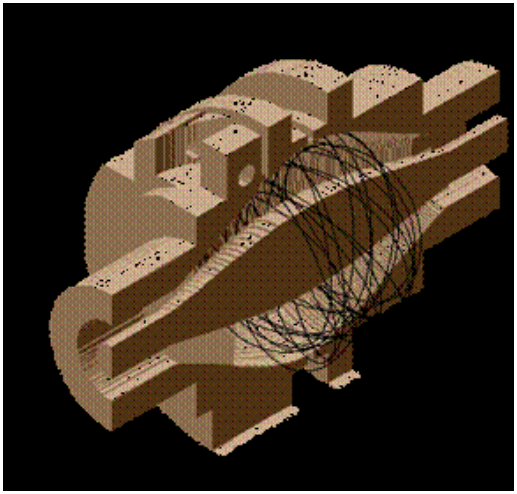


FIG. 3



1c) l'outil SIMION, pour appréhender le comportement des ions dans un dispositif électromagnétique

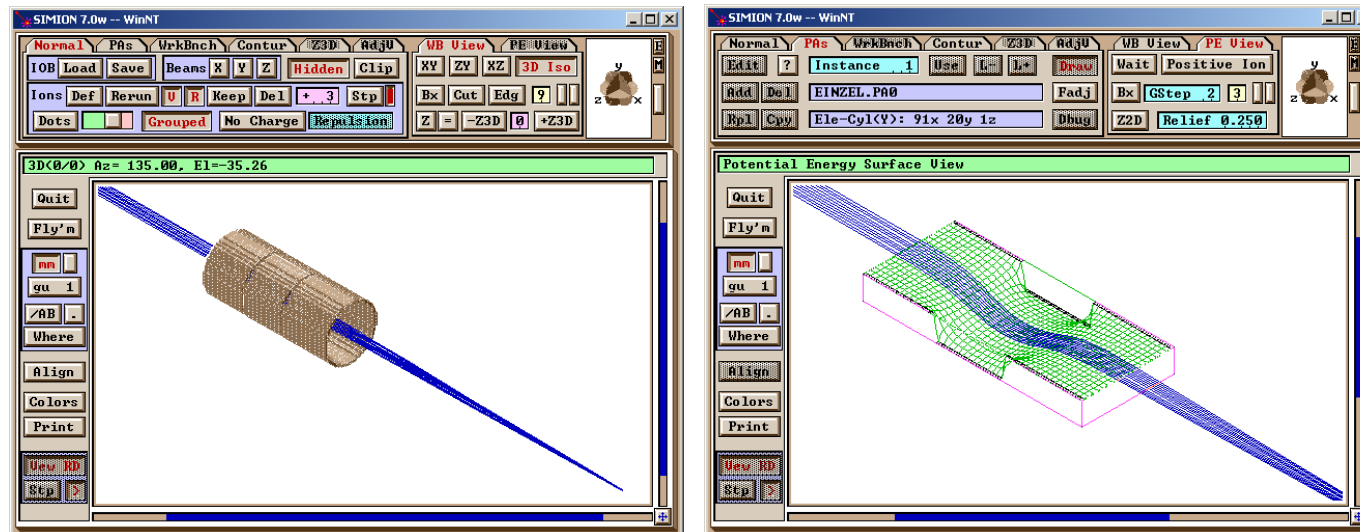
Simion est un programme de simulation d'optiques ioniques qui calcule les champs électriques ou magnétiques entre des électrodes et la trajectoire des ions dans ces champs.

Consiste à résoudre l'équation de Laplace dans un espace 3D à grain constant.

On peut alors propager des ions en

- calculant le potentiel local/ la force appliquée sur l'ion
- calculant la modification de vitesse induite par cette force sur l'ion
- intégrant cette opération avec des pas de temps de durée ajustée en fonction de l'amplitude du champ local

Programme développé depuis 1970 et surtout pour PC par D. Dahl depuis 1985, version actuelle SIMION 8.1.

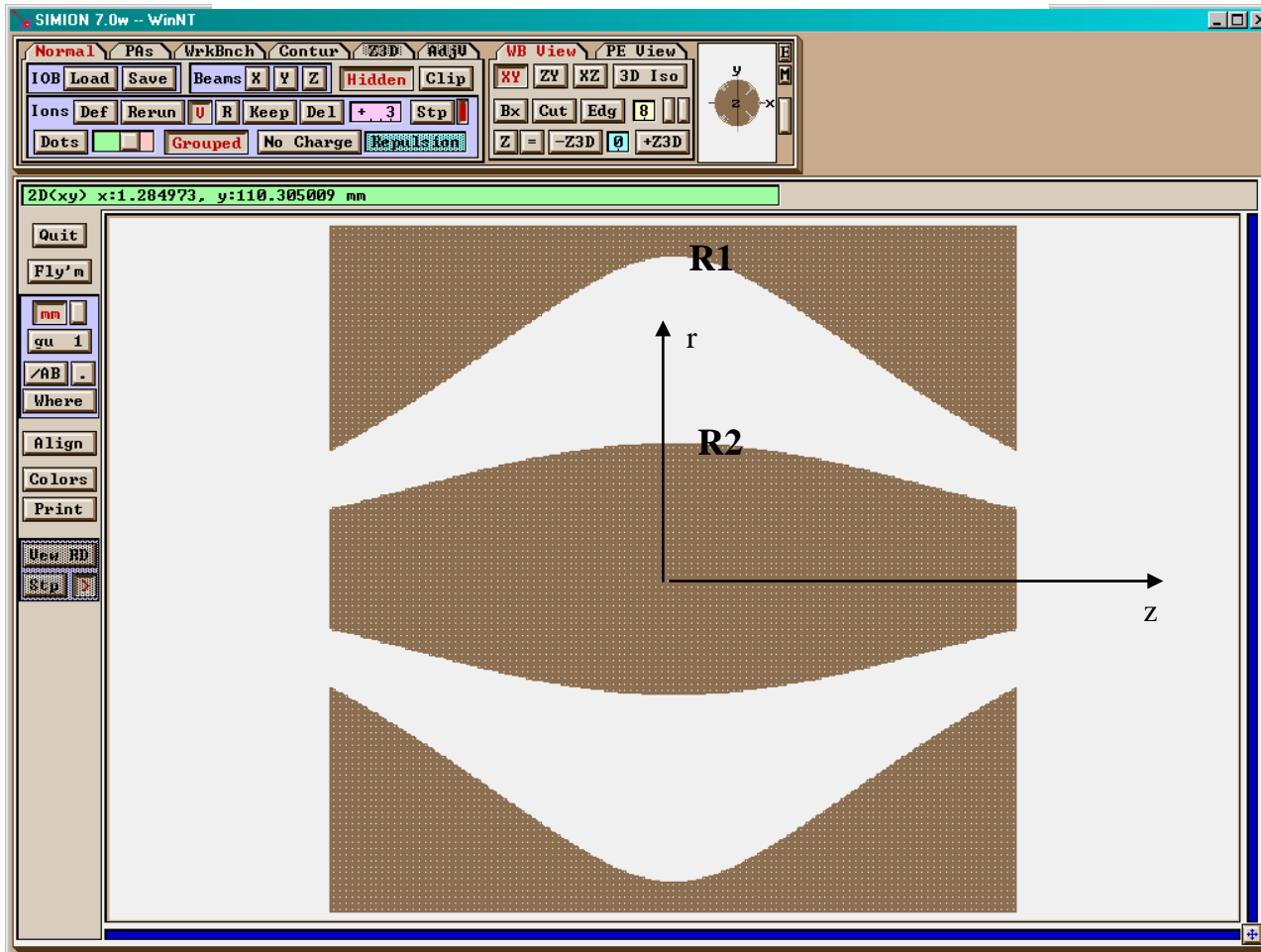
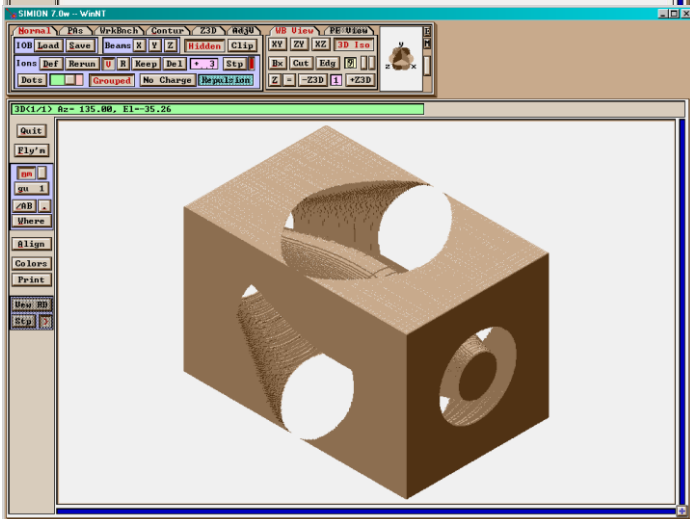
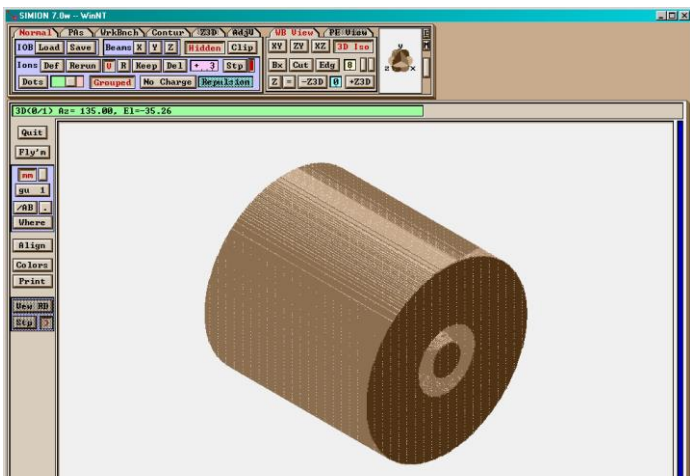


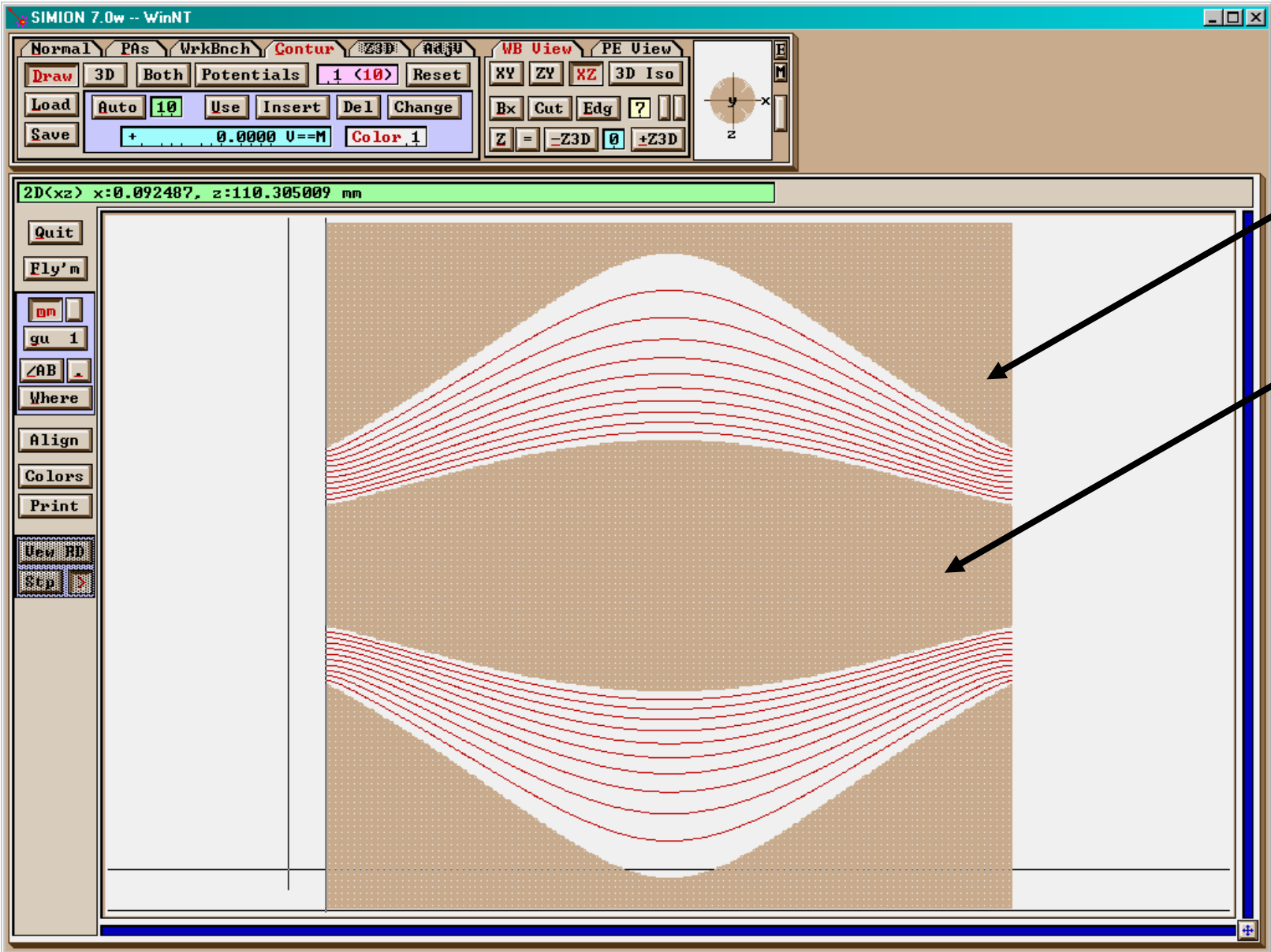
Dahl, D. (2000). "SIMION for the personal computer in reflection". *International Journal of Mass Spectrometry* 200 (1-3): 3.

1d : Représentation de l'Orbitrap dans SIMION

Forme des électrodes selon la loi :

$$z_{1,2}(r) = \sqrt{\frac{r^2}{2} - \frac{(R_{1,2})^2}{2} + (R_m)^2 \ln\left[\frac{R_{1,2}}{r}\right]}$$





On lance 3 ions:

masse/charge 100, 400 et 600

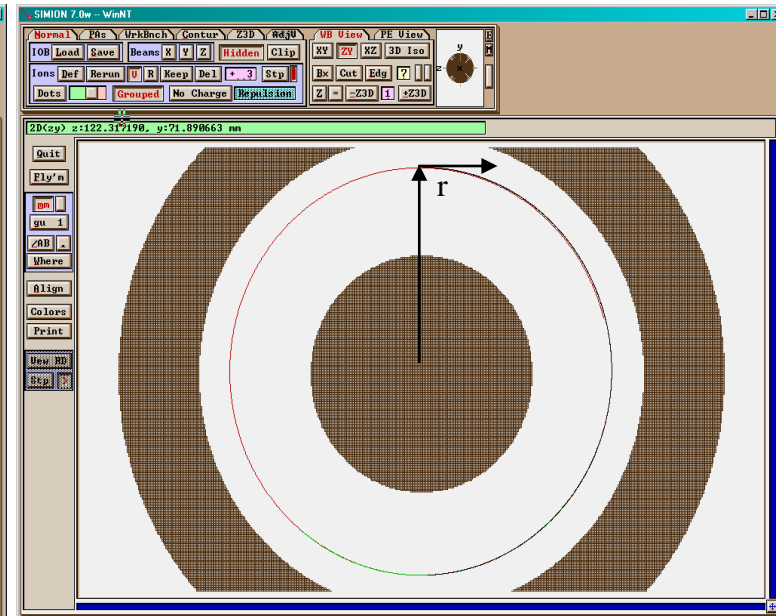
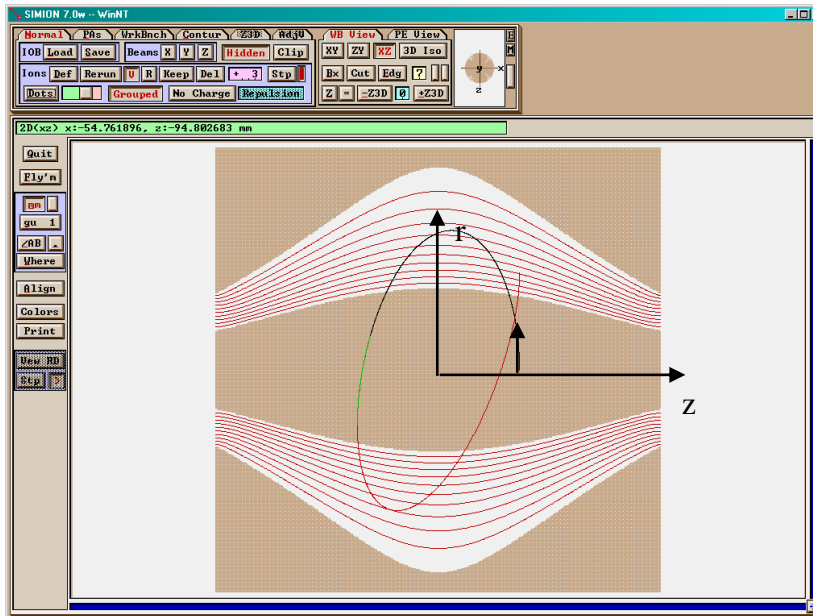
énergie : 1730 eV

$z > 0$

r médian entre les deux électrodes

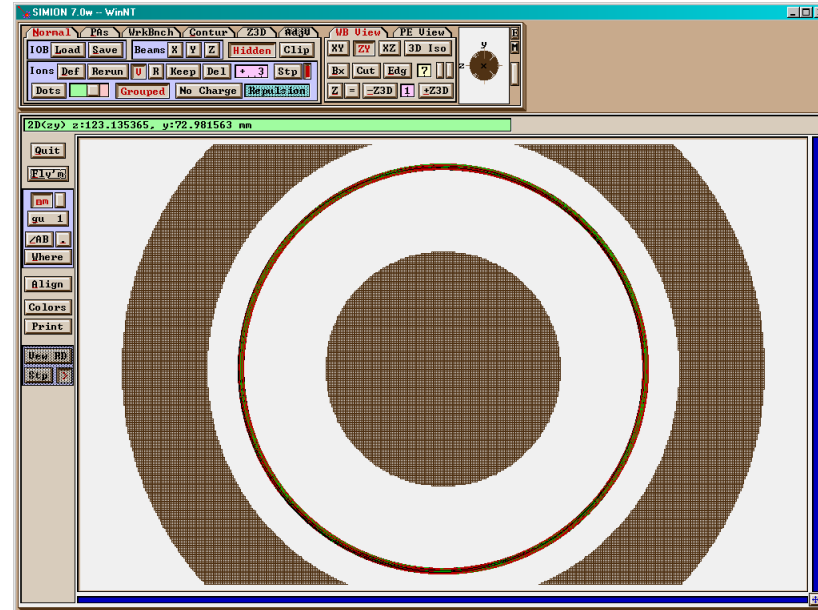
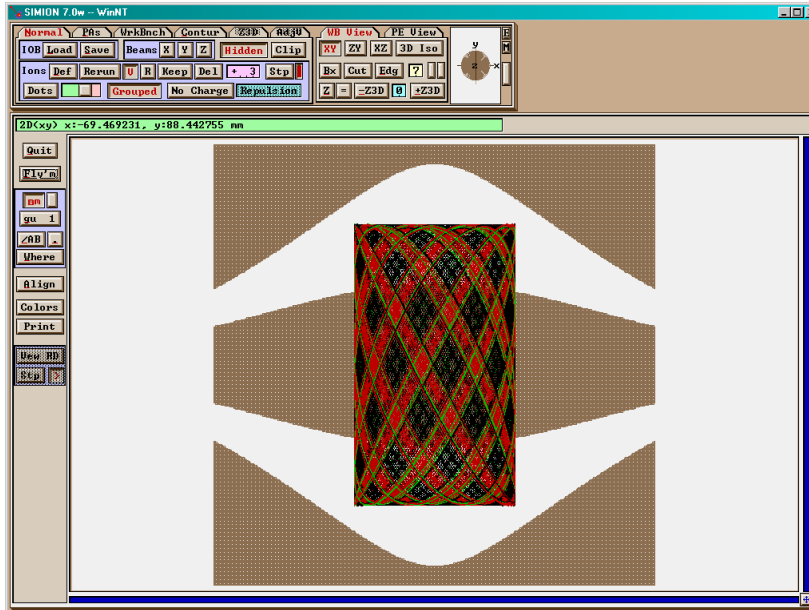
direction tangentielle à la ligne de champ

On constate que les ions engagent une trajectoire strictement identique, la seule différence est la vitesse avec laquelle ils parcourent cette trajectoire



si on laisse tourner la simulation plus longtemps :

on construit un cylindre très régulier,
le diamètre est le même quelle que soit la masse,
les ions s'approchent de l'électrode externe avec
une fréquence qui dépend de leur masse



2a) Rappel sur les différents types de trappes électrostatiques

A) Trappe électrostatique linéaire:

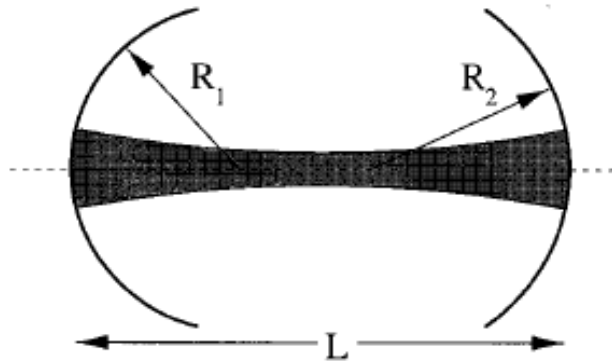
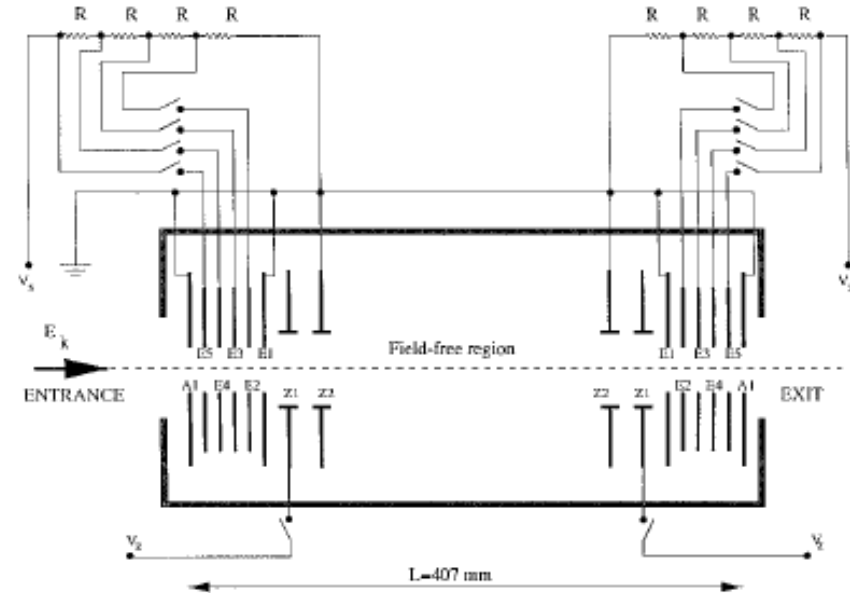


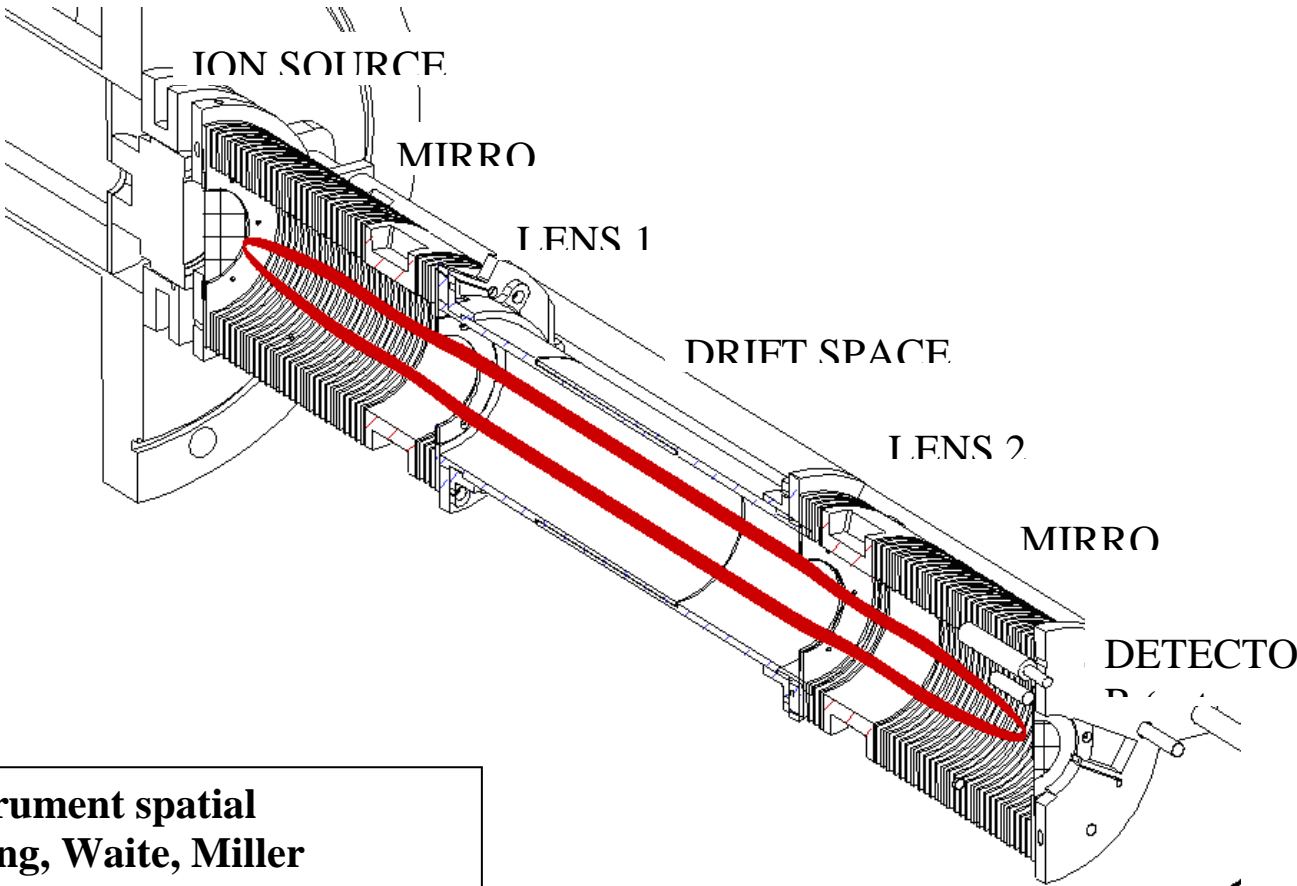
FIG. 1. Optical resonator with mirror curvatures R_1 and R_2 .

$$0 \leq \left(1 - \frac{L}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L}{R_2}\right) \leq 1. \quad (1)$$



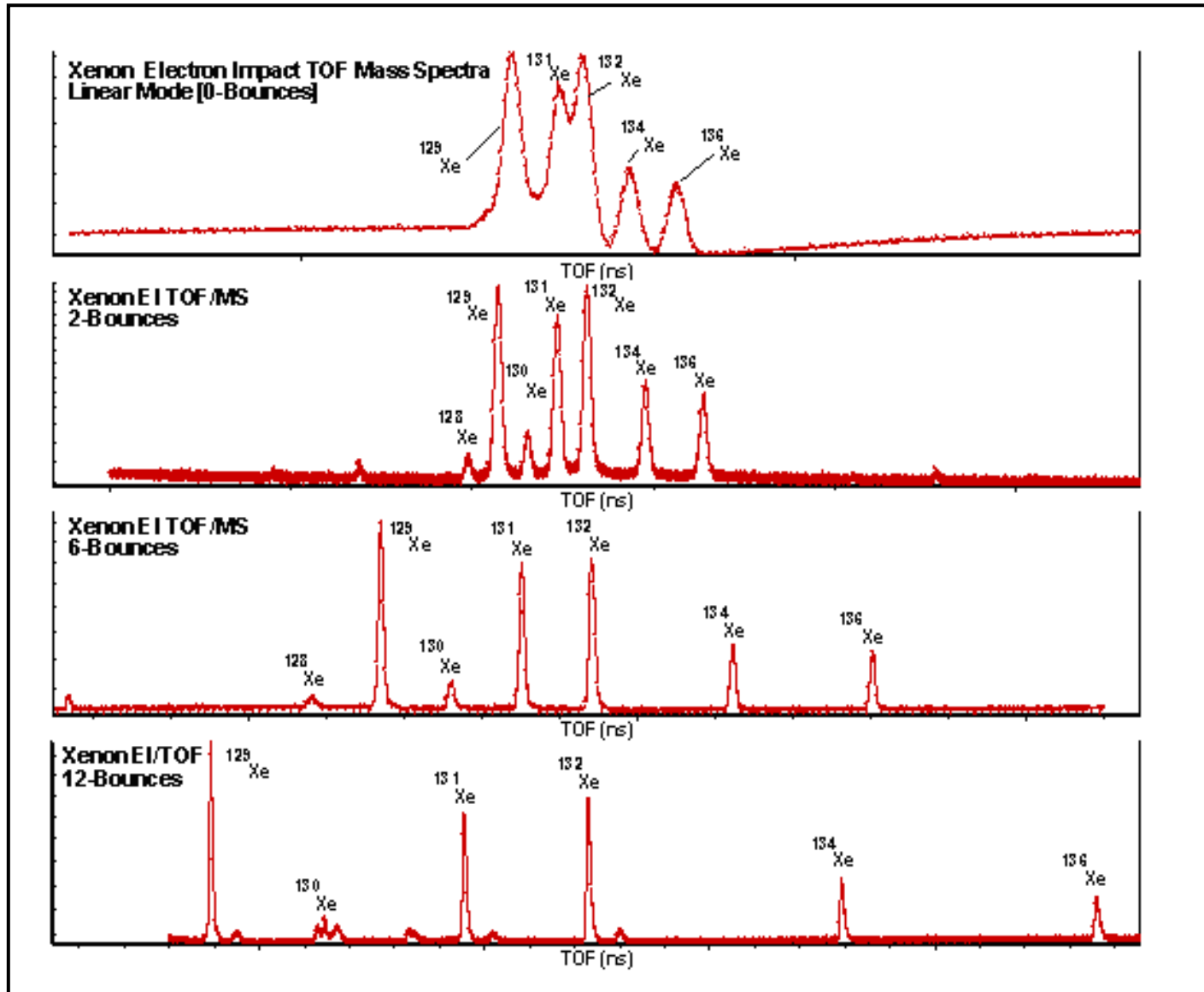
- 1) Capable de stocker de ions d'énergie supérieure au KeV.
- 2) Application principale : stockage d'ions et mesure de sections produits neutre de réaction (qui sortent sur l'axe du dispositif)
- 3) Analyse en masse possible, mais effet de loupe sur une gamme de masse (voir ci dessous)

Exemple spatial



Instrument spatial
Young, Waite, Miller
SWRI, Texas

Illustration de l'effet du nombre de rebonds sur la résolution ultime de l'instrument

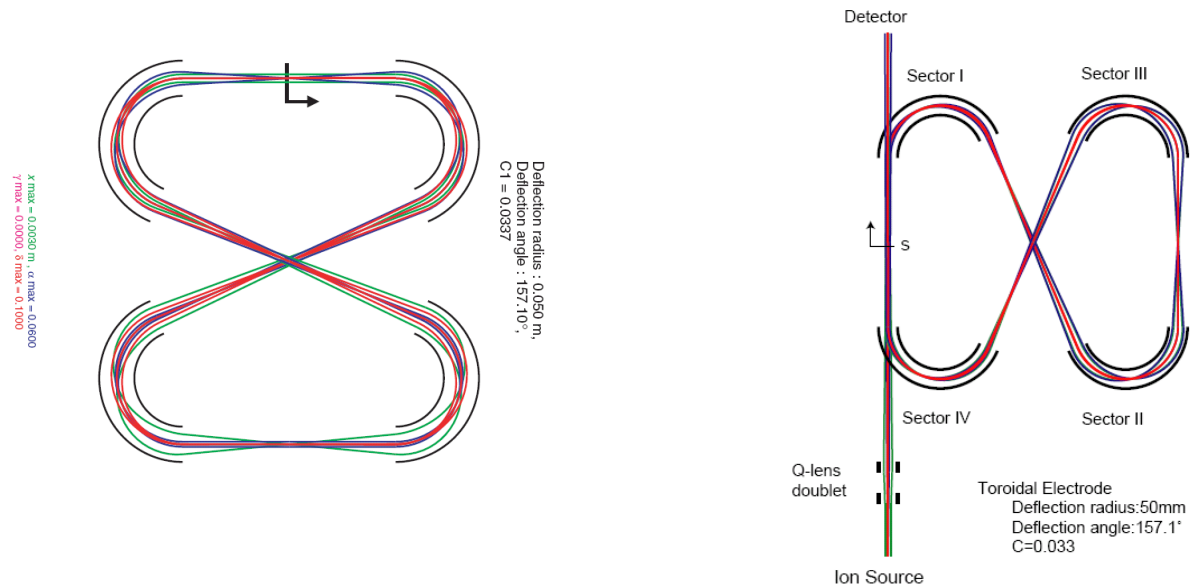


B) trappe électrostatique par anneaux segmentés

International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 131 (1994), 387-407 H. Wollnik

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: 427 (1999), 182-186
T. Sakurai, H. Nakabushi, T. Hiasa, K. Okanishi

Design ressemble à celui des anneaux de stockage pour physique nucléaire.



Peu d'exemples d'application réelle, reste un "bijou de laboratoire"...

2b) 1923 : la trappe de Kingdon

K.H. Kingdon, Phys. Rev. 21, 408 - 418 (1923)

ions in gas at very low pressures.—(1) *Design of tube.* If a very small filament, diameter 0.01 cm, is run axially through a cylindrical anode with closed ends, positive ions formed between the electrodes can only rarely escape and will describe orbits around the filament until they lose sufficient energy by collision with gas molecules to enable them to fall into the cathode. The im-

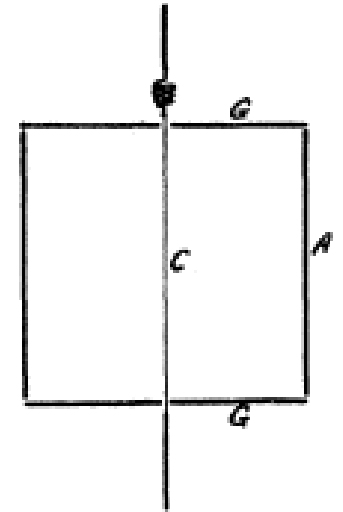


Fig. 1. Design of experimental tube.

2c) 1981 : la trappe de Knight

R.D. Knight Appl. Phys. Lett. 38, 221 (1981)

This work has been performed with an electrostatic ion trap based on the cylindrically symmetric potential

$$\phi = A(z^2 - r^2/2 + B \ln r). \quad (1)$$

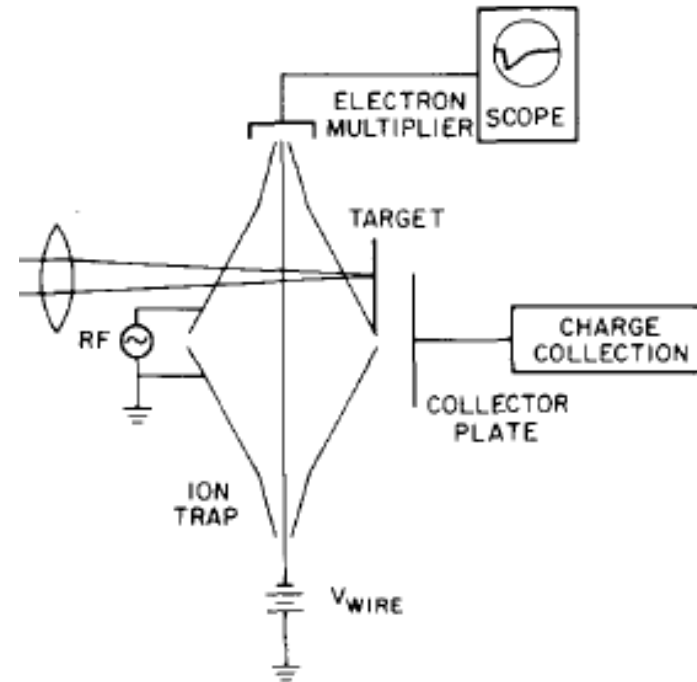
mais:

électrode centrale reste un fil
électrode externe “bidouillée” avec des grilles

le potentiel est dès lors distordu par rapport à la forme théorique idéale

Néanmoins **Analyse en masse possible**,

en appliquant une rampe RF entre les deux demi électrodes externes, on accroît l'énergie des ions qui sont en résonance avec la fréquence et on les éjecte vers les électrodes externe. On observe ainsi un spectre de masse, mais la qualité est médiocre par suite des imperfections de la forme du potentiel.



2d) 1996 : la trappe de Gillig

le formalisme de la trappe Kingdon “idéale” – découverte de la puissance du champ “quadro log”

International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 157 (1996) 129-147

Ion motion in a Fourier transform ion cyclotron resonance wire ion guide cell

K.J.Gillig, B.K. Bluhm, D.H. Russell

$$V(r, z) = A(z^2 - r^2/2 + B \ln r)$$

$$\omega_z = \sqrt{\frac{kq}{m}}$$

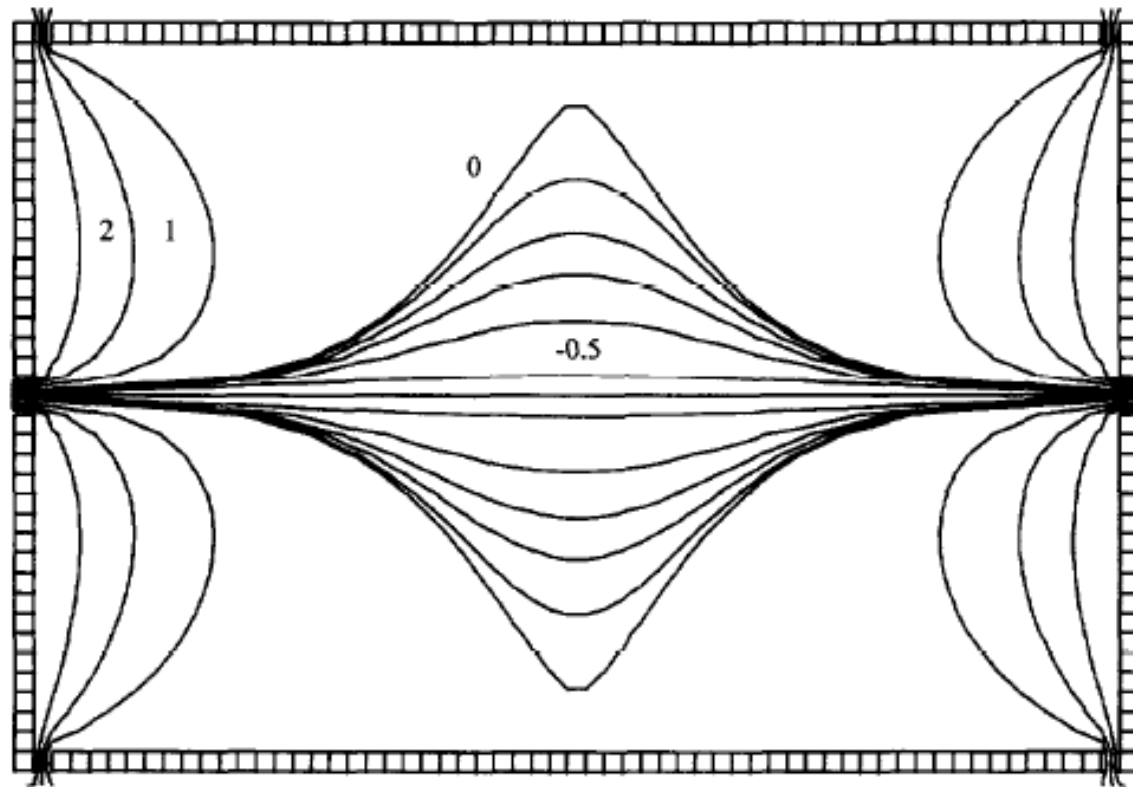


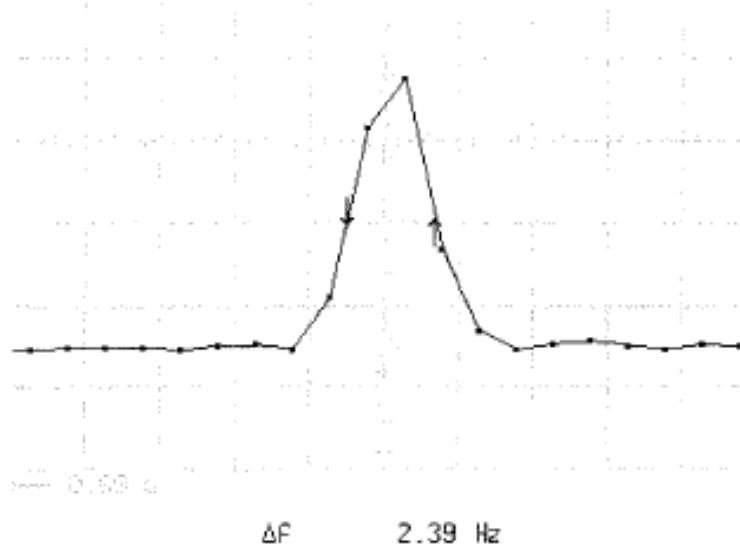
Fig. 6. (a) SIMION plot of equipotential lines for ideal Kingdon trap parameters, end plates at 14 V and wire at -1 V.

2d) 2000 : l'orbitrap de Makarov

Anal. Chem. **2000**, 72, 1156-1162 Alexander Makarov

Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis

$$U(r,z) = \frac{k}{2}\left(z^2 - \frac{r^2}{2}\right) + \frac{k}{2}(R_m)^2 \ln\left[\frac{r}{R_m}\right] + C$$



FWHM = 2.39 Hz à 711 000 Hz,
f/ Δ f= 300 000
M/ Δ M= 150 000

Figure 7. Mass peak of $^{56}\text{Fe}^+$ in the frequency domain (peak centroid is at 711 kHz).

3a) l'oscillateur harmonique, l'exemple masse/ressort

l'oscillateur harmonique se définit par la forme de la force appliquée :

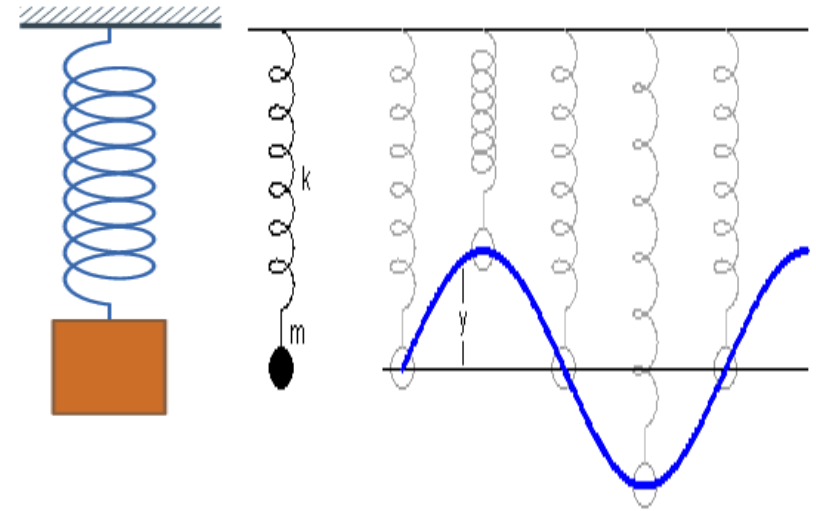
$$F = -kx \quad k \text{ une constante, et } x \text{ le déplacement}$$

par ailleurs suivant la seconde loi de Newton :

$$F = ma = -kx \quad \text{“une force accélère la masse”}$$

donc

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$



si on pose $\omega_0^2 = k/m$, l'équation se réarrange en

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0$$

en observant que $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$ alors $\frac{d^2x}{dt^2} = \ddot{x} = \frac{d\dot{x}}{dt} = \frac{d\dot{x}}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{d\dot{x}}{dx} \dot{x}$ et en remplaçant :

$$d\dot{x} \cdot \dot{x} + \omega_0^2 x \cdot dx = 0$$

en intégrant cette fonction :

$$\dot{x}^2 + \omega_0^2 x^2 = K \quad \text{si on pose } K = (A \cdot \omega_0)^2 \quad \dot{x}^2 = A^2 \omega_0^2 - \omega_0^2 x^2$$

ou

$$\dot{x} = \pm \omega_0 \sqrt{A^2 - x^2}$$

qui s'intègre en $\begin{cases} \arcsin \frac{x}{A} = \omega_0 t + \phi \\ \arccos \frac{x}{A} = \omega_0 t + \phi \end{cases}$ dont la forme générique est $x = A \sin(\omega_0 t + \phi)$

il en découle que la fréquence de l'oscillation sinusoïde est $f = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$

la fréquence ne dépend que de la masse, et d'une constante (raideur).

L'orbitrap, dans la dimension axiale, est un oscillateur harmonique.

$$U(r,z) = \underbrace{\frac{k}{2}\left(z^2 - \frac{r^2}{2}\right)}_{\text{quadro}} + \underbrace{\frac{k}{2}(R_m)^2 \ln\left[\frac{r}{R_m}\right]}_{\text{logarithmique}} + C$$

$$\left. \begin{aligned} \ddot{r} - r\dot{\varphi}^2 &= -\frac{q}{m} \frac{k}{2} \left[\frac{(R_m)^2}{r} - r \right] & (a) \\ \frac{d}{dt}(r^2\dot{\varphi}) &= 0 & (b) \\ \ddot{z} &= -\frac{q}{m}kz & (c) \end{aligned} \right\}$$

Aucun transfert de mouvement entre r et z

$$qE_z = (m/2)(\dot{z}_0)^2$$

$$z(t) = z_0 \cos(\omega t) + \sqrt{(2E_z/k)} \sin(\omega t)$$

Le mouvement suivant Z est une pure fonction sinusoïde

Sa fréquence est :

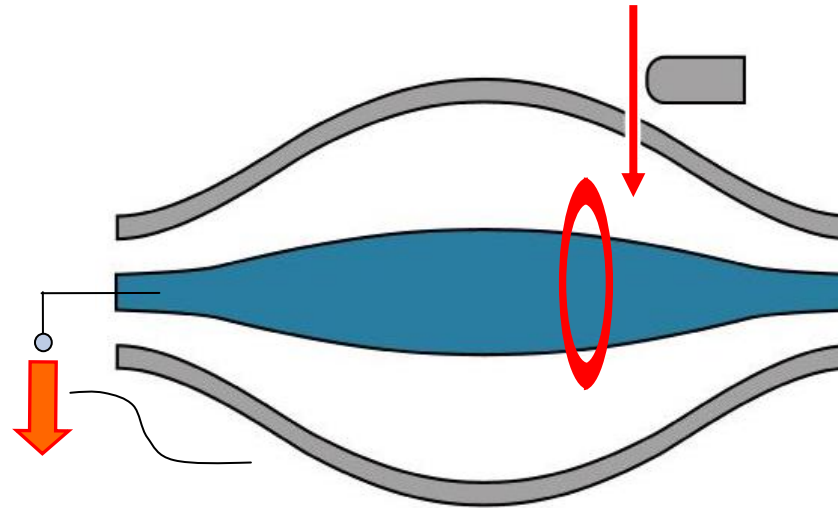
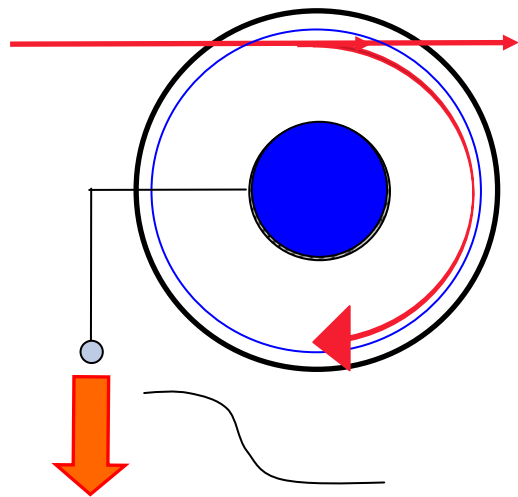
$$\omega = \sqrt{(q/m)k}$$

3b) le processus d'injection hors axe

les trajectoires sont stables, mais comment arriver à introduire les ions dans la trappe?

Il faut introduire les ions sous forme d'un paquet bien défini en temps,
Il faut en même temps, faire évoluer le potentiel de façon à stabiliser l'ion.

C'est ce qui est appelé le "Electrodynamic Squeezing"



3c) l'injection pulsée :

Ceci explique le recours à la fameuse “C-trap”

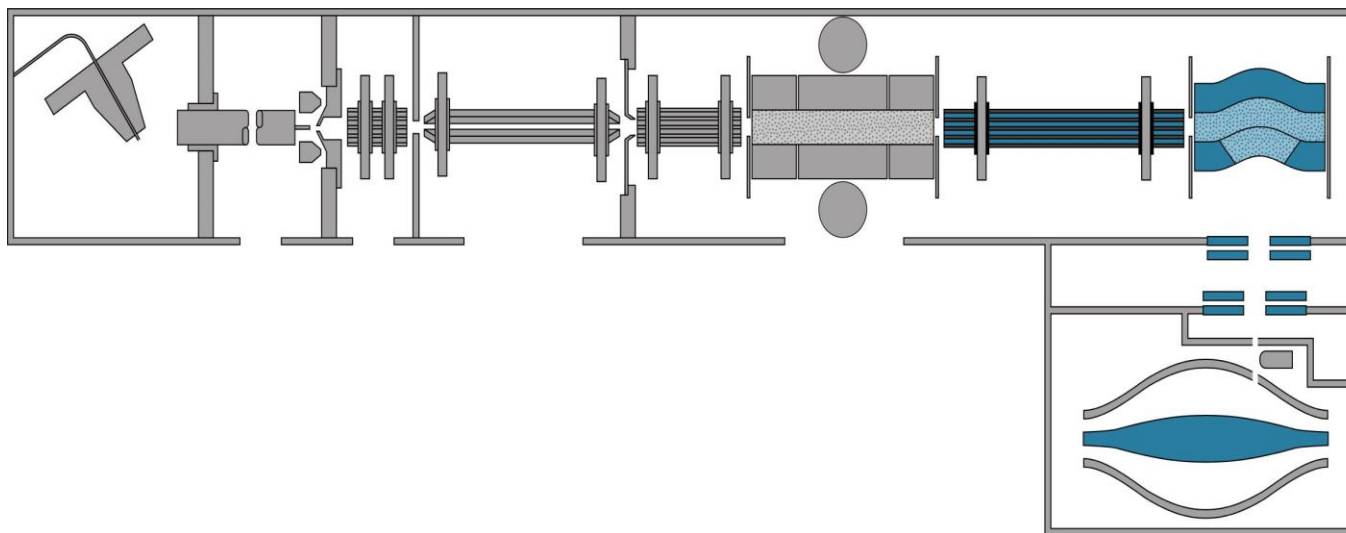
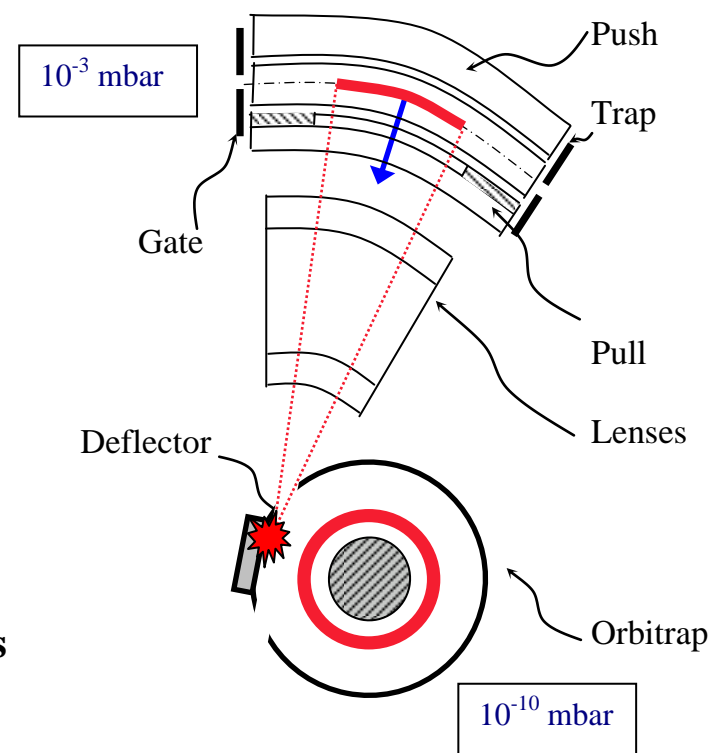
on thermalise les ions sur l'axe de la “C-trap”
ensuite on pulse l'électrode Push et l'électrode Pull

les ions sont focalisés spatialement pour optimiser
l'introduction dans le trou $\phi = 1\text{mm}$ de l'orbitrap

la zone de forte concentration en charge est réduite,
les effets de densité de charge sont réduits.

Effet supplémentaire de TOF qui sépare les ions en m/z

Les ions les plus légers arrivent en premier et sont attirés
Vers l'électrode centrale,
Les ions les plus lourds sont en zone externe

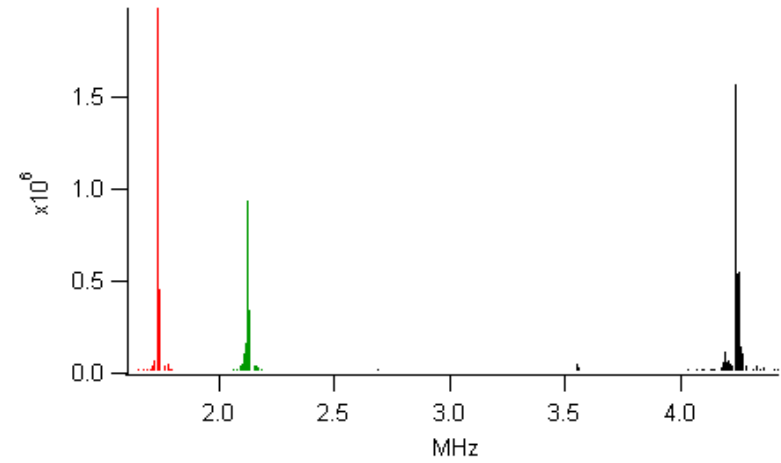
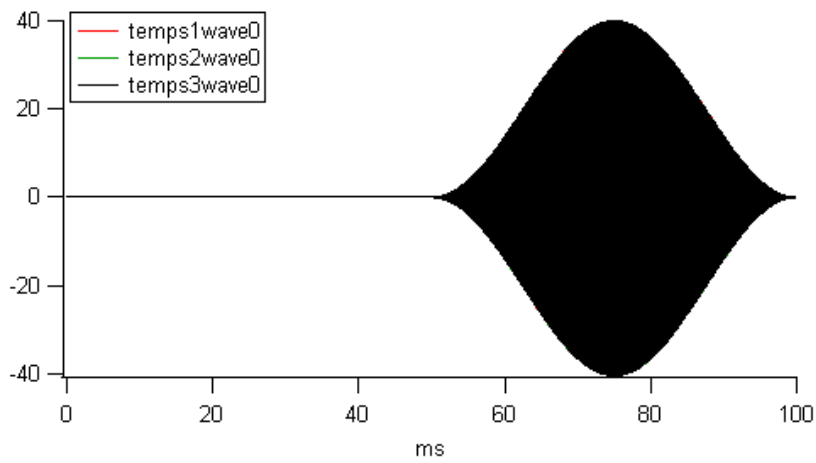
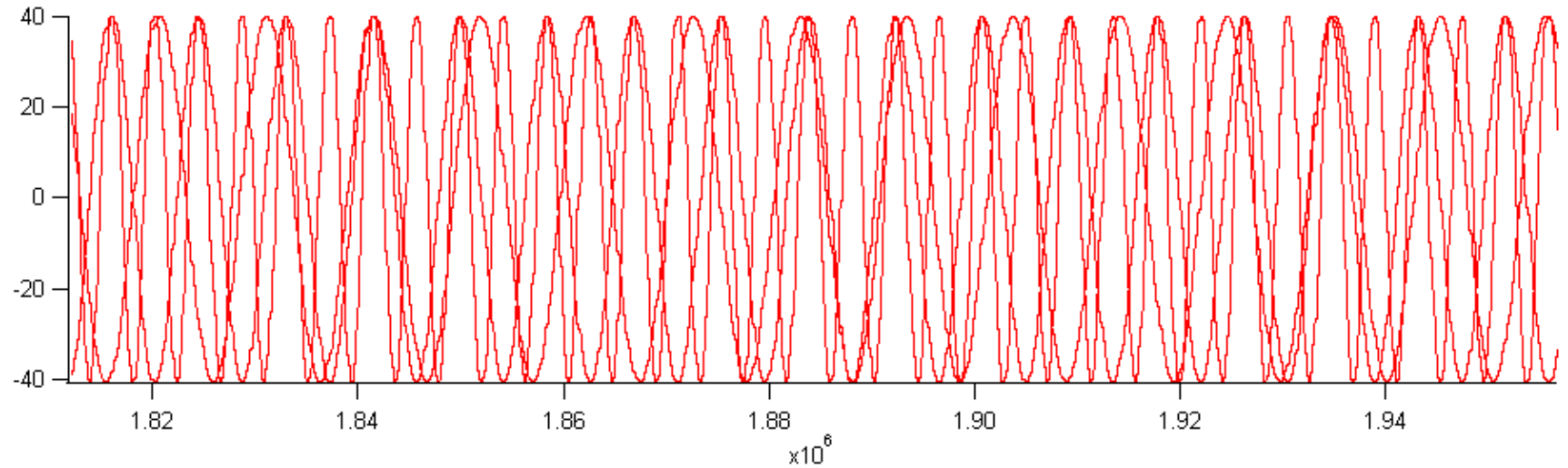


4) illustrations avec SIMION

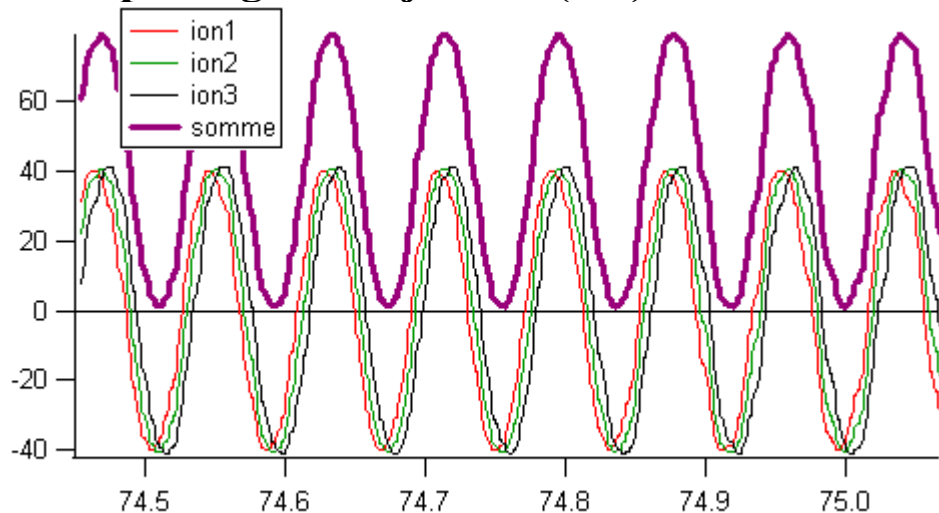
a) Illustration de la FFT

a. récupération des trajectoires

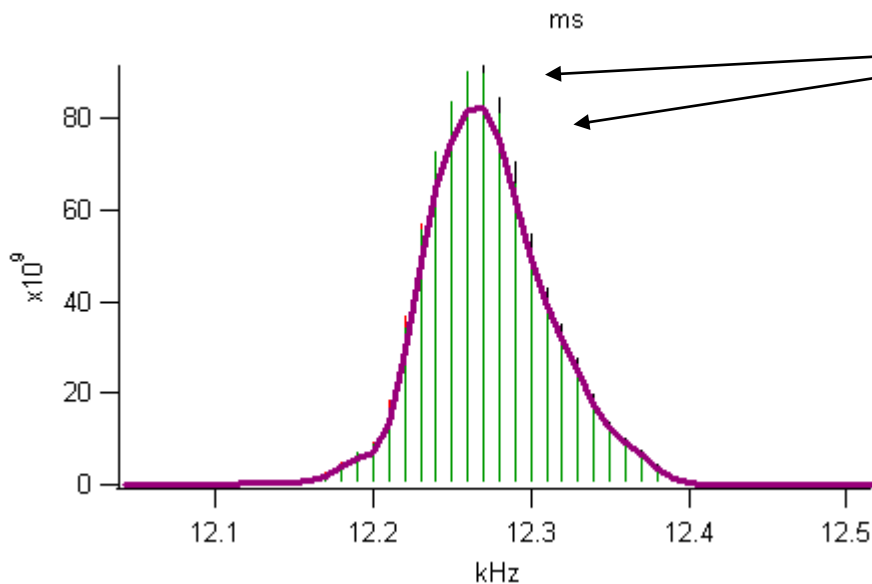
b. traitement des signaux par transformée de Fourier



b) déphasage à l'injection (ΔT)



Pour FT, 3 sinus avec Δt ,
cela donne un signal à la même fréquence,



MAIS !
On perd en intensité

Le cas ultime, est un chapelet d'ions remplissant
la trappe pendant un temps supérieur à $\omega_0/2$, on
n'a alors plus aucun signal...

Il faut donc squeezer les ions temporellement,
➔ la C-TRAP

*Les ions d'une masse donnée doivent
entrer dans l'Orbitrap dans un temps
inférieur à 1/10 de leur temps
d'oscillation*

5) Le vide dans l'Orbitrap (et dans les dispositifs à FT), pourquoi 10^{-10} mbar?

Exercice à réaliser pendant le cours.

Pistes : il faut répondre aux trois questions :

- 1) Combien de molécules par m^3 à cette pression?
- 2) Quel est le libre parcours moyen à cette pression?
- 3) A quelle vitesse évolue un ion de $m/z = 400$ à une énergie cinétique de 1000 eV

Rappel de quelques informations utiles :

Nombre d'Avogadro N_A : 6.10^{23} molecules/mol

Constante des gaz parfait R : 0,08 litre.atm/K.mol

Rayon moléculaire envisage : 4 Angstrom

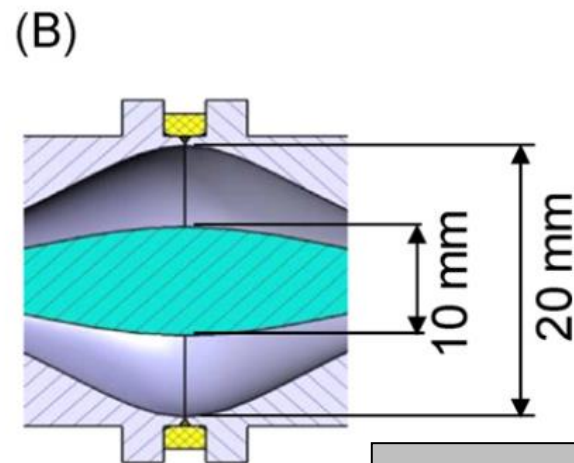
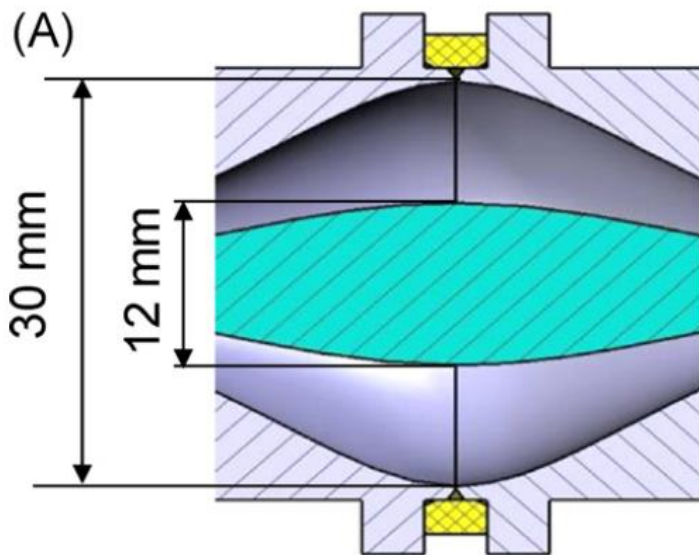
Unité de masse atomique : $1,66.10^{-27}$ kg

1eV : $1,6.10^{-19}$ Joule

6) Evolutions du concept Orbitrap

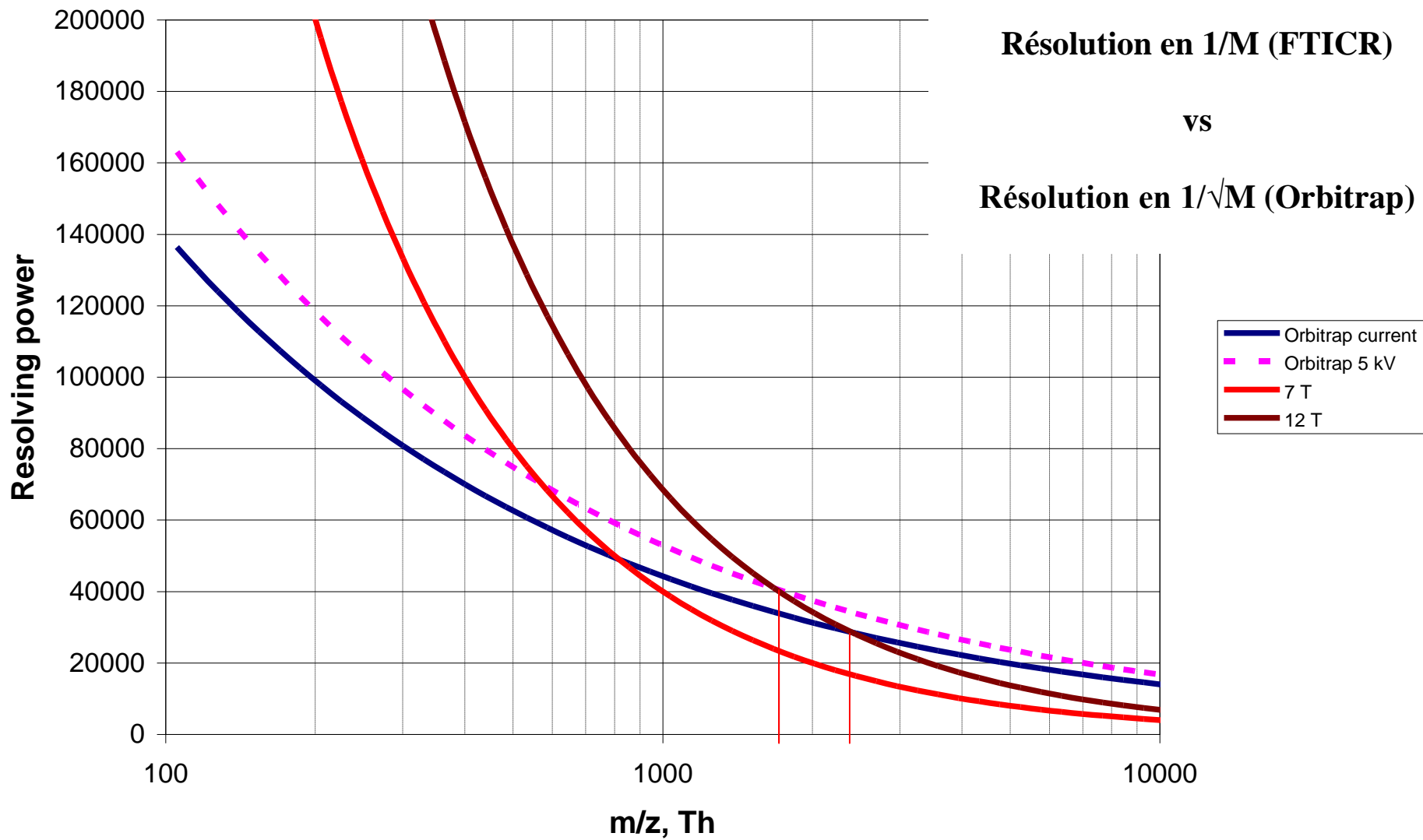
6a) Améliorations de performances

- Augmentation du champ
 - o Géométrique
 - o Electrique
- Amélioration de la FFT (correction du déphasage à l'injection), cf traitement en mode absorption pour FTICR
- Allongement du transient (3 secondes)



Denisov, Damoc, Lange and Makarov
Int. J. Mass Spec. 325-327 (2012) 80-85

sient duration, the instrument achieves higher resolving powers than FT ICR instruments equipped with the strongest commercially available super-conducting magnets (18 T) starting from m/z 450.

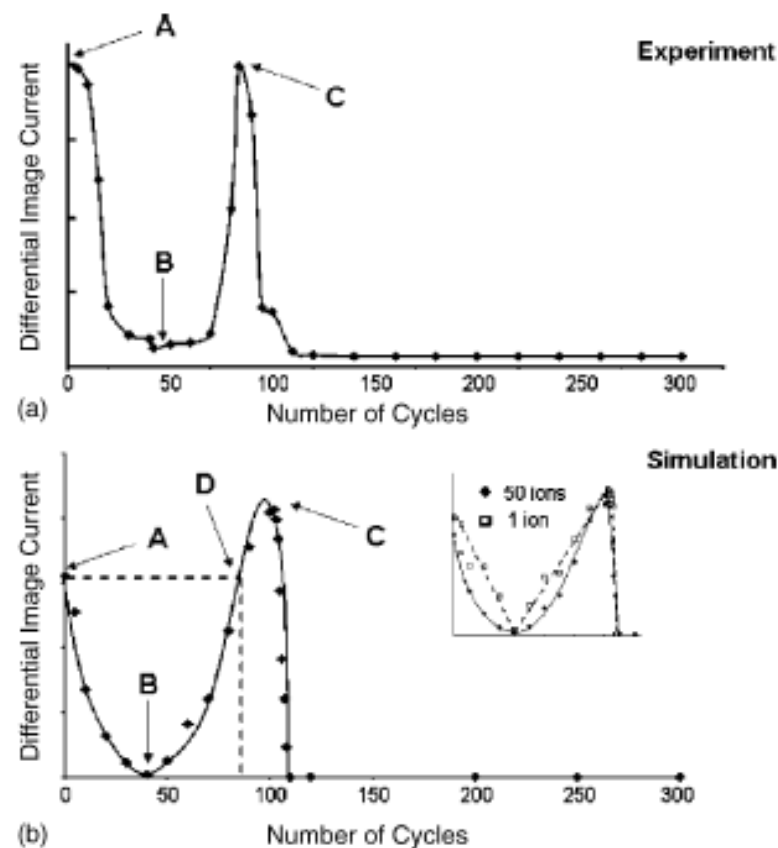
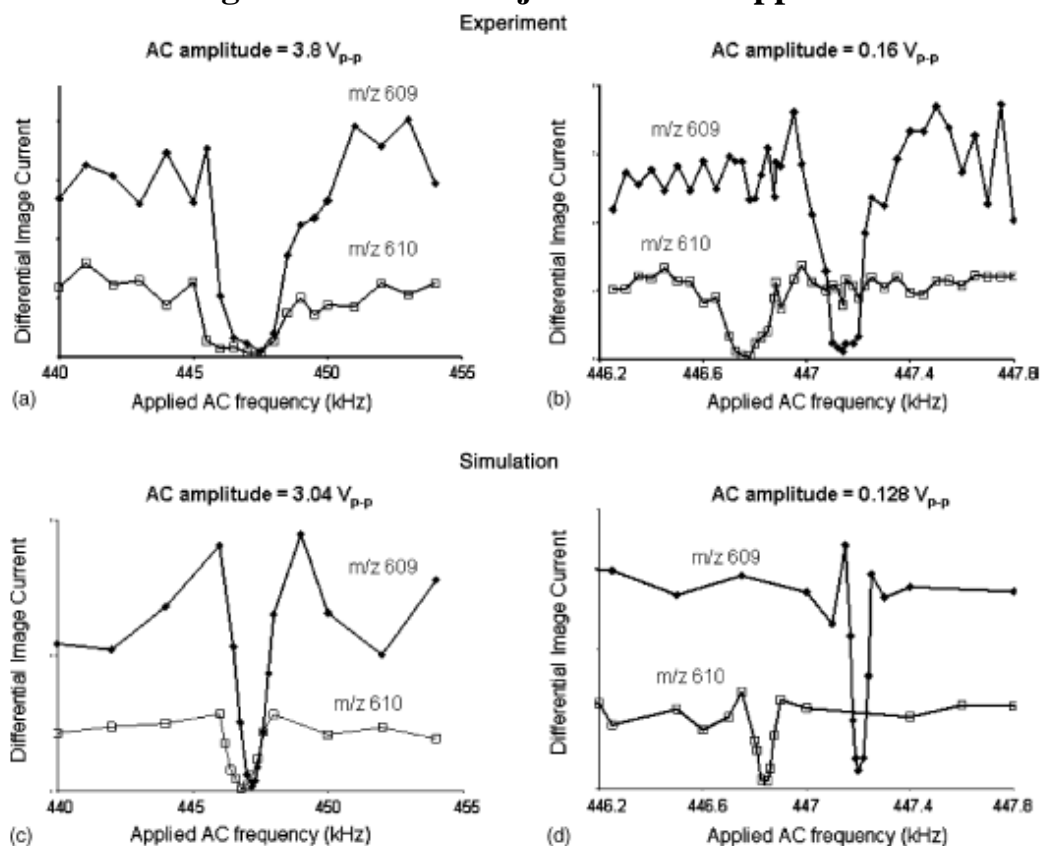


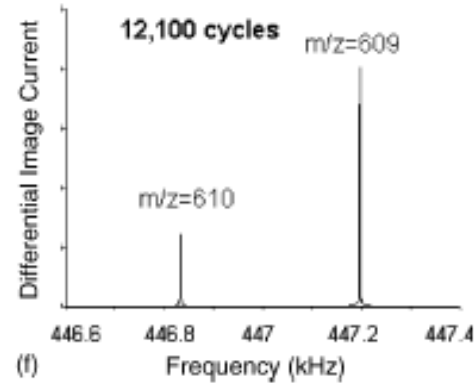
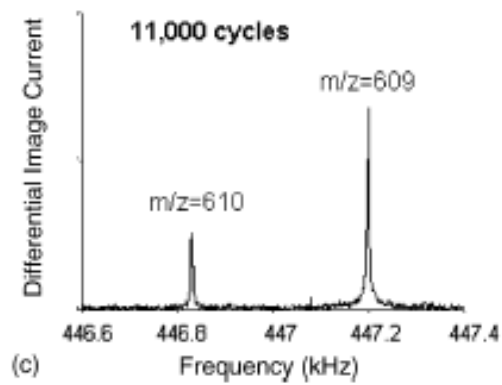
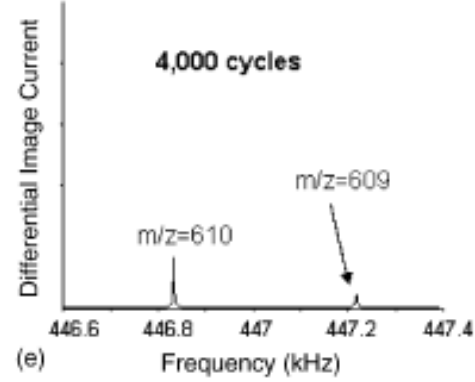
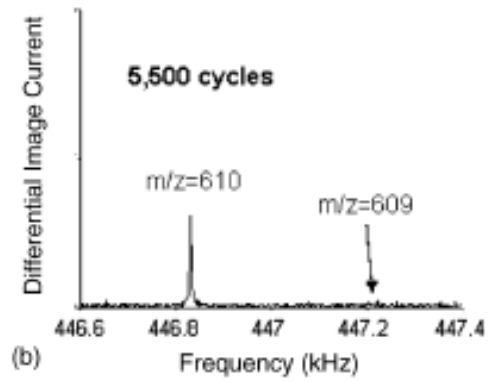
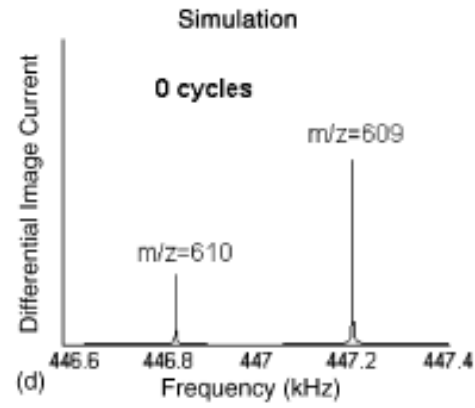
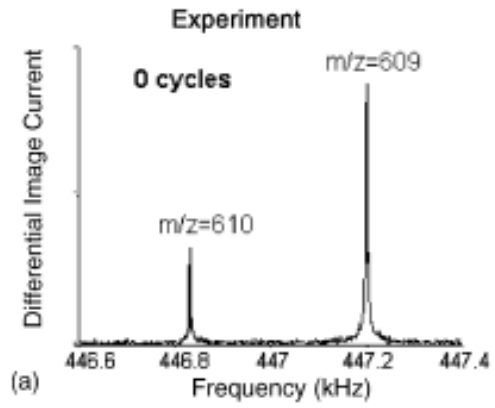
6b) Manipulation d'ions dans l'Orbitrap, pas une chimère

International Journal of Mass Spectrometry 254 (2006) 53–62
 “Ion trajectory simulations of axial ac dipolar excitation in the Orbitrap”
 G. Wu, R.J. Noll, W.R. Plass, Q. Hu, R.H. Perry, R.G. Cooks

Idée: si on ajoute une RF sur les deux demi-électrodes de détection, il est possible :

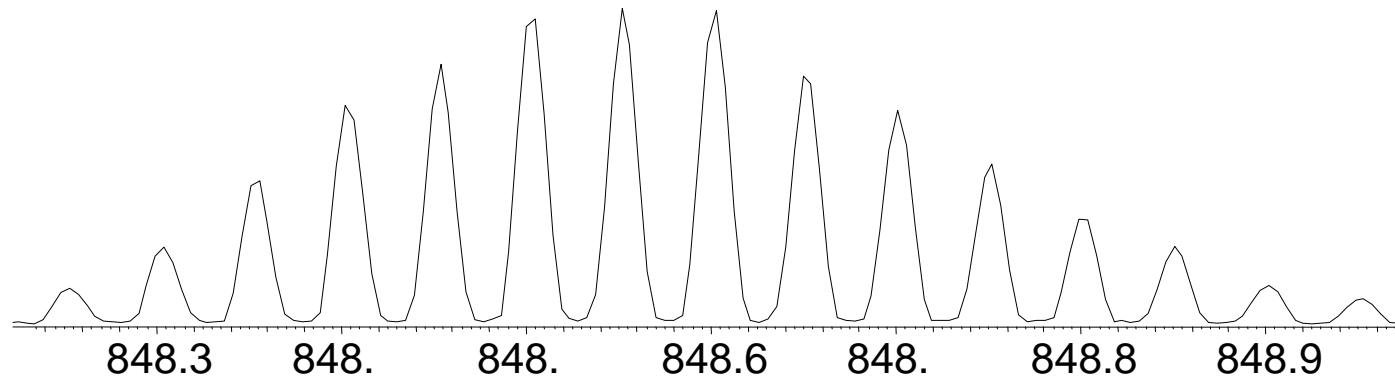
- 1) D'affecter l'énergie, selon z , des ions
 - a. Annuler E_z et les positionner sur l'axe $z=0$ de la trappe
 - b. Augmenter E_z et les éjecter de la trappe





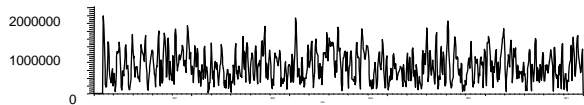
6c) performances ultimes, signal d'un seul ion dans l'Orbitrap !

(Myoglobin+20H)⁺

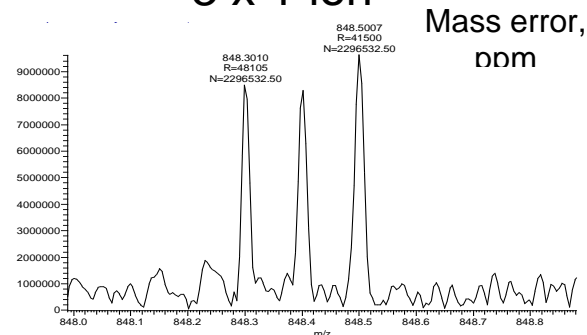


Réduction extrême du flux d'injection en diluant et en réduisant AGC au minimum...

Pas d'ions

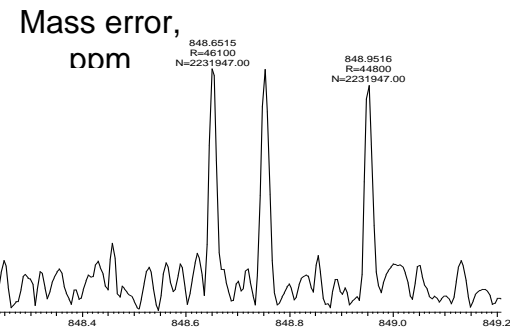


3 x 1 ion



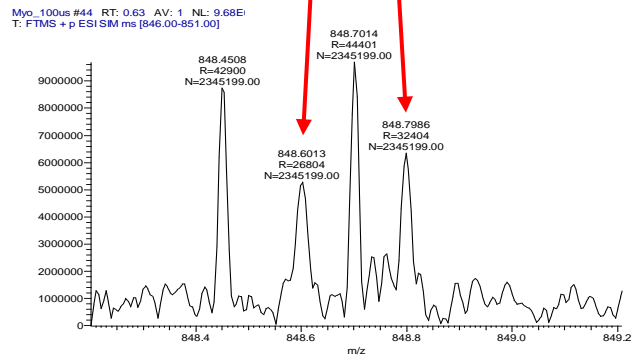
Mass error,
ppm

3 x 1 ion

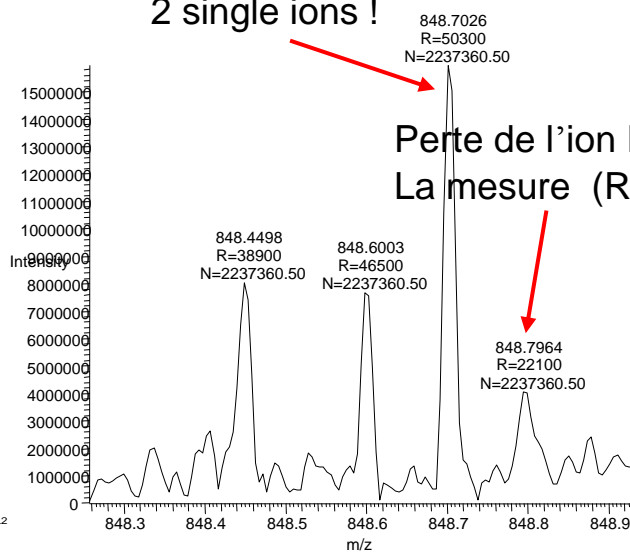


Mass error,
ppm

Perte de l'ion Durant
La mesure (R ↓)

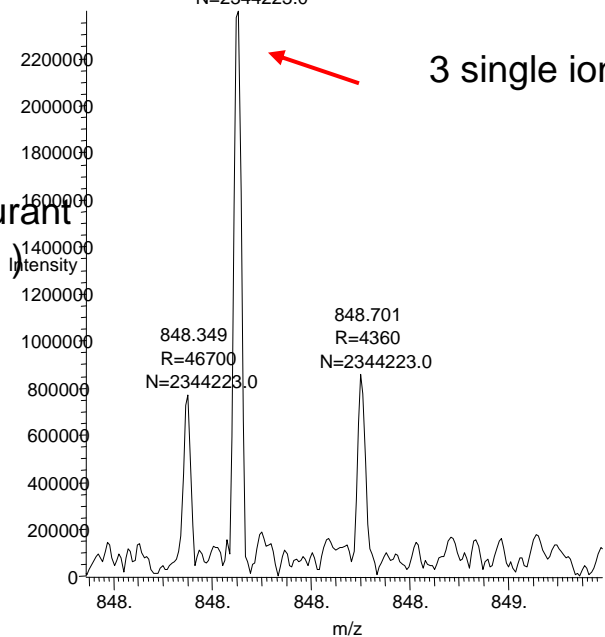


2 single ions !



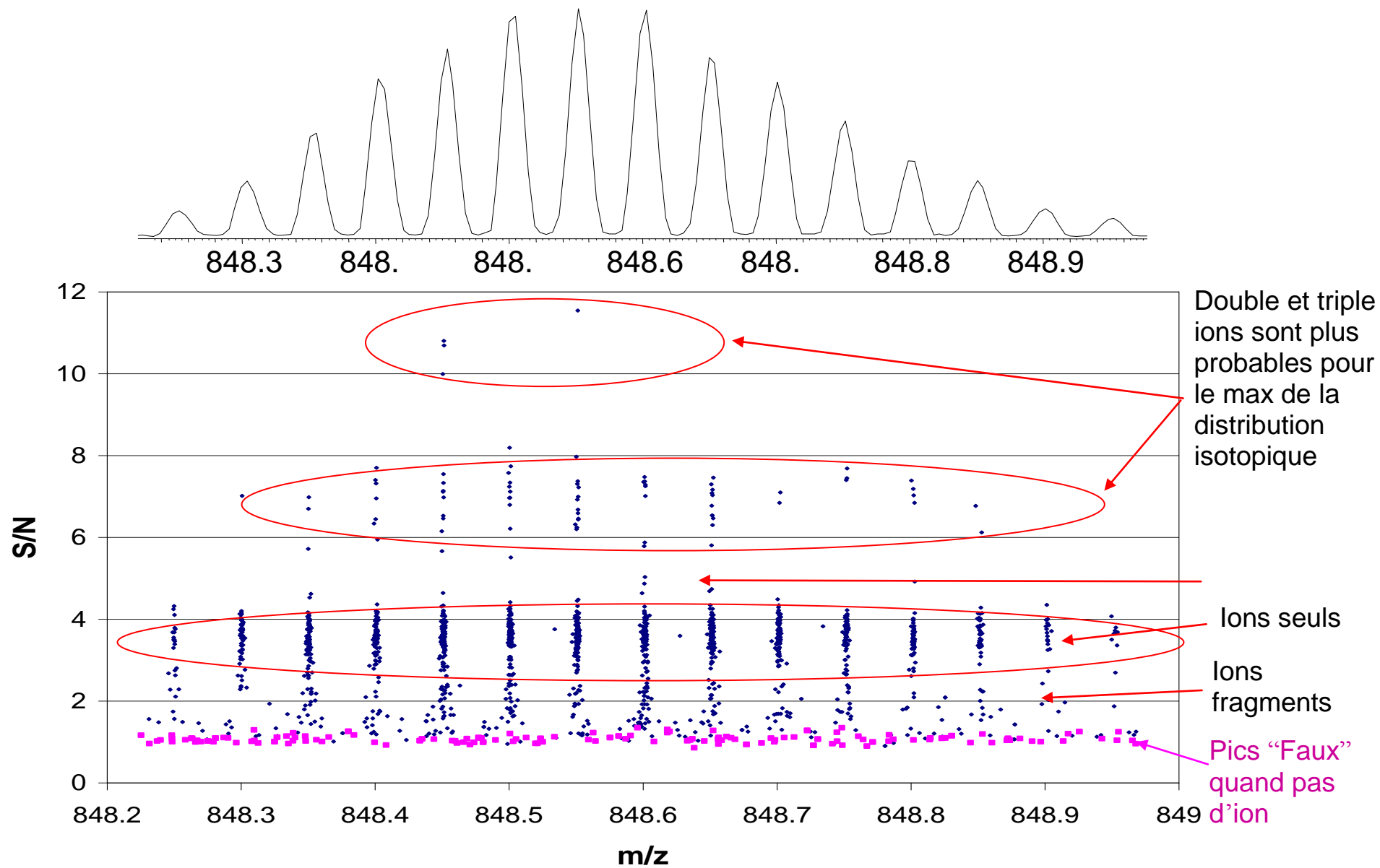
Perte de l'ion Durant
La mesure (R ↓)

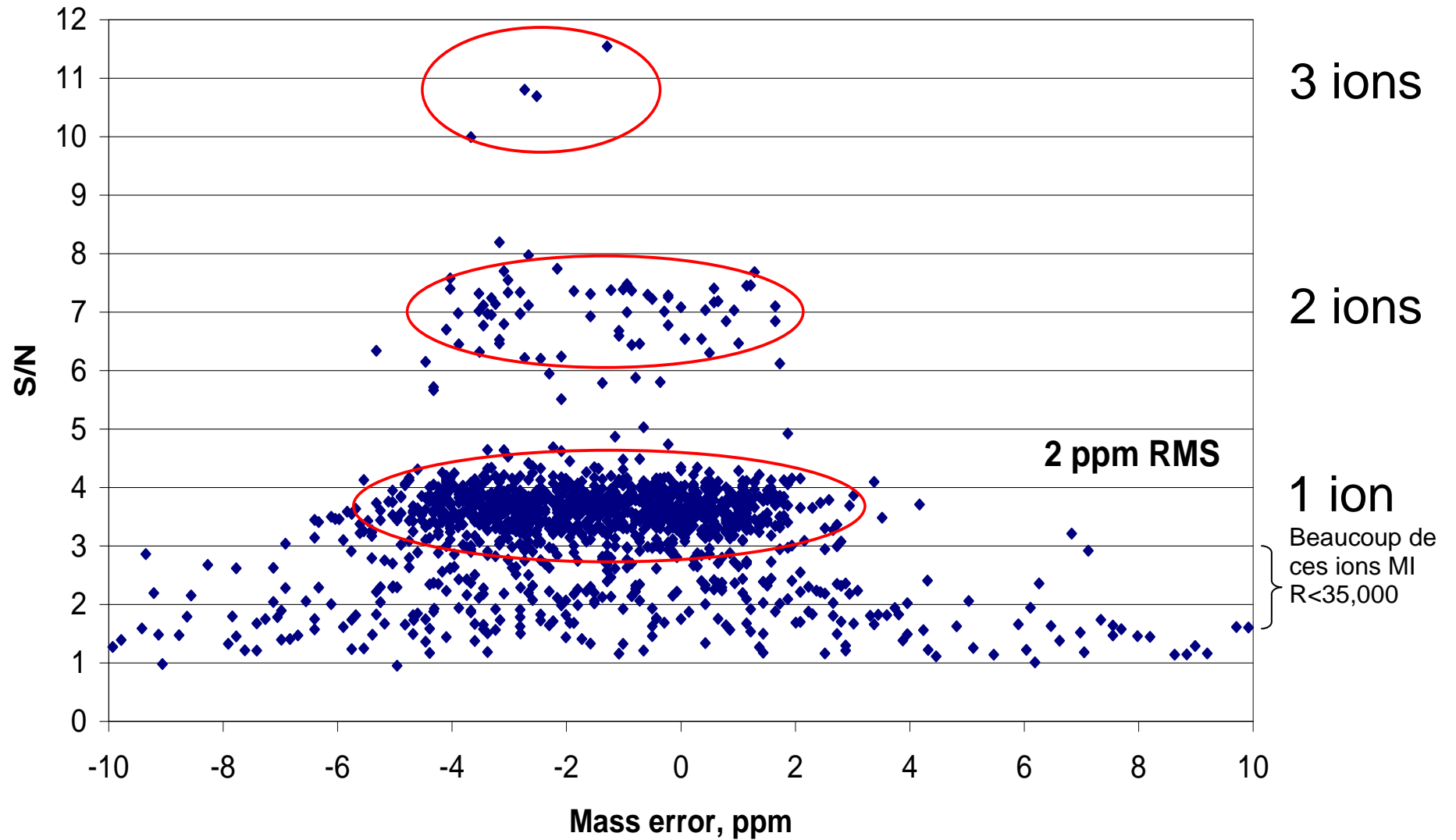
848.451³⁺
R=4740
N=2344223.0



3 single ions !

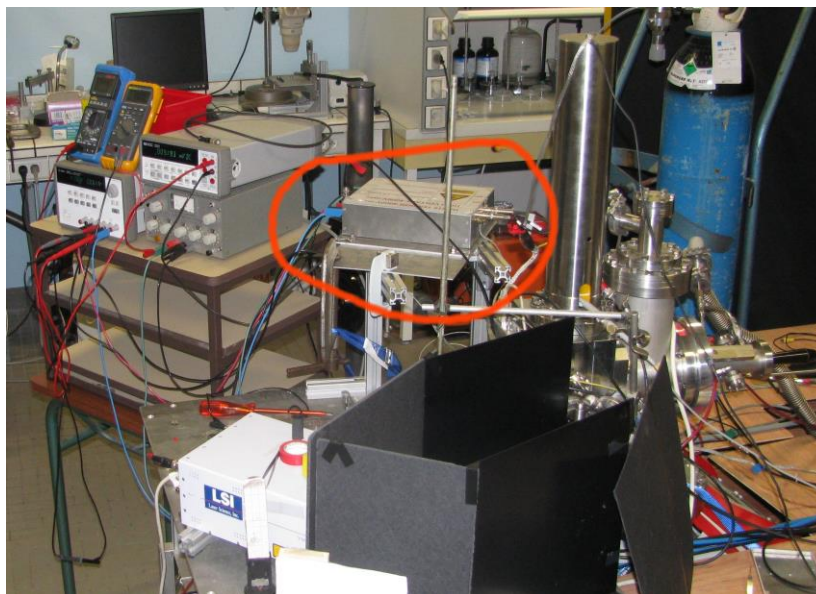
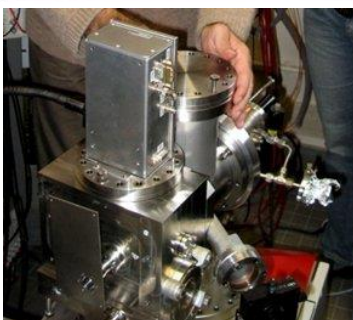
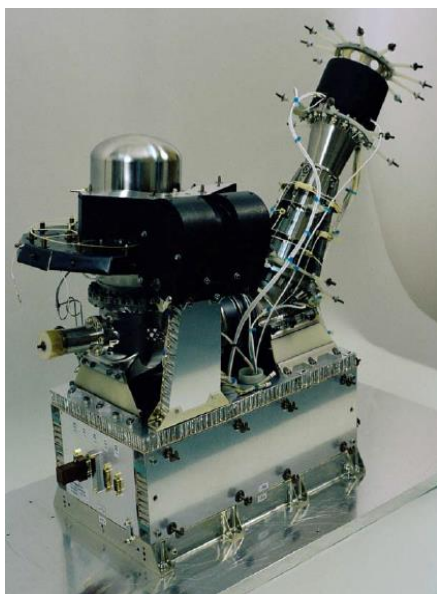
Ecole thématique FTMS
Dammarie Lès Lys 31 Mars – 4 Avril 2014





Pour 1 ion avec +20 charges, $S/N=3.7$ en moyenne (0.76 sec d'acquisition). Cela veut dire que le niveau de bruit correspond à **5.5** charges

6d) Applications spatiales du concept, prototype Orbitrap, proposition DOTS



- Prototype fonctionnel
- Pré-amplificateur spatial
 - Alimentation pulsée spatiale
 - Source laser
 - R_{max} 150 000 @ 50 da

- Cibles planétaires
- Surface d'astéroïde
 - poussières interplanétaires
 - surface de Mars
 - surface de Titan

- A venir
- Orbitrap vibré
 - FFT spatiale sur 1Mpoints

