

**SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LAS  
OSCILACIONES AUTORESONANTES DE IONES  
CONFINADOS EN UNA TRAMPA ELECTROSTÁTICA  
ANARMÓNICA**

**DAYANNA DANIELA MAESTRE SALCEDO**

Trabajo de grado para optar al título de  
Física

Director:  
Eduardo Alberto Orozco Ospino  
PhD Física  
Universidad Industrial de Santander  
Escuela de Física

Codirector:  
Jesús Eduardo López  
PhD(c) Física  
Universidad Industrial de Santander  
Escuela de Física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
FÍSICA  
BUCARAMANGA  
2025

*A mis padres, Deyis y Jose,  
que su viaje de regreso a la vida sea corto y pacífico.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Culminar esta etapa crucial de mi vida no habría sido posible sin la gracia divina y el apoyo incondicional de quienes me rodean. Agradezco a Dios por iluminar mi camino con sabiduría y fortaleza. Mi gratitud se extiende a mis directores de tesis, Eduardo Alberto Orozco Ospino y Jesus Eduardo López, por depositar su confianza en mí y guiarme en este proyecto de investigación. Sus enseñanzas fueron pilares fundamentales en mi desarrollo profesional. Además, reconozco la invaluable contribución de los docentes que marcaron mi trayectoria académica, especialmente Andrés Camilo García, Daniel Triana y David Miranda. También, Agradezco a mis padres, Deyis y Jose (Q.E.P.D), les debo la oportunidad de perseguir mis sueños y la confianza para perseverar. Su legado vive en cada paso que doy. A mis hermanos, Joseph, Kathe y la pequeña Abigail, gracias por su apoyo inquebrantable en los momentos más desafiantes. A mis amigas, María y Keren, les agradezco las risas, las aventuras y el aliento constante, incluso en los momentos de mayor tensión. Finalmente, a mis tías, Graciela, María Concepción y Matilde, cuyo aporte individual fue esencial para alcanzar esta meta. Gracias infinitas.

# ÍNDICE GENERAL

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>10</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
<b>1 - FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA</b>	<b>14</b>
1.1 Espectrometría de masas . . . . .	14
1.2 Analizador de masas . . . . .	15
1.3 Dinámica de una partícula cargada . . . . .	17
1.4 Aproximación cuasielectrostática . . . . .	20
<b>2 - ESQUEMA FÍSICO</b>	<b>23</b>
2.1 Dispositivo ART-MS . . . . .	23
2.2 Trampa electrostática . . . . .	24
2.3 Extracción selectiva . . . . .	25
<b>3 - ESQUEMA DE SIMULACIÓN</b>	<b>27</b>
3.1 Trampa puramente electrostática . . . . .	27
3.2 Confinamiento iónico . . . . .	29
3.3 Efecto de la fuente de voltaje RF . . . . .	31
<b>4 - RESULTADOS</b>	<b>33</b>
4.1 Caracterización de la trampa electrostática . . . . .	33
4.2 Confinamiento puramente electrostático . . . . .	36
4.3 Proceso de extracción selectiva . . . . .	40
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>49</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>51</b>

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Frecuencias de extracción obtenidas para las diferentes siete especies iónicas simuladas empleando datos puramente del confinamiento electrostático $f_{\text{ext}}$ y datos de las simulaciones de la dinámica iónica bajo el efecto de la fuente RF con las diferentes funciones de decaimiento en la frecuencia $f_{\text{rf}}^{(1)}$ y $f_{\text{rf}}^{(2)}$ con sus respectivas desviaciones medias $\sigma^{(1)}$ y $\sigma^{(2)}$ .	43
Tabla 2	Barridos de frecuencia empelados para la simulación de la extracción iónica individual y cantidad de iones detectados bajo el perfil de decaimiento $f_{\text{rf}}^{(1)}$ .	44
Tabla 3	Barridos de frecuencia empelados para la simulación de la extracción iónica individual y cantidad de iones detectados bajo el perfil de decaimiento $f_{\text{rf}}^{(2)}$ .	45

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representación esquemática del analizador de cuadrupolo. Los iones, provenientes de la fuente, son sometidos a campos eléctricos oscilantes generados por cuatro varillas cargadas. Solo los iones con una relación masa-carga específica pueden mantener trayectorias estables y alcanzar el detector, mientras que los demás son eliminados. Tomado y adaptado de: [1]. . . . .	15
Figura 2	Representación esquemática de un espectrómetro de masas TOF. La sección inicial propensa la aceleración uniforme de iones, y la segunda región permite que los iones recorran una distancia libre de campo eléctrico en diferentes tiempos según su relación $m/q$ . Tomado y adaptado de: [2]. . . . .	16
Figura 3	Componentes esenciales de una trampa de iones cuadrupolar. El electrodo anular y los electrodos captadores generan el campo eléctrico cuadrupolar que permite confinar y manipular los iones dentro de la cavidad. Tomado de: [3]. . . . .	17
Figura 4	Esquema de un espectrómetro de masas de sector magnético. Los iones, luego de pasar por un selector de velocidades, son desviados en un campo magnético, permitiendo determinar su relación masa-carga. Tomado de: [4]. . . . .	19
Figura 5	Representación esquemática del dispositivo ART-MS y su base de funcionamiento: Dos copas cilíndricas y un electrodo central sometidos a diferentes voltajes crean un pozo de potencial electrostático que confina los iones de una muestra. El efecto de una fuente de voltaje RF de baja potencia cuya frecuencia decrece en el tiempo propicia la extracción selectiva de los iones confinados. . . . .	24
Figura 6	Resultados de las simulaciones usando el software SIMION que evidencian: a) el confinamiento de iones en el dispositivos, debido a b) la trampa iónica electrostática anarmónica. Tomado de: [5]. . . . .	25
Figura 7	(a) Perfil de decaimiento de la frecuencia de la fuente de voltaje RF, utilizada para la extracción selectiva de iones según su relación masa-carga. (b) Representación de la dinámica iónica en el pozo de potencial durante la interacción con la fuente RF: un ión con baja amplitud “A” es excitado resonantemente, aumentando su amplitud “B” hasta perder temporalmente la resonancia. La fuente lo recaptura, repitiendo el proceso una y otra vez hasta que el ión escapa de la trampa para su posterior detección. . . . .	26

---

Figura 8	Representación de la malla computacional utilizada en el análisis. Se observa una discretización espacial regular en forma de rectángulo, con un espaciado constante de $h_r$ unidades en la dirección radial y $h_z$ unidades en la dirección axial. . . . .	28
Figura 9	Esquema de interpolación bilineal para estimar el campo eléctrico en posiciones arbitrarias del ion. El punto morado representa la posición del ion, mientras que los valores del campo en los nodos de la malla (esquinas de la celda) se interpolan considerando las distancias relativas. . . . .	30
Figura 10	Perfil de voltaje de radiofrecuencia con frecuencia variable. Se observa una disminución gradual de la frecuencia, mientras que la amplitud se mantiene constante entre $[-V_o, V_o]$ . . . . .	32
Figura 11	Esquema de la trampa electrostática utilizada en el dispositivo ART-MS, destacando sus dimensiones y configuración eléctrica. Los electrodos cilíndricos extremos están conectados a tierra, mientras que el electrodo central se encuentra a un potencial negativo, generando el pozo de potencial necesario para el confinamiento iónico. . . . .	34
Figura 12	(a) Perfil del potencial eléctrico en el plano $y = 0$ , mostrando su distribución desde el centro hasta la periferia. (b) Comparación entre el perfil del potencial eléctrico a lo largo del eje $z$ (línea azul sólida) y su aproximación armónica (línea amarilla discontinua), resaltando la anarmonicidad negativa del pozo de potencial. La flecha roja representa el movimiento oscilatorio de un ion dentro del pozo. . . . .	35
Figura 13	Diagrama de líneas equipotenciales (curvas negras) y líneas de fuerza del campo eléctrico (flechas rojas) en el interior de la trampa electrostática. Se observa la convergencia de las líneas de fuerza hacia el electrodo central, mantenido a un potencial negativo, así como la perpendicularidad característica entre las líneas de campo y las equipotenciales, propias de un sistema puramente electrostático. . . . .	36
Figura 14	(a) Perfil del movimiento oscilatorio del ion a lo largo del eje $z$ , mostrando la amplitud y el período asociados al confinamiento. (b) Trayectoria bidimensional del ion en el plano $y = 0$ , evidenciando la dinámica confinada dentro del pozo de potencial electrostático. . . . .	37
Figura 15	Relación entre la frecuencia de oscilación y la masa para iones confinados en un rango de 1 a 300 UMA. Los puntos rojos representan los resultados simulados, mientras que la curva azul muestra el ajuste teórico, evidenciando que la frecuencia de oscilación sigue una relación inversa con la raíz cuadrada de la masa del ion. . . . .	38
Figura 16	Relación entre la frecuencia de oscilación y la amplitud de oscilación para iones confinados en la trampa electrostática. La línea azul representa los resultados para iones con $m = 4$ UMA, mientras que las curvas adicionales corresponden a iones de masas mayores (40, 80, 200 y 300 UMA). Los resultados evidencian que la frecuencia disminuye con el aumento de la amplitud, debido a la anarmonicidad negativa del potencial, y que iones más pesados oscilan a menores frecuencias. . . . .	39

---

Figura 17	(a) Distribución inicial de iones en el plano $y = 0$ , mostrando en azul las posiciones iniciales de los iones que permanecieron confinados y en amarillo las posiciones iniciales de los iones que colisionaron con las paredes del dispositivo. (b) Ejemplo de una trayectoria inestable de un ion que colisiona con el electrodo central, resultando en su pérdida del sistema. . . . .	40
Figura 18	Relación entre la frecuencia de extracción, $f_{\text{ext}}$ , y la masa iónica en un rango de 1 a 300 UMA. Los puntos azules representan los resultados simulados, mientras que la línea amarilla representa la función de ajuste, que sigue una relación inversa con la raíz cuadrada de la masa. . . . .	42
Figura 19	Perfiles de decaimiento de la frecuencia de la fuente RF. La curva azul representa el perfil exponencial definido por $f_{rf}^{(1)} = \alpha_1 e^{-\beta_1 t}$ , mientras que la curva verde muestra el perfil inverso definido por $f_{rf}^{(2)} = \frac{\alpha_2}{\beta_2 + t}$ . Ambos perfiles se emplearon para analizar su efecto sobre la extracción iónica. . . . .	43
Figura 20	Perfiles de extracción de diferentes especies iónicas bajo los dos perfiles de decaimiento estudiados. Se muestra el número de iones que impactan en el electrodo ubicado en $z = 16$ mm en función de la frecuencia de extracción. . . . .	44
Figura 21	Histogramas de distribución radial de los iones extraídos en el electrodo ubicado en $z = 16$ mm para los perfiles de decaimiento exponencial (a) e hiperbólico (b). Los resultados validan que la ubicación óptima de inyección es el centro de la trampa. . . . .	46
Figura 22	Distribución del número de iones extraídos, $\Delta n_{\text{iones}}$ , por fracción de frecuencia, $\Delta f$ , en función de la frecuencia de la fuente RF. Las gráficas corresponden a los dos perfiles de decaimiento previamente estudiados: (a) perfil exponencial y (b) perfil hiperbólico. Los resultados muestran picos adicionales inesperados, en comparación con las predicciones teóricas. . . . .	47
Figura 23	Espectros de frecuencia individuales para cada tipo de ion, obtenidos a partir de los perfiles de decaimiento (a) exponencial y (b) hiperbólico. Se observa la presencia de armónicos, es decir, extracción de iones a frecuencias múltiplos de la frecuencia esperada . . . . .	47

---

---

## RESUMEN

---

---

**TÍTULO:** SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LAS OSCILACIONES AUTORESONANTES DE IONES CONFINADOS EN UNA TRAMPA ELECTROSTÁTICA ANARMÓNICA\*

**AUTOR:** Dayanna Daniela Maestre Salcedo, Jesús Eduardo López<sup>†</sup>, Eduardo Alberto Orozco Ospino<sup>‡</sup>

**PALABRAS CLAVE:** Interacción autoresonante, espectrometría de masas, relación masa-carga, radiofrecuencia (RF), potencial electrostático anarmónico

**DESCRIPCIÓN:** La espectrometría de masas es una herramienta analítica fundamental para identificar y cuantificar la composición química de diversas muestras. En este contexto, el espectrómetro de masas ART-MS representa una innovación al combinar una trampa electrostática anarmónica con un campo de radiofrecuencia con frecuencia decreciente en el tiempo, permitiendo el confinamiento y la extracción selectiva de iones según su relación masa-carga. Este trabajo presenta un enfoque computacional detallado para analizar la dinámica iónica en el ART-MS, abarcando desde el confinamiento inicial hasta la extracción final. Los resultados de las simulaciones confirman la efectividad del fenómeno de autoresonancia, mostrando que la frecuencia de extracción depende inversamente de la raíz cuadrada de la relación masa-carga, lo que permite una separación precisa de las especies iónicas. Además, se identificó la presencia de armónicos en el proceso de extracción, un hallazgo que podría afectar la selectividad del dispositivo y resalta la necesidad de estrategias para mitigar su impacto. Por otro lado, el estudio exploró el efecto de dos diferentes perfiles de decaimiento de frecuencia en la fuente de RF. Estos hallazgos no solo validan el uso de simulaciones computacionales como herramienta para analizar y optimizar dispositivos ART-MS, sino que también proporcionan una base sólida para el diseño de nuevas configuraciones y estrategias de calibración.

---

\*Trabajo de Grado.

<sup>†</sup>Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Co-Director, Ph.D. Física.

<sup>‡</sup>Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Director, Ph.D Física.

---

---

# ABSTRACT

---

---

**TITLE:** COMPUTATIONAL SIMULATION OF SELF-RESONANT OSCILLATIONS OF IONS CONFINED IN AN ANHARMONIC ELECTROSTATIC TRAP <sup>\*</sup>

**AUTOR:** Dayanna Daniela Maestre Salcedo, Jesús Eduardo López <sup>†</sup>, Eduardo Alberto Orozco Ospino <sup>‡</sup>,

**KEYWORDS:** Autoresonant interaction, mass spectrometry, mass-to-charge ratio, radiofrequency (RF), anharmonic electrostatic potential.

**DESCRIPTION:** Mass spectrometry is a fundamental analytical tool for identifying and quantifying the chemical composition of various samples. In this context, the ART-MS mass spectrometer represents an innovation by combining an anharmonic electrostatic trap with a time-decreasing radio frequency field, enabling the confinement and selective extraction of ions according to their mass-to-charge ratio. This work presents a detailed computational approach to analyze the ionic dynamics in the ART-MS, covering from initial confinement to final extraction. The simulation results confirm the effectiveness of the autoresonance phenomenon, showing that the extraction frequency depends inversely on the square root of the mass-to-charge ratio, allowing for precise separation of ionic species. Furthermore, the presence of harmonics in the extraction process was identified, a finding that could affect the selectivity of the device and highlights the need for strategies to mitigate its impact. On the other hand, the study explored the effect of two different frequency decay profiles in the RF source. These findings not only validate the use of computational simulations as a tool to analyze and optimize ART-MS devices, but also provide a solid foundation for the design of new configurations and calibration strategies.

---

<sup>\*</sup> Research Work.

<sup>†</sup> Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Co-Director, Ph.D. Física.

<sup>‡</sup> Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Director, Ph.D Física.

---

---

# INTRODUCCIÓN

---

---

La espectrometría de masas, (MS) por sus siglas en inglés, se posiciona como una herramienta analítica de gran alcance que permite la identificación, caracterización y cuantificación de compuestos químicos con gran precisión. Su valor se extiende más allá, pues también resulta invaluable para elucidar la estructura y propiedades químicas de las moléculas, proporcionando información detallada que resulta fundamental para la investigación científica [6, 7].

La esencia de la espectrometría reside en la separación de partículas en función de su proporción masa-carga ( $m/q$ ), así que, la muestra a analizar se debe ionizar. Para lograr esto, se emplea algún proceso que genere iones a partir de las moléculas o átomos neutrales de la muestra a analizar, ya sea mediante la adición o eliminación de electrones. Al estar cargadas eléctricamente, estas partículas ionizadas pueden ser dirigidas y separadas, usualmente a través de campos electromagnéticos. Un analizador de masas se encarga de acelerar los iones, aumentando así su energía cinética, y durante su recorrido, las partículas se separan según su proporción  $m/q$ , desviándose debido a la influencia de campos eléctricos o magnéticos como ya se mencionó. Finalmente, los iones impactan en un detector, donde se registra su abundancia relativa, generando un espectro de masas que refleja la distribución de iones en función de su relación  $m/q$  y de su abundancia [8].

Ahora bien, tras la ionización completa o parcial de la muestra, diversos métodos permiten la extracción selectiva de iones específicos. Esta capacidad se fundamenta en el confinamiento espacial de iones, presente en la mayoría de los espectrómetros de masas, lo que facilita su posterior extracción y análisis. El confinamiento se puede lograr mediante campos magnéticos o eléctricos. Si bien las trampas magnetostáticas, que requieren campos magnéticos uniformes ideales para una alta resolución, ofrecían ventajas únicas en el pasado, los sistemas electrostáticos han ganado terreno como una alternativa más viable. Las trampas electrostáticas, particularmente aquellas basadas en sistemas cuadrupolares, se han convertido en uno de los mecanismos más utilizados en la fabricación y diseño de espectrómetros de masas modernos. Esto se debe a su relativa simplicidad, menor tamaño y menor costo [9, 10]. El sistema de cuadrupolos funciona mediante cuatro barras paralelas con forma hiperbólica, donde se aplica un voltaje de radio frecuencia (RF) para generar un campo cuadrupolar. Este campo actúa como un filtro selectivo, permitiendo que sólo iones con una relación masa-carga específica oscilen

---

en trayectorias estables y lleguen al detector. Los iones con valores  $m/q$  fuera del rango deseado experimentan trayectorias inestables y chocan con las barras, siendo eliminados del proceso de análisis. Aun cuando este sistema ofrece una separación eficiente de iones, presenta una limitación en cuanto a la efectividad de transmisión debido a la naturaleza selectiva del campo cuadrupolo, pues sólo una pequeña fracción de los iones generados en la fuente logra llegar al detector en un momento dado. Esto puede afectar los límites de detección del instrumento, especialmente cuando se analizan rangos de masa amplios. En particular, estos dispositivos son comúnmente denominados como dispositivos RGA, por sus siglas en inglés (residual gas analyzers), pues son usualmente espectrómetros de masa pequeños con limitaciones en la detección a ciertos rangos de masa. Sin embargo los espectrómetros de cuadrupolo no son sistemas que permitan un análisis químico in-situ, más si el ambiente es hostil, pues requieren alto consumo de operación y realizan escaneos lentos. En tales entornos, el requisito relevante es el de un análisis rápido con un consumo mínimo de energía, por lo que aún continúa la búsqueda del sensor “ideal” para aplicaciones en entornos hostiles.

En este sentido, A. V. Ermakov y B. J. Hinch introdujeron en el 2010 el concepto de confinamiento de iones autoresonantes empleando una trampa electrostática como base de un novedoso espectrómetro de masas denominado ART-MS (AutoResonant Trap Mass Spectrometer) [5, 11]. Una vez creados los iones, estos se confinan en un pozo de potencial electrostático fuertemente anarmónico, donde la extracción selectiva según la relación  $m/q$  se obtiene mediante la interacción autoresonante de los iones confinados con una fuente de voltaje de radiofrecuencia cuya frecuencia decrece en el tiempo, donde la frecuencia de oscilación natural del ion se alinea con la frecuencia de la fuente de RF [12]. Si bien los autores a través de simulaciones numéricas confirmaron el confinamiento de iones y los resultados experimentales verificaron el proceso de extracción, aún se necesita una investigación teórica de la dinámica iónica propia del proceso de excitación y extracción selectiva, pues aún no hay un estudio similar.

Por lo tanto, en este trabajo se diseñó una ruta preliminar para investigar numéricamente el proceso de extracción en el dispositivo ART-MS, con el objetivo de establecer una base para futuras investigaciones en procesos análogos, así como identificar detalles que puedan mejorar el rendimiento y la calibración de estos dispositivos. En particular, los resultados obtenidos confirman la efectividad del proceso de autoresonancia para la extracción selectiva de iones, evidenciando que la frecuencia de extracción depende inversamente de la raíz cuadrada de la relación masa-carga ( $m/q$ ), en línea con las predicciones teóricas. Además, se identificó que la frecuencia de oscilación está directamente influenciada por la amplitud de oscilación, debido a la naturaleza anarmónica del pozo de potencial, lo cual resulta fundamental para el mecanismo de interacción autoresonante. Este comportamiento es clave para garantizar la extracción selectiva de iones, pero también plantea retos significativos. En este sentido, se identificó la presencia de armónicos, los cuales representan una limitación práctica al reducir la selectividad del dispositivo, ya que pueden llevar a interpretaciones erróneas de la señal generada por el detector. Este hallazgo subraya la importancia de analizar y mitigar los efectos de los armónicos en el diseño, operación y calibración de estos sistemas.

---

En conjunto, este estudio sienta una base sólida con la que se puede en principio optimizar y calibrar espectrómetros cuyo principio de operación sea similar al del dispositivo ART-MS. Los resultados obtenidos no solo proporcionan un marco de referencia teórico y computacional, sino que también abren la puerta a mejoras significativas en la eficiencia y precisión de este tipo de dispositivos, promoviendo su desarrollo para el análisis químico in-situ.

---

---

## OBJETIVOS

---

---

### Objetivo General:

Simular computacionalmente el proceso de extracción selectiva de iones en una trampa puramente electrostática del tipo ART-MS.

### Objetivos Específicos

- Desarrollar códigos computacionales que permitan (i) obtener el potencial y campo eléctrico generado por los electrodos del sistema bajo estudio; y, (ii) simular la dinámica de los iones influenciada por dicho campo.
- Determinar la capacidad de confinamiento y de extracción del dispositivo.
- Examinar el efecto de la razón de decaimiento de la frecuencia en la fuente RF.
- Analizar los datos obtenidos de extracción y compararlos con los resultados experimentales de referencia.

---

---

# FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

---

---

## 1.1 Espectrometría de masas

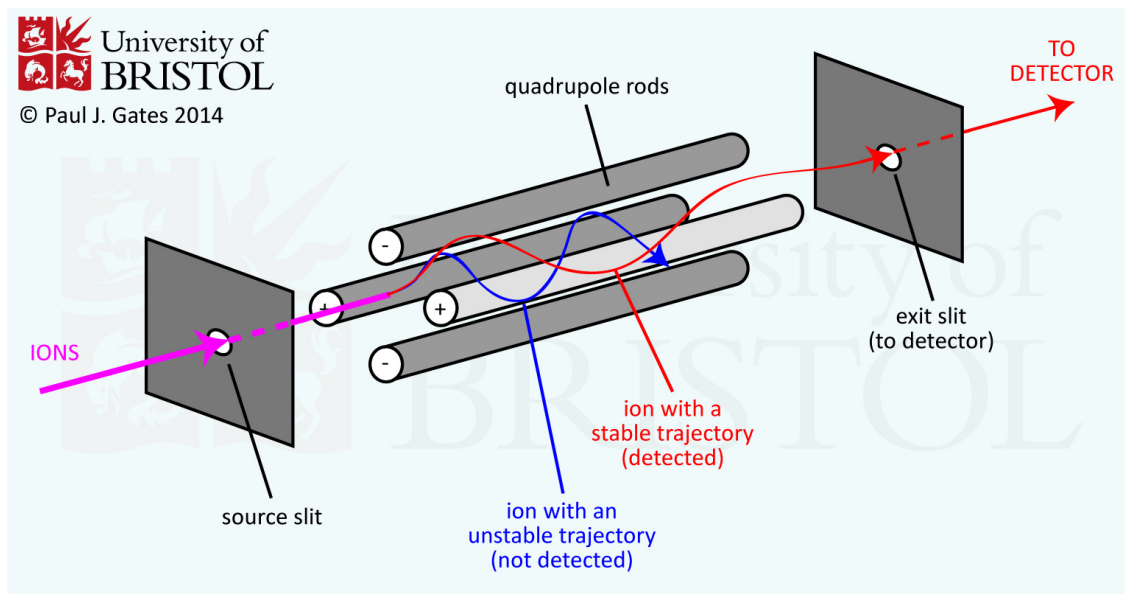
La espectrometría de masas se ha consolidado como una herramienta analítica de inestimable valor en la ciencia moderna. Su capacidad para identificar y caracterizar compuestos químicos con gran precisión y sensibilidad la ha convertido en un pilar fundamental en un amplio espectro de disciplinas, que abarcan desde la química orgánica e inorgánica hasta la bioquímica, con especial énfasis en la industria farmacológica y ha jugado un papel fundamental en el campo de la física. El auge exponencial de esta técnica en las últimas décadas se debe en gran medida al desarrollo de nuevas fuentes de ionización, como la electrospray (ESI) y la desorción láser asistida por matriz (MALDI), que permiten transformar moléculas en iones gaseosos, facilitando así su análisis en fase gaseosa [7]. Sin embargo, la sensibilidad y resolución en la espectrometría de masas no dependen únicamente de la eficiencia de la ionización, sino también de las características del analizador de masas. Este componente es el encargado de separar los iones generados en función de su relación masa-carga ( $m/z$ ), lo que permite obtener un espectro de masas característico para cada compuesto. La elección del analizador de masas más adecuado dependerá de los objetivos del análisis, la naturaleza de la muestra y el nivel de detalle requerido [13].

En las últimas décadas, se han realizado importantes avances en el diseño y la fabricación de analizadores de masas, con el objetivo de mejorar su rendimiento y ampliar su rango de aplicaciones. Entre las principales tendencias en este campo destacan: *i*) Miniaturización, pues el desarrollo de analizadores de masas de menor tamaño y peso facilita su integración en sistemas portátiles y de sobremesa, ampliando así su aplicación en entornos fuera del laboratorio, es decir pruebas *in situ*. *ii*) Aumento de la resolución, ya que la mejora en la resolución de los analizadores de masas permite distinguir entre iones con masas muy similares, lo que es fundamental para el análisis de mezclas complejas. *iii*) Mayor velocidad de adquisición de datos, pues permiten analizar un mayor número de muestras en menos tiempo, lo que es esencial en aplicaciones de alto rendimiento. Entre los tipos de analizadores de masas más utilizados se encuentran los cuadrupolos, los de tiempo de vuelo (TOF) y los de trampa de iones. Cada uno de ellos presenta características y ventajas particulares que los hacen adecuados para diferentes aplicaciones [14].

## 1.2 Analizador de masas

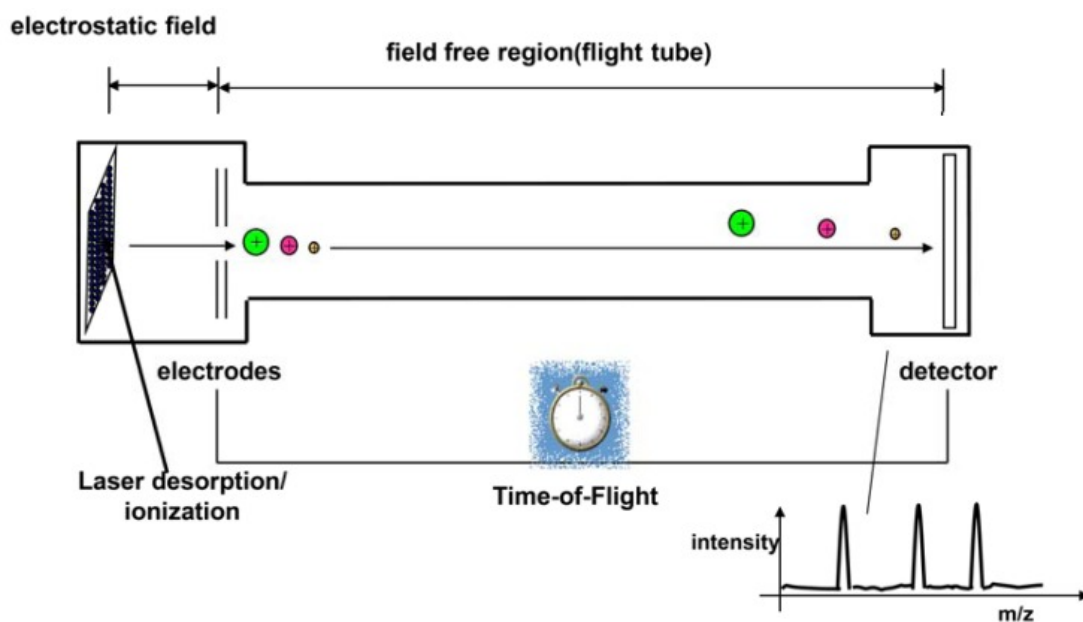
Dado que el corazón de un espectrómetro de masas es su analizador, se presenta a continuación una breve descripción de los principales tipos de analizadores de masa, así como sus principios físicos de funcionamiento y principales características.

**El analizador de cuadrupolo** es un dispositivo que está compuesto por cuatro barras paralelas de sección transversal circular separadas entre sí, tal y como se presenta en la Figura 1. Dos de estas barras, se someten a un potencial de corriente continua, mientras que las otras dos están conectadas a un potencial de radiofrecuencia (RF), es decir, a un potencial alterno. Esta configuración genera un campo eléctrico dentro del analizador conocido como campo cuadrupolar. Durante el proceso de análisis, los iones generados en la fuente de ionización deben atravesar longitudinalmente este espacio delimitado por las barras para llegar al detector [9, 13]. A medida que estos iones, con energías de unos pocos electronvoltios (eV), atraviesan el analizador, se ven influenciados por el campo cuadrupolar; lo que produce oscilaciones y desviaciones en función de su relación masa-carga. Por lo tanto, mediante la selección adecuada de potenciales, solo los iones dentro de un estrecho rango de valores  $m/q$  logran llegar al detector. A pesar de ser herramientas valiosas en la espectrometría de masas, los analizadores de cuadrupolo presentan una limitación importante: su rango de masas. Al igual que otros detectores de escaneo, estos instrumentos recolectan datos a través de una amplia gama de canales, lo que supone un desafío cuando se trabaja con un amplio rango de masas a detectar [15].



**Figura 1:** Representación esquemática del analizador de cuadrupolo. Los iones, provenientes de la fuente, son sometidos a campos eléctricos oscilantes generados por cuatro varillas cargadas. Solo los iones con una relación masa-carga específica pueden mantener trayectorias estables y alcanzar el detector, mientras que los demás son eliminados. Tomado y adaptado de: [1]

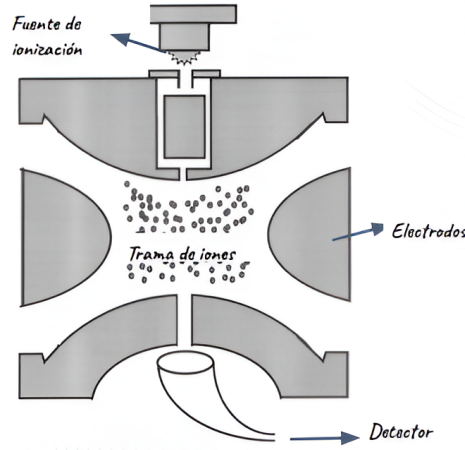
**El analizador de tiempo de vuelo, TOF** - por sus siglas en inglés, se compone de dos regiones principales, ver Figura 2. En la primera, los iones son generados y acelerados por un campo eléctrico uniforme, adquiriendo una energía cinética que depende de su relación masa-carga. Al ingresar a la región de vuelo libre, campo eléctrico nulo, los iones con diferentes relaciones  $m/q$  recorren la misma distancia en tiempos distintos, lo que permite su separación. Aunque al final todos los iones acelerados llegan al detector (a diferencia del analizador cuadrupolar), los espectrómetros de masas TOF tienen resolución limitada debido a que no se garantiza que todos los iones se formen simultáneamente, en el mismo lugar y con la misma energía cinética [16].



**Figura 2:** Representación esquemática de un espectrómetro de masas TOF. La sección inicial propensa la aceleración uniforme de iones, y la segunda región permite que los iones recorran una distancia libre de campo eléctrico en diferentes tiempos según su relación  $m/q$ . Tomado y adaptado de: [2].

**Las trampas de iones** son también la base de muchos analizadores de masas que, mediante campos eléctricos y/o magnéticos, confinan iones en una región específica del espacio durante largos períodos de tiempo, permitiendo un análisis detallado de la composición de la muestra a analizar [17]. Estos dispositivos, que en su mayoría se basan en trampas de cuadrupolos, permiten aislar y seleccionar los iones en función de su relación masa-carga, almacenarlos durante un tiempo determinado y detectarlos uno a uno, proporcionando una medida precisa de su abundancia relativa [18]. Como alternativa a las trampas de cuadrupolo, existen la trampa de iones lineal bidimensional y el Orbitrap, un analizador de masas relativamente nuevo [19]. La Figura 3 ilustra la configuración de una trampa de iones cuadrupolar. Esta se compone de un electrodo anular y dos electrodos captadores, todos ellos con geometría hiperbólica. Los iones producidos en la fuente son introducidos en la cavidad de la trampa, donde quedan atrapados gracias a la superposición de un campo eléctrico estático y un campo eléctrico dinámico generado por la aplicación de un voltaje de RF a los electrodos. La estabilidad de los

iones dentro de la trampa depende de su relación masa/carga y de los parámetros del campo eléctrico. Al variar las condiciones del campo, es posible expulsar selectivamente los iones para su detección [3].



**Figura 3:** Componentes esenciales de una trampa de iones cuadrupolar. El electrodo anular y los electrodos captadores generan el campo eléctrico cuadrupolar que permite confinar y manipular los iones dentro de la cavidad. Tomado de: [3].

### 1.3 Dinámica de una partícula cargada

La dinámica de partículas cargadas en campos electromagnéticos es un pilar fundamental en diversos campos de la física, como la electrónica y la astrofísica. La fuerza de Lorentz, dada por,

$$\mathbf{F} = q [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}], \quad (1)$$

describe de manera precisa la interacción entre una partícula con carga  $q$ , velocidad  $\mathbf{v}$  y los campos eléctrico,  $\mathbf{E}$  y magnético,  $\mathbf{B}$ , presentes en el medio. Esta fuerza, que resulta de la suma vectorial de una componente eléctrica y otra magnética, determina la trayectoria y la energía de la partícula. En particular, la componente eléctrica, o simplemente la fuerza eléctrica,  $q\mathbf{E}$ , actúa siempre en la misma dirección del campo eléctrico, pero cargas positivas experimentan la fuerza en igual sentido a dicho campo y las cargas negativas en sentido opuesto. Esta fuerza, directamente proporcional a la intensidad del campo eléctrico y a la magnitud de la carga, es la responsable de alterar la energía cinética de una partícula cargada. Por su parte, la componente o fuerza magnética,  $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , es completamente transversal (perpendicular) tanto al campo magnético como a la velocidad de la partícula. Esta fuerza es responsable de fenómenos como la deflexión de partículas cargadas en campos magnéticos y la generación de corrientes inducidas, sin embargo, la fuerza magnética no altera la energía cinética de una partícula cargada.

La comprensión de la fuerza de Lorentz es clave en el contexto de este trabajo, ya que

---

permite modelar y controlar los procesos de extracción selectiva de iones. Al ajustar los campos de manera adecuada, es posible manipular las trayectorias de las partículas cargadas y seleccionar aquellas con características específicas.

Como caso particular, cuando una partícula de masa  $m$  y carga  $q$  se introduce en un campo magnético uniforme  $\mathbf{B}$ , y su velocidad  $\mathbf{v}$  es perpendicular a dicho campo, la partícula cargada sigue una trayectoria circular. Este movimiento se debe a la fuerza de Lorentz, que actúa perpendicular tanto a la velocidad de la partícula como al campo magnético, generando una aceleración centrípeta que mantiene la trayectoria cerrada. El radio de esta órbita, conocido como el radio de Larmor, está dado por la expresión,

$$r = \frac{mv}{qB}. \quad (2)$$

Este parámetro es fundamental en el estudio del movimiento de partículas cargadas en plasmas y otros contextos relacionados con la física de campos electromagnéticos. Por otra parte, la frecuencia angular con la cual la partícula gira alrededor de su trayectoria circular, conocida como la frecuencia ciclotrónica, está definida por,

$$\omega_c = \frac{q\mathbf{B}}{m}, \quad (3)$$

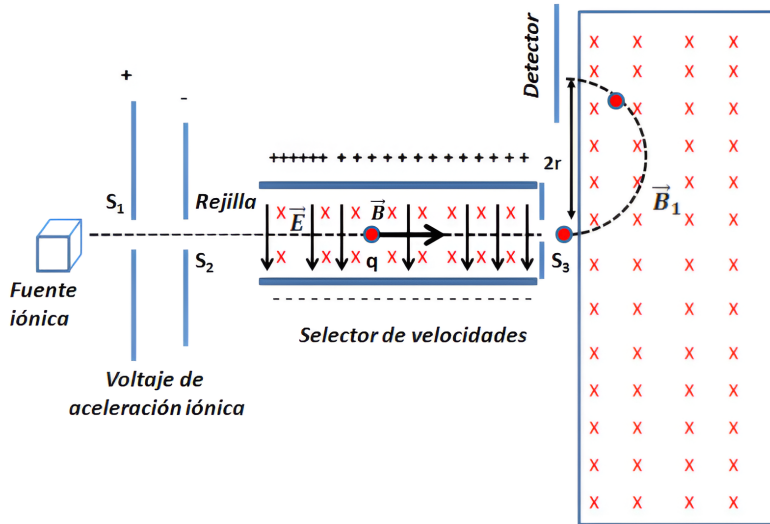
donde  $\omega_c$  depende únicamente de la relación carga-masa de la partícula y de la magnitud del campo magnético, lo que implica que partículas con diferente  $q/m$  tendrán distintas frecuencias ciclotrónicas en un mismo campo [20].

El comportamiento regular de las partículas cargadas en un campo magnético uniforme no solo es clave para la comprensión de su dinámica en entornos astrofísicos o dispositivos de laboratorio, sino que también fundamenta el principio de operación de dispositivos como los espectrómetros de masas de sector magnético. En estos, la capacidad de distinguir entre partículas con diferentes relaciones masa-carga ( $m/q$ ) es crucial para identificar los componentes de una muestra. En un espectrómetro de masas con sector magnético, si se asegura que todos los iones de una muestra ingresan con la misma velocidad y desde una región espacial controlada, los diferentes radios de giro, predichos por la ecuación (2), permiten su separación y posterior detección.

La Figura 4 muestra un esquema general de un espectrómetro de masas basado en este principio, el cual está compuesto por dos regiones principales: el selector de velocidades y la zona de deflexión. En el selector de velocidades, un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y un campo magnético  $\mathbf{B}$  uniformes y mutuamente perpendiculares permiten seleccionar las partículas que se desplazan con una velocidad específica. A continuación, en la zona de deflexión, las partículas se someten únicamente a un campo magnético uniforme, el cual determina el radio de su trayectoria circular en función de su masa y carga.

Este sistema, que se estudia comúnmente en los cursos de electromagnetismo, ilustra de manera clara la aplicabilidad de conceptos fundamentales de la física clásica a la ciencia e ingeniería modernas [21].

Los espectrómetros de masas tienen una amplia gama de aplicaciones, desde la investigación en química y biología hasta la física de plasmas y la astrofísica, proporcionando una herramienta esencial para el análisis y la identificación de especies atómicas y moleculares con gran precisión. La precisión en la determinación de las relaciones masa-carga es un ejemplo del poder predictivo de las ecuaciones que gobiernan el movimiento de partículas cargadas en campos electromagnéticos, demostrando la relevancia de estos conceptos en áreas tecnológicas avanzadas.



**Figura 4:** Esquema de un espectrómetro de masas de sector magnético. Los iones, luego de pasar por un selector de velocidades, son desviados en un campo magnético, permitiendo determinar su relación masa-carga. Tomado de: [4].

Un caso adicional sencillo e interesante de analizar se presenta cuando una partícula cargada eléctricamente es confinada dentro de un pozo de potencial armónico puramente electrostático. En la aproximación unidimensional, este potencial puede describirse como,

$$\phi(x) = kx^2 \quad (4)$$

donde  $k$  es una constante de proporcionalidad y  $x$  representa la coordenada espacial. Dado que en el caso electrostático el campo eléctrico está relacionado con el gradiente del potencial como  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ , al combinar esta relación con la ecuación de la fuerza de Lorentz, Ecuación (1), y la segunda ley de Newton, se concluye que las partículas cargadas en este entorno describen un movimiento puramente oscilatorio, lo cual es consistente con el comportamiento esperado para un sistema armónico.

---

La ecuación diferencial que gobierna este movimiento es:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{-2kq}{m}x. \quad (5)$$

De esta ecuación, se deduce que la frecuencia natural de oscilación está definida por,

$$\omega_o = \sqrt{\frac{2kq}{m}}, \quad (6)$$

lo cual implica que los iones más pesados oscilan con una frecuencia menor en comparación con los iones más ligeros, debido a la dependencia inversa de  $\omega_0$  con respecto a la masa. Este tipo de oscilación es característico de un movimiento armónico simple (MAS), y, como tal, la amplitud de la oscilación depende exclusivamente de las condiciones iniciales del sistema, permaneciendo constante a lo largo del tiempo. Es crucial destacar que la amplitud no afecta la frecuencia de oscilación, una propiedad fundamental de los sistemas armónicos simples.

Además, al excitar el sistema con una fuerza externa que oscile con la misma frecuencia natural  $\omega_0$ , es posible inducir el fenómeno de resonancia, lo que resulta en un incremento significativo en la amplitud de las oscilaciones. Este fenómeno es de particular interés en la manipulación y selección de iones, ya que un espectrómetro de masas basado en este principio podría aprovechar la sintonización precisa de la frecuencia de excitación para seleccionar iones de diferentes relaciones masa-carga. No obstante, para extraer un ion del pozo de potencial mediante resonancia, es necesario que la amplitud de la oscilación crezca lo suficiente, lo cual podría requerir un tiempo de excitación considerablemente largo. Este tiempo se incrementa si se pretende aplicar el proceso a múltiples especies iónicas, cuya naturaleza es en principio desconocida.

En este contexto, la presencia de una cierta anarmonicidad en el pozo de potencial, como fue discutida en los trabajos de Ermakov y Hinch [5, 11], cobra una importancia crítica. La anarmonicidad introduce correcciones al comportamiento oscilatorio y modifica el tiempo necesario para lograr la extracción del ion, así como la eficiencia del proceso. Estas consideraciones serán tratadas en mayor detalle en el siguiente capítulo.

## 1.4 Aproximación cuasielectrostática

En la sección anterior, se ha discutido cómo los campos eléctricos y magnéticos influyen en la dinámica de una partícula cargada, una interacción completamente descrita por la fuerza de Lorentz, representada en la Ecuación (1). Sin embargo, es importante destacar que la dinámica de las partículas cargadas también afecta la evolución de los propios campos electromagnéticos,  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$ . A su vez, estos campos pueden interactuar entre sí, y su evolución conjunta está gobernada por las ecuaciones de Maxwell, que proporcionan una descripción completa y autoconsistente del campo electromagnético en el espacio-tiempo [22–24].

---

En su forma diferencial, las ecuaciones de Maxwell se expresan como,

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (9)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (10)$$

donde las ecuaciones anteriores corresponden, respectivamente, a la ley de Gauss para el campo eléctrico, la ley de Gauss para el campo magnético, la ley de Faraday y la ley de Ampère-Maxwell. Estas ecuaciones, junto con la ecuación de Lorentz, permiten describir de manera exhaustiva todos los fenómenos electromagnéticos, capturando la interacción entre campos y partículas cargadas.

En el caso estático, es decir, en la electrostática y magnetostática, los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  son independientes del tiempo y dependen exclusivamente de la posición  $\mathbf{r}$ . Al no haber dependencia temporal, las derivadas respecto al tiempo en las ecuaciones de Maxwell desaparecen, lo que implica la ausencia de fenómenos de inducción electromagnética. En este régimen, el campo eléctrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  es conservativo, lo que significa que su rotacional es nulo, y, por lo tanto, puede expresarse como el gradiente de un potencial escalar  $\phi(\mathbf{r})$ ,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Al combinar esta expresión con la ley de Gauss para el campo eléctrico, Ecuación (7), se obtiene la ecuación de Poisson, que rige el comportamiento del potencial eléctrico en presencia de una distribución de carga,

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0}, \quad (12)$$

donde  $\rho(\mathbf{r})$  representa la densidad de carga en el sistema. En aquellas regiones del espacio donde la densidad de carga es nula ( $\rho = 0$ ), la ecuación de Poisson se simplifica, dando lugar a la ecuación de Laplace,

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 0. \quad (13)$$

La solución tanto de la ecuación de Poisson como de la ecuación de Laplace depende críticamente de las condiciones de frontera impuestas en el sistema, que determinan el comportamiento del campo eléctrico en su totalidad [25, 26].

---

No obstante, existen situaciones físicas en las que, a pesar de que los campos varían con el tiempo, las ecuaciones de la electrostática pueden seguir siendo una aproximación válida. Este enfoque es conocido como la aproximación cuasielectrostática, y es aplicable en sistemas donde las variaciones temporales de los campos electromagnéticos son lo suficientemente lentas, o de baja frecuencia ( $f$ ), como para que los efectos de inducción electromagnética puedan despreciarse [27,28]. Formalmente, esta aproximación es válida si se cumple la siguiente condición:

$$\ell \ll \frac{c}{f}, \quad (14)$$

siendo  $\ell$  la longitud característica del sistema y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío [29]. Esta relación establece que, si las dimensiones del sistema son mucho menores que la longitud de onda correspondiente a la frecuencia de las variaciones del campo, el campo eléctrico responde de manera casi instantánea a los cambios en la distribución de carga o en las condiciones de frontera. En otras palabras, los campos varían tan lentamente que los efectos de inducción pueden ser despreciados completamente, permitiendo así el uso de las ecuaciones electrostáticas en cada instante de tiempo.

En este contexto, el campo eléctrico en la aproximación cuasielectrostática se describe mediante,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t), \quad (15)$$

que debe acoplarse con la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{\epsilon_0}, \quad (16)$$

o, en ausencia de cargas, con la ecuación de Laplace,

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (17)$$

Este enfoque permite simplificar el análisis de sistemas electromagnéticos donde los fenómenos de inducción magnética pueden ser despreciados, proporcionando una herramienta efectiva para el estudio de fenómenos como las descargas electrostáticas, los sistemas de antenas de baja frecuencia y otros dispositivos donde las variaciones temporales de los campos son relativamente lentas [30].

---

---

## ESQUEMA FÍSICO

---

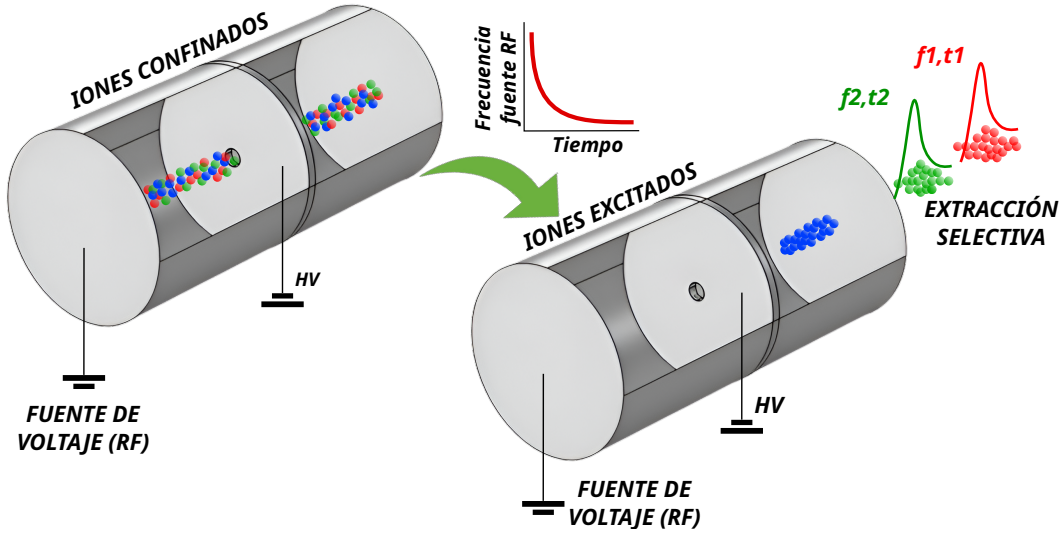
---

### 2.1 Dispositivo ART-MS

En la espectrometría de masas, existe una creciente demanda por diseños que simplifiquen la fabricación y la operación de estos dispositivos, sin comprometer su eficiencia y precisión. En respuesta a esta necesidad, surge el espectrómetro de masas con trampa auto-resonante (ART-MS), una innovación que representa un avance significativo en la tecnología de espectrometría. Este dispositivo se distingue por eliminar la dependencia de imanes voluminosos y pesados, así como la necesidad de mantener tolerancias de fabricación extremadamente estrictas y de utilizar fuentes de radiofrecuencia (RF) de alta potencia. El ART-MS introduce un método de extracción de iones, en el que una trampa electrostática anarmónica permite, en principio, el confinamiento y manipulación precisa de los iones, de manera eficiente y con menor complejidad técnica [5, 11].

El principio de operación del ART-MS se basa en el confinamiento espacial de los iones dentro de una trampa anarmónica, la cual es diseñada para mantener a los iones en una región delimitada del espacio mediante la acción de fuerzas electrostáticas. Posteriormente, los iones son expulsados de forma controlada y selectiva mediante la excitación resonante utilizando una fuente de radiofrecuencia. Esta resonancia se genera cuando la frecuencia aplicada, asociada al de la fuente RF, coincide con la frecuencia natural de oscilación de los iones confinados, lo que provoca un aumento en la amplitud de sus oscilaciones, permitiendo así su extracción eficiente. Este enfoque de diseño no solo simplifica considerablemente el sistema, sino que también reduce los costos de fabricación y los requisitos energéticos, lo que hace que el ART-MS sea una opción viable para una amplia gama de aplicaciones en investigación y en la industria.

La configuración más simple del dispositivo ART-MS consta de tres electrodos cilíndricos, cuyos diámetros, longitudes y aberturas están diseñados con ciertas especificaciones. Estos componentes pueden tener dimensiones de solo unos pocos milímetros, en dispositivos compactos, hasta alcanzar varios centímetros en configuraciones más grandes, sin exceder unos pocos centímetros de longitud total [5, 11]. Una representación esquemática del dispositivo se muestra en la Figura 5, donde se observa su diseño con simetría cilíndrica. Esta simetría favorece un movimiento iónico predominantemente uniaxial, confinándolos a lo largo del eje de los cilindros.



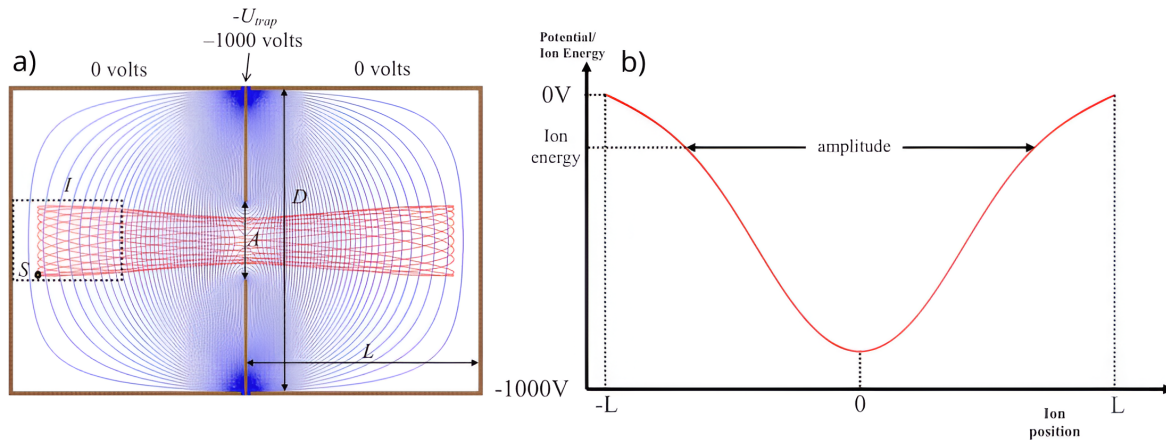
**Figura 5:** Representación esquemática del dispositivo ART-MS y su base de funcionamiento: Dos copas cilíndricas y un electrodo central sometidos a diferentes voltajes crean un pozo de potencial electrostático que confina los iones de una muestra. El efecto de una fuente de voltaje RF de baja potencia cuya frecuencia decrece en el tiempo propicia la extracción selectiva de los iones confinados.

A continuación, se presentarán algunos detalles involucrados en el confinamiento de iones dentro de la trampa electrostática, así como el proceso de extracción selectiva mediante la excitación resonante con la fuente (RF) de voltaje.

## 2.2 Trampa electrostática

Para identificar los aspectos puramente relacionados con el confinamiento iónico en el dispositivo, se ignorará completamente la existencia, y por ende el efecto, de la fuente de voltaje RF. De hecho, este enfoque puede considerarse el punto de partida adoptado por Ermakov y Hinch en sus investigaciones. La Figura 6 muestra la representación esquemática de la trampa simulada por A. V. Ermakov y B. J. Hinch, empleando el software *SIMION*<sup>®</sup> [31]. Esta trampa está compuesta por dos electrodos cilíndricos de diámetro  $D$  y profundidad  $L$ , dispuestos a lo largo del eje axial, junto con un electrodo central en forma de disco con una apertura axial de diámetro  $A$  (ver Figura 6a). Al aplicar un potencial negativo de unos cientos de voltios al disco central,  $-U_{\text{trap}} \approx 1 \text{ kV}$ , mientras que los electrodos laterales se mantienen a tierra, se genera una anarmonicidad negativa en el pozo de potencial, como se muestra en la Figura 6b. Esta configuración permite atrapar o confinar iones y realizar una separación selectiva de masas, como se describirá más adelante [5, 11].

Si las dimensiones de la trampa cumplen con la condición  $D/2 < L < D$ , como se ilustra en la Figura 6a, solo los iones generados dentro del volumen  $I$ , de diámetro  $A$  y longitud  $L/2$ , presentan trayectorias estables. En esta configuración, los iones oscilan a lo largo del eje axial de la trampa, siendo el electrodo central el responsable de



**Figura 6:** Resultados de las simulaciones usando el software SIMION que evidencian: a) el confinamiento de iones en el dispositivos, debido a b) la trampa iónica electrostática anarmónica. Tomado de: [5].

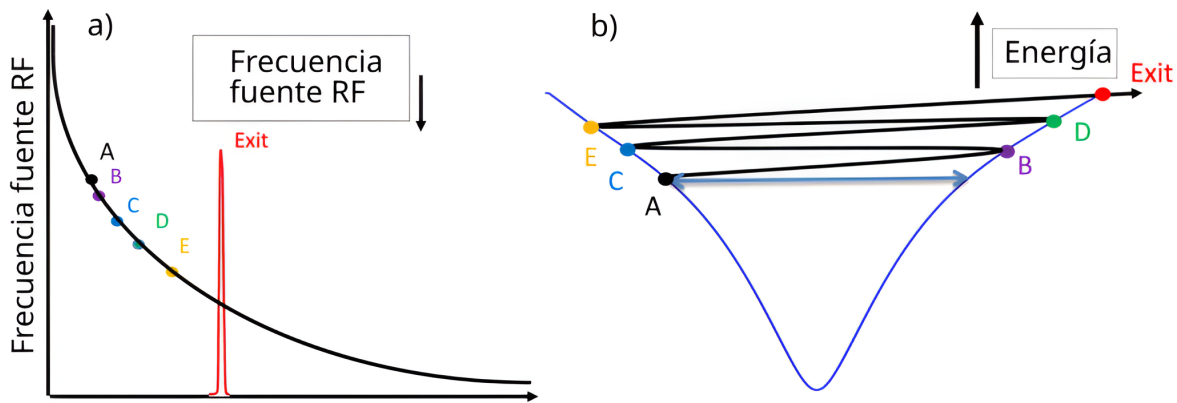
proporcionar tanto el confinamiento axial como el confinamiento radial. Esto asegura que las partículas permanezcan confinadas en una región delimitada, permitiendo un control efectivo de su dinámica. Ahora bien, como se explicó en el capítulo anterior, la frecuencia de las oscilaciones de los iones depende en gran medida de la relación masa-carga de cada partícula, lo cual permite su discriminación en aplicaciones como la espectrometría de masas. Sin embargo, a diferencia de una trampa armónica ideal, el potencial electrostático de esta trampa es inherentemente no armónico. Debido a esta anarmonicidad, la frecuencia natural de oscilación no es constante, sino que varía en función de la energía o amplitud de las oscilaciones de los iones. En términos más específicos, la naturaleza de la anarmonicidad en este tipo de trampa es negativa, lo que implica que, a medida que aumenta la amplitud de las oscilaciones, la frecuencia de oscilación disminuye. Este comportamiento resulta de gran interés, ya que introduce una dependencia directa entre la energía del ion y su frecuencia de oscilación, un fenómeno que puede explotarse para realizar ajustes finos en la extracción de iones de la trampa a través del fenómeno resonante que se describe a continuación.

### 2.3 Extracción selectiva

Como ya se presentó, al aplicar un voltaje negativo al electrodo central y mantener los electrodos de los extremos aterrizados (0V), se crea un pozo de potencial anarmónico que confina espacialmente a los iones, permitiendo su extracción controlada mediante la aplicación de un campo de radiofrecuencia (RF) de baja amplitud, de alrededor de 1 V, en uno de los electrodos de los extremos. Este campo RF induce una excitación resonante en los iones confinados, aumentando progresivamente la amplitud de su oscilación hasta que superan la barrera del pozo de potencial y se dirigen finalmente hacia el detector [5, 11]. La selectividad en la extracción de iones se basa en el fenómeno de autoresonancia, en el cual la frecuencia del campo RF se ajusta para coincidir con la

frecuencia natural de oscilación de los iones. Solo aquellos iones cuya frecuencia natural coincide con la frecuencia del campo RF alcanzan la condición de resonancia, lo que permite su excitación específica y posterior extracción. Este mecanismo proporciona una herramienta efectiva para el análisis selectivo de la composición iónica de la muestra.

Cualitativamente, la física detrás de este proceso se fundamenta en la dependencia de la frecuencia de oscilación de los iones con la relación masa-carga ( $m/q$ ). En dicha trampa anarmónica, la frecuencia de oscilación también depende de la amplitud de la oscilación del ion, de modo que iones con una relación  $m/q$  mayor, o con mayor amplitud, oscilan a frecuencias más bajas. De este modo, para optimizar la extracción, la frecuencia de la fuente RF se reduce progresivamente, así que inicialmente, los iones con menor energía, y por lo tanto, menor amplitud de oscilación, resuenan a una frecuencia alta y son los primeros en alcanzar la condición de resonancia, aumentando su energía y por ende su amplitud, y reduciendo su frecuencia de oscilación, perdiendo así la condición de resonancia. Sin embargo, este ión tiempo más tarde será nuevamente excitado por el mismo mecanismo ya que la fuente reduce también su frecuencia. Así, los iones ganan energía progresivamente hasta escapar de la trampa y como es de esperar, son los iones más ligeros, los de mayor frecuencia de oscilación, los que se extraen primero, seguido por iones más pesados, garantizando la extracción selectiva. Una representación gráfica de este fenómeno se presenta en la Figura 7.



**Figura 7:** (a) Perfil de decaimiento de la frecuencia de la fuente de voltaje RF, utilizada para la extracción selectiva de iones según su relación masa-carga. (b) Representación de la dinámica iónica en el pozo de potencial durante la interacción con la fuente RF: un ión con baja amplitud “A” es excitado resonantemente, aumentando su amplitud “B” hasta perder temporalmente la resonancia. La fuente lo recaptura, repitiendo el proceso una y otra vez hasta que el ión escapa de la trampa para su posterior detección.

---

---

## ESQUEMA DE SIMULACIÓN

---

---

En este trabajo, se realizó el estudio computacional de la dinámica de iones en el dispositivo ART-MS. Para ello se identificaron tres etapas claves. La primera etapa se centró en la obtención del potencial y campo eléctrico de la trampa puramente electrostática, es decir, en ausencia de la fuente de voltaje RF. En esta etapa, el objetivo fue identificar el pozo de potencial electrostático y el campo eléctrico responsable del confinamiento iónico. La segunda etapa se centró en caracterizar la dinámica de los iones dentro de la trampa electrostática, estimando la frecuencia natural de oscilación como una función de la relación masa-carga ( $m/q$ ) y de la amplitud de oscilación ( $A$ ); recalando que en esta etapa se estudia la capacidad de confinamiento del dispositivo, motivo por el cual aún no se considera el efecto de la fuente de voltaje RF. Finalmente, la tercera etapa exploró la excitación resonante mediante la fuente de voltaje de radiofrecuencia con el propósito de caracterizar la dinámica completa de los iones dentro del dispositivo y analizar las propiedades de extracción.

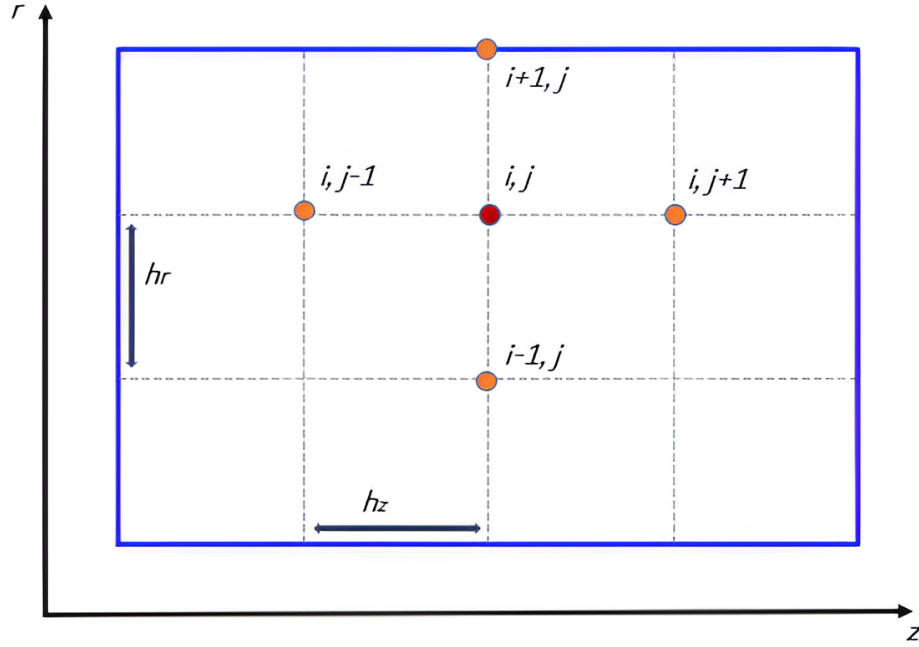
A continuación se presentarán detalles tanto de los esquema y algoritmos numéricos como la justificación de algunas de las aproximaciones empleadas en este estudio.

### 3.1 Trampa puramente electrostática

En la primera etapa, el potencial electrostático utilizado para confinar a los iones,  $\Phi_e$ , se obtiene a partir de la solución de la ecuación de Laplace, Ecuación (13), donde la geometría del dispositivo ART-MS, presentada en la sección anterior, Figuras 5 y 6, se adapta naturalmente al uso de coordenadas cilíndricas ( $r, \varphi, z$ ). Debido a la simetría axial del sistema,  $\partial\varphi \equiv 0$ , la ecuación de Laplace toma la forma:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial\Phi_e(r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2\Phi_e(r, z)}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\Phi_e(r, z)}{\partial z^2} = 0. \quad (18)$$

Sobre este sistema de coordenadas, se construye una malla rectangular con espaciado uniforme  $h_r$  y  $h_z$  a lo largo de los ejes  $r$  y  $z$ , donde los puntos de la malla ( $r_i, z_j$ ) se obtienen de  $r_i = ih_r$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ) y  $z_j = jh_z$  ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ), tal como se presenta en la figura 8.



**Figura 8:** Representación de la malla computacional utilizada en el análisis. Se observa una discretización espacial regular en forma de rectángulo, con un espaciado constante de  $h_r$  unidades en la dirección radial y  $h_z$  unidades en la dirección axial.

Utilizando un esquema de diferencias finitas de segundo orden para discretizar la Ecuación (18), el potencial eléctrico en un punto de malla arbitrario  $(i, j)$  se puede estimar como sigue,

$$\Phi_e(i, j) = \frac{(1 + \frac{1}{2i}) \Phi_e(i+1, j) + (1 - \frac{1}{2i}) \Phi_e(i-1, j)}{2 + 2 \left(\frac{h_r}{h_z}\right)^2} + \frac{\Phi_e(i, j+1) + \Phi_e(i, j-1)}{2 + 2 \left(\frac{h_z}{h_r}\right)^2}, \quad (19)$$

donde  $\Phi_e(i, j)$  es el potencial eléctrico calculado en el punto de la malla  $(r_i, z_j)$  [32]. La Ecuación (19) destaca dos aspectos importantes:

i) El potencial electrostático en un punto específico,  $\Phi_e(i, j)$ , se calcula utilizando los valores en sus vecinos más cercanos:  $\Phi_e(i+1, j)$ ,  $\Phi_e(i-1, j)$ ,  $\Phi_e(i, j+1)$  y  $\Phi_e(i, j-1)$ .

ii) La ecuación no es válida en  $i = 0$ ; es decir, en  $r = 0$ , debido al término  $\frac{1}{2i}$ . Sin embargo, dado que

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_e}{\partial r} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial r^2}, \quad (20)$$

y para este caso límite, la ecuación de Laplace (18) se puede reescribir como:

$$2 \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial z^2} = 0, \quad (21)$$

---

la cual al discretizarla se obtiene

$$\Phi_e(0, j) = \frac{2\Phi_e(1, j)}{1 + \left(\frac{h_r}{h_z}\right)^2} + \frac{\Phi_e(0, j + 1) + \Phi_e(0, j - 1)}{1 + \left(\frac{2h_z}{h_r}\right)^2}. \quad (22)$$

Basado en las Ecuaciones (19) y (22) se desarrolló un código basado en el método de relajación sucesiva para calcular el potencial electrostático  $\Phi_e(i, j)$  en cada punto de la malla. Este *solver* utiliza las Ecuaciones (19) y (22), iterando hasta que el potencial estimado en cada punto converja. Se considera que la convergencia se ha logrado cuando el cambio en el potencial entre iteraciones consecutivas es menor que una tolerancia predefinida, indicando que la diferencia absoluta máxima es aceptable [32, 33].

Finalmente, las componentes del campo eléctrico en los puntos de la malla,  $E_r(i, j)$  y  $E_z(i, j)$ , se determinan a partir del potencial eléctrico, a través de la Ecuación (11),  $\mathbf{E}(r, z) = -\nabla\Phi_e(r, z)$ , en la que se utiliza un esquema de diferencias finitas centradas de segundo orden. Cabe señalar que  $E_\varphi(i, j) = 0$  debido a la simetría axial.

### 3.2 Confinamiento iónico

La segunda etapa se enfoca en la capacidad del sistema para confinar iones. En esta fase, se estudia numéricamente la dinámica de los iones bajo las siguientes suposiciones: **(i)** tanto el campo electromagnético generado por los propios iones como las colisiones entre ellos y los átomos neutros son despreciables, y **(ii)** los efectos relativistas sobre la dinámica de los iones también pueden ser ignorados.

Estas suposiciones se justifican debido a dos factores: la baja densidad del gas ( $n_{\text{gas}} \sim 7,4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ , correspondiente a la presión máxima de operación,  $3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  [5]) y el factor de Lorentz máximo,  $\gamma_{\text{max}} \approx 1$ . Este último se calcula utilizando el principio de conservación de energía:  $(\gamma_{\text{max}} - 1)mc^2 = U_{\text{max}}$ , donde  $U_{\text{max}} \sim 1 \text{ keV}$  es la energía potencial máxima. En consecuencia, la dinámica iónica puede describirse mediante la ecuación,

$$\frac{d^2\mathbf{r}_p}{dt^2} = \frac{q}{m}\mathbf{E}(\mathbf{r}_p), \quad (23)$$

donde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_p)$  es el campo eléctrico generado por los electrodos en la posición del ion  $\mathbf{r}_p$ . De la anterior expresión se puede apreciar que la dinámica de los iones depende de la relación masa-carga,  $m/q$ . Por conveniencia numérica, la ecuación (23) puede reescribirse como el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas,

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{m}\mathbf{E}(\mathbf{r}_p), \quad (24)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_p}{dt} = \mathbf{v}, \quad (25)$$

donde  $\mathbf{v}$  representa la velocidad del ión. Este sistema de ecuaciones (24)-(25) se resuelve utilizando un esquema de diferencias finitas de tipo leap-frog de segundo orden, así,

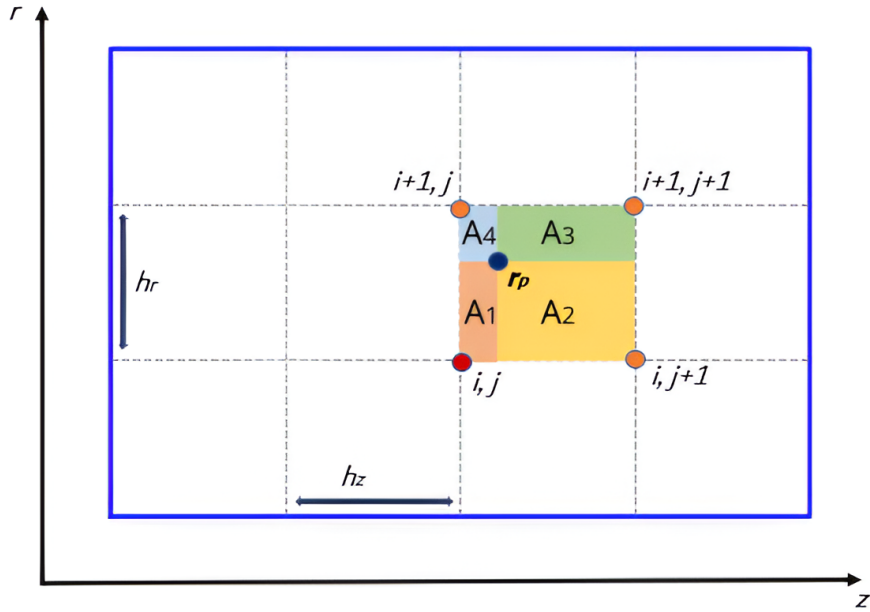
$$\mathbf{v}^{n+1/2} = \mathbf{v}^{n-1/2} + \frac{q}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}_p^n) \Delta t, \quad (26)$$

$$\mathbf{r}_p^{n+1} = \mathbf{r}_p^n + \mathbf{v}^{n+1/2} \Delta t, \quad (27)$$

siendo  $\mathbf{r}_p^n = \mathbf{r}_p(t^n)$  la posición del ion en el instante  $t^n = n\Delta t$ , y  $\mathbf{v}^{n+1/2} = \mathbf{v}(t^{n+\frac{1}{2}})$  la velocidad del ion en el instante  $t^{n+\frac{1}{2}} = (n + \frac{1}{2})\Delta t$ , donde  $n = 0, 1, 2, \dots$  es el índice temporal y  $\Delta t$  el paso de la malla temporal [32, 34, 35].

En el esquema numérico utilizado, el campo eléctrico únicamente se calcula en los puntos de la malla  $(r_i, z_j)$ , mientras que la posición de los iones,  $\mathbf{r}_p^n$ , generalmente no coincide con estos nodos. Para resolver este problema y determinar el valor del campo eléctrico en la posición arbitraria de un ion,  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_p^n)$ , se emplea el método de interpolación bilineal. Este método permite estimar el valor del campo en cualquier posición dentro de una celda de la malla, basándose en los valores conocidos en los cuatro nodos más cercanos.

La interpolación bilineal es un método eficiente y de bajo costo computacional que asegura una transición suave entre los valores del campo en los nodos. Como se ilustra en la Figura 9, el campo eléctrico en la posición del ion (representado por el punto morado) se calcula a partir de una combinación lineal de los valores del campo eléctrico en los cuatro nodos más cercanos  $(r_i, z_j)$ , ponderados según las distancias relativas al ion.



**Figura 9:** Esquema de interpolación bilineal para estimar el campo eléctrico en posiciones arbitrarias del ion. El punto morado representa la posición del ion, mientras que los valores del campo en los nodos de la malla (esquinas de la celda) se interpolan considerando las distancias relativas.

---

En este método, si el ion se encuentra en una celda delimitada por los nodos  $(r_i, z_j)$ ,  $(r_{i+1}, z_j)$ ,  $(r_i, z_{j+1})$ , y  $(r_{i+1}, z_{j+1})$ , el campo eléctrico en  $\mathbf{r}_p^n$  se calcula como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_p^n) = A_1 \mathbf{E}(r_{i+1}, z_{j+1}) + A_2 \mathbf{E}(r_i, z_{j+1}) + A_3 \mathbf{E}(r_i, z_j) + A_4 \mathbf{E}(r_{i+1}, z_j), \quad (28)$$

donde  $A_1, A_2, \dots$  son áreas normalizadas que representan los pesos estadísticos que dependen de la distancia relativa del ion a cada nodo. Este enfoque garantiza una representación adecuada del campo eléctrico en la posición del ion, siendo particularmente útil en simulaciones de dinámica de partículas cargadas en campos discretos.

### 3.3 Efecto de la fuente de voltaje RF

A continuación se abordarán los detalles teóricos y de la técnica numérica utilizada para describir el proceso de excitación y respectiva extracción iónica inducida por la fuente de voltaje. El punto de partida consiste en reconocer que la fuente de voltaje RF se puede definir como  $V_{\text{RF}}(t) = V_0 \cos(\theta(t))$ , donde  $V_0$  es la amplitud del voltaje RF y donde  $\theta(t)$  es la fase de la fuente RF. Dicha fase  $\theta(t)$  está relacionada con la frecuencia  $f(t)$  mediante la expresión  $2\pi f(t) = \frac{d\theta(t)}{dt}$ , lo que da como resultado su definición a través de la siguiente integral,

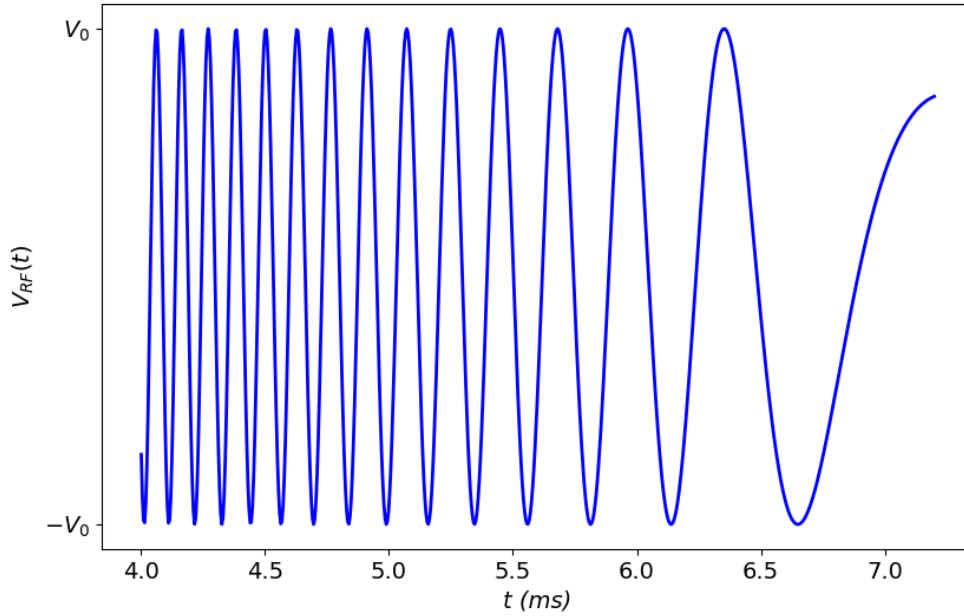
$$\theta(t) = 2\pi \int_0^t f(\tau) d\tau + \theta_0, \quad (29)$$

en la que  $f(\tau)$  representa la función temporal de frecuencia asociada a la fuente de voltaje RF, que en este caso disminuye con el tiempo (ver figura 10), y  $\theta_0$  es la fase inicial. Esta ecuación describe la evolución de la fase mientras la frecuencia decrece, permitiendo la interacción autoresonante que excita selectivamente los iones en función de su relación masa-carga.

Debido a que la fuente de voltaje RF está activa, surgen tanto componentes eléctricas como magnéticas en el campo electromagnético dependiente del tiempo. Sin embargo, dado que se cumple la condición  $\ell \ll c/f$ , donde  $\ell = 16$  mm y  $f = 6$  MHz son la longitud y frecuencias características del sistema respectivamente,  $c$  es la velocidad de la luz, se puede adoptar la aproximación cuasielectrostática, mencionada previamente. Además, considerando que la velocidad del ion  $v \ll c$ , la fuerza magnética  $F_B$  es despreciable en comparación con las fuerzas eléctricas  $F_E$  sobre el ion [29, 36]. Por lo tanto, la dinámica iónica puede describirse mediante la ecuación:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_p}{dt^2} = \frac{q}{m} \mathbf{E}(\mathbf{r}_p, t), \quad (30)$$

donde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_p, t)$  es el campo eléctrico generado por los electrodos en la posición del ion  $\mathbf{r}_p$  en el tiempo  $t$ , calculado a partir del potencial eléctrico,  $\Phi_e(\mathbf{r}, t)$ , como se indicó en la Ecuación (15).



**Figura 10:** Perfil de voltaje de radiofrecuencia con frecuencia variable. Se observa una disminución gradual de la frecuencia, mientras que la amplitud se mantiene constante entre  $[-V_0, V_0]$ .

La ecuación de movimiento, Ecuación (30), se resuelve utilizando el esquema numérico descrito en las etapas previas; mientras que el potencial eléctrico,  $\Phi_e(\mathbf{r}, t)$ , podría obtenerse resolviendo la ecuación de Laplace en cada paso de tiempo. Sin embargo, este enfoque puede resultar computacionalmente costoso e impráctico, debido a que en cada iteración temporal,  $n$ , se requiere resolver la ecuación de Laplace bajo el esquema iterativo presentado previamente.

Para optimizar los cálculos, se considera que el potencial RF oscila entre valores fijos dentro del rango  $[-V_0, V_0]$  tal como se presenta en la Figura 10. Por lo tanto, en lugar de resolver la ecuación de Laplace en cada paso de tiempo, se pre-calculan soluciones para un conjunto de  $N = 100$  condiciones de frontera diferentes, correspondientes a  $N = 100$  valores del potencial  $V_{RF}$ . Estas soluciones pre-calculadas se almacenan, y el potencial eléctrico en cualquier instante de tiempo se obtiene mediante un método de interpolación lineal entre estas soluciones.

Esta estrategia reduce significativamente los costos computacionales, permitiendo simular de manera eficiente la evolución del campo eléctrico y, en consecuencia, la dinámica iónica en el dispositivo ART-MS cuando la fuente RF está activa.

---

---

## RESULTADOS

---

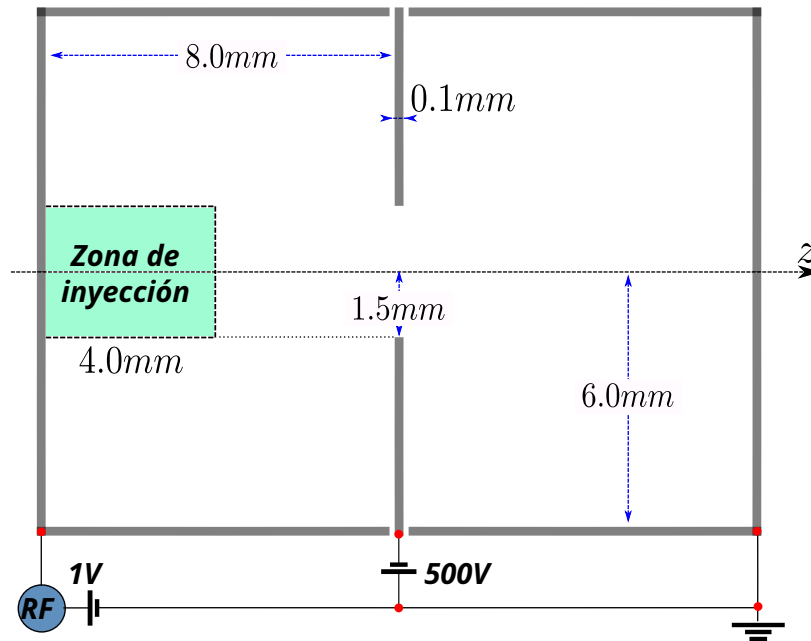
---

Tal como se mencionó en capítulos anteriores, en este trabajo se llevó a cabo un estudio computacional detallado de la dinámica iónica en el dispositivo ART-MS, considerando su configuración más simple. Esta configuración consta de dos electrodos cilíndricos con un diámetro de  $D = 12$  mm y una longitud de  $L = 8$  mm, junto con un electrodo central en forma de arandela con una abertura de diámetro  $A = 1,5$  mm [11]. En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos para cada una de las etapas previamente descritas, las cuales abarcan: *(i)* la caracterización del pozo de potencial electrostático y los campos eléctricos responsables del confinamiento iónico, *(ii)* el análisis de la dinámica de los iones confinados en la trampa puramente electrostática, y *(iii)* la descripción del proceso de excitación y extracción selectiva mediante la interacción autoresonante con la fuente de radiofrecuencia (RF). Estos resultados permiten una comprensión integral de las propiedades dinámicas de los iones en este dispositivo, sentando las bases para su aplicación práctica en espectrometría de masas.

### 4.1 Caracterización de la trampa electrostática

La fase inicial del estudio se centró en la caracterización de la trampa electrostática empleada en el dispositivo ART-MS. Esta trampa tiene una longitud total de 16 mm, con electrodos cilíndricos de radio 6 mm. La abertura circular del electrodo central posee un radio de 1,5 mm y un espesor de 0,1 mm. En esta configuración, los electrodos situados en los extremos están conectados a tierra (0 V), mientras que el electrodo central se mantiene a un potencial constante de  $-500$  V. La geometría y las dimensiones específicas de la trampa se muestran en la Figura 11, siendo esta una representación del dispositivo en el plano  $y = 0$ .

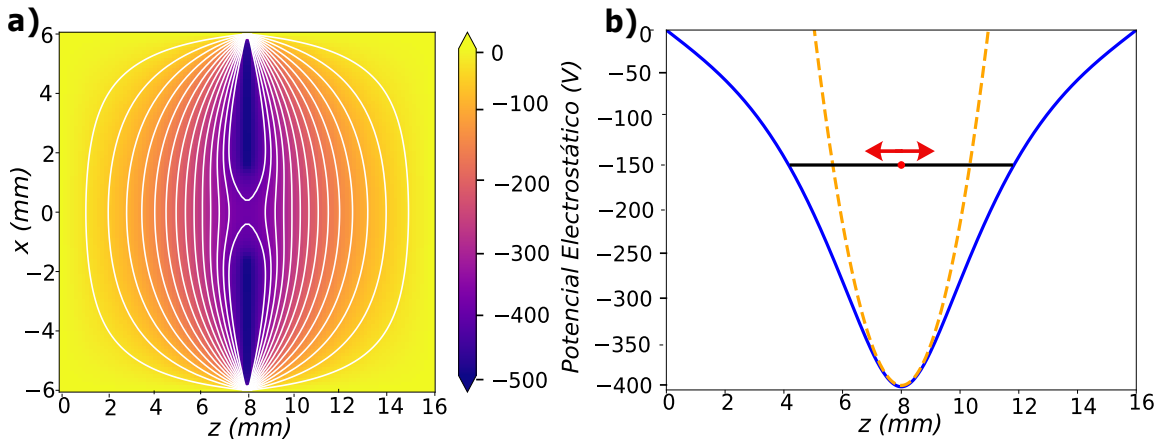
Para caracterizar adecuadamente la trampa, se resolvió la ecuación de Laplace con las condiciones de frontera previamente descritas, obteniendo así, el perfil del potencial electrostático en el interior de la trampa y los campos eléctricos responsables del confinamiento iónico. Este análisis es fundamental para comprender las propiedades de confinamiento y los efectos que la geometría de la trampa ejerce sobre la dinámica de los iones.



**Figura 11:** Esquema de la trampa electrostática utilizada en el dispositivo ART-MS, destacando sus dimensiones y configuración eléctrica. Los electrodos cilíndricos extremos están conectados a tierra, mientras que el electrodo central se encuentra a un potencial negativo, generando el pozo de potencial necesario para el confinamiento iónico.

La Figura 12a muestra el perfil del potencial eléctrico en el plano  $y = 0$ . El potencial presenta valores mínimos en el centro de la trampa, aumentando gradualmente hacia la periferia. Esta distribución se visualiza mediante una escala de colores, donde los tonos cálidos (rojo y naranja) representan regiones de mayor potencial, y los tonos fríos (azul y violeta) corresponden a zonas de menor potencial. Por otra parte, en la Figura 12b se presenta el perfil del potencial eléctrico a lo largo del eje  $z$  (para  $x = 0$ ), representado por la línea azul sólida, junto con su aproximación armónica (línea amarilla discontinua). La discrepancia entre ambas curvas destaca la anarmonicidad negativa del pozo de potencial. Esta característica implica que la frecuencia de oscilación de los iones disminuye conforme aumenta la amplitud de sus oscilaciones, lo cual ocurre cuando los iones ganan energía. Este comportamiento es fundamental en el proceso de extracción selectiva basado en la interacción autoresonante, ya que permite una sintonización precisa de la frecuencia de oscilación en función de la relación masa-carga ( $m/q$ ) de los iones. La flecha roja ilustra el movimiento oscilatorio de un ion dentro del pozo de potencial.

La Figura 13 presenta un diagrama que combina las líneas equipotenciales (curvas negras) con las líneas de fuerza del campo eléctrico (flechas rojas), ilustrando claramente la naturaleza radial del campo eléctrico en el interior de la trampa electrostática. La convergencia de las líneas de fuerza hacia el electrodo central, que está mantenido a un potencial negativo, refleja el comportamiento esperado en sistemas con geometrías axiales. Esta disposición indica que el campo eléctrico generado es consistente con las

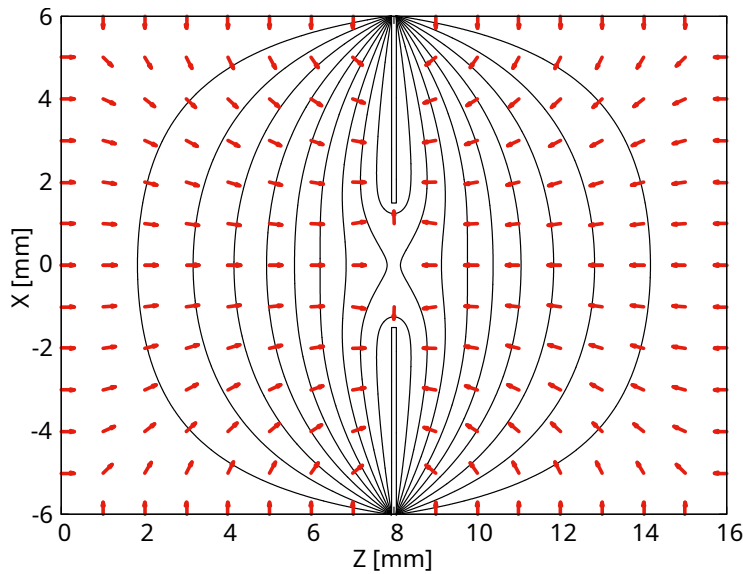


**Figura 12:** (a) Perfil del potencial eléctrico en el plano  $y = 0$ , mostrando su distribución desde el centro hasta la periferia. (b) Comparación entre el perfil del potencial eléctrico a lo largo del eje  $z$  (línea azul sólida) y su aproximación armónica (línea amarilla discontinua), resaltando la anarmonicidad negativa del pozo de potencial. La flecha roja representa el movimiento oscilatorio de un ion dentro del pozo.

características de un sistema puramente electrostático y demuestra la efectividad de la configuración para confinar iones en su interior.

Cabe destacar que el electrodo central actúa como una región equipotencial debido a su naturaleza conductora, donde el campo eléctrico es prácticamente nulo en su interior, lo que corresponde al comportamiento típico de los conductores en equilibrio electrostático. Además, la perpendicularidad entre las líneas de campo y las líneas equipotenciales es evidente, validando la solución numérica obtenida y su adherencia a las leyes fundamentales del electromagnetismo. Este diagrama no solo proporciona una representación visual del comportamiento del campo eléctrico, sino que también resalta la importancia del diseño geométrico del dispositivo para garantizar la estabilidad y el confinamiento adecuado de los iones.

Los resultados obtenidos son consistentes con lo esperado y muestran una notable similitud con los reportados por Ermakov y Hinch en sus trabajos previos, lo cual valida el enfoque numérico empleado. En particular, esta sección ha permitido caracterizar y evidenciar la naturaleza no armónica del pozo de potencial y el respectivo campo eléctrico asociado que la configuración de electrodos generan, siendo estos, elementos fundamentales para el estudio de la dinámica iónica en el dispositivo. Dado que se ha verificado el correcto funcionamiento del *solver* de Laplace desarrollado, este proporciona entonces, una base confiable para las simulaciones posteriores, siendo este un adecuado punto de partida para explorar los efectos dinámicos en etapas más complejas del modelo, tal como se presentará.



**Figura 13:** Diagrama de líneas equipotenciales (curvas negras) y líneas de fuerza del campo eléctrico (flechas rojas) en el interior de la trampa electrostática. Se observa la convergencia de las líneas de fuerza hacia el electrodo central, mantenido a un potencial negativo, así como la perpendicularidad característica entre las líneas de campo y las equipotenciales, propias de un sistema puramente electrostático.

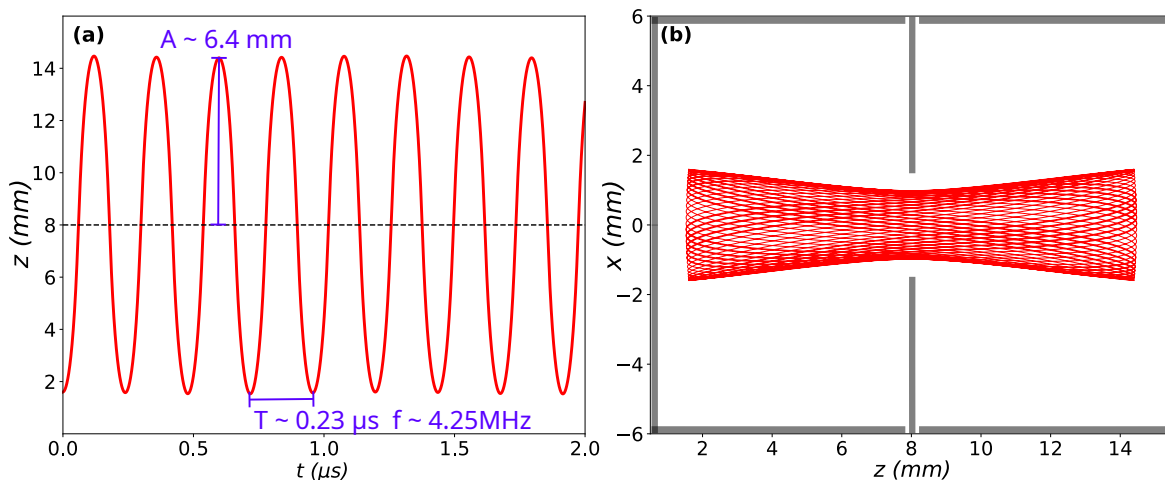
## 4.2 Confinamiento puramente electrostático

Para evaluar la efectividad del confinamiento en la trampa electrostática, se simuló en primera instancia la dinámica de un ion con una relación masa-carga  $m/q = 1$ , liberado desde el reposo en un extremo de la cavidad. Cabe destacar que, en este trabajo, la relación  $m/q$  se expresará en unidades normalizadas: la masa se medirá en *unidades de masa atómica* (UMA), estándar en espectrometría de masas, y la carga en unidades de carga elemental. Las coordenadas iniciales seleccionadas para el ion fueron  $x = 1,6$  mm,  $y = 0$  mm y  $z = 1,6$  mm, situándolo dentro de la región de estabilidad de la trampa. Los resultados obtenidos, presentados en la Figura 14, evidencian el comportamiento oscilatorio característico de una partícula confinada en un pozo de potencial electrostático, validando la capacidad del dispositivo para confinar iones, al menos bajo las condiciones iniciales propuestas.

En particular, el análisis del movimiento oscilatorio del ion a lo largo del eje  $z$ , mostrado en la Figura 14a, revela una amplitud de oscilación  $A$  de aproximadamente 6,4 mm. El período asociado  $T$  es de aproximadamente 0,23 s, lo que corresponde a una frecuencia de oscilación  $f$  de aproximadamente 4,25 MHz. Este comportamiento refleja la naturaleza oscilatoria en la dinámica iónica, propia del confinamiento en la trampa, validando su capacidad para mantener partículas cargadas en condiciones estables.

Adicionalmente, la Figura 14b presenta la trayectoria de dicho ion en el plano  $y = 0$ , ilustrando la oscilación bidimensional característica dentro del pozo de potencial.

Los resultados obtenidos no solo corroboran la capacidad de la trampa para confinar partículas cargadas, sino que también proporcionan una validación adicional del modelo numérico empleado.



**Figura 14:** (a) Perfil del movimiento oscilatorio del ion a lo largo del eje  $z$ , mostrando la amplitud y el período asociados al confinamiento. (b) Trayectoria bidimensional del ion en el plano  $y = 0$ , evidenciando la dinámica confinada dentro del pozo de potencial electrostático.

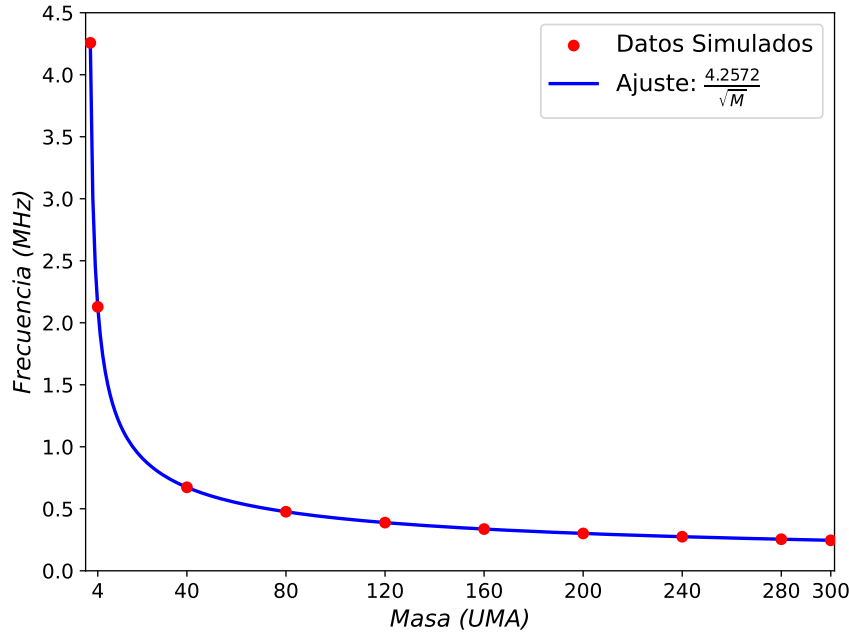
Una vez identificada la capacidad de confinamiento de la trampa y su efecto oscilatorio sobre la dinámica del ion, se evaluó la influencia de la masa iónica sobre la frecuencia de oscilación. Para ello, se simularon iones con masas en el rango de 1 a 300 unidades de masa atómica (UMA). En estas simulaciones, todos los iones se consideraron con carga unitaria ( $q = 1$ ) y se inyectaron bajo las mismas condiciones iniciales. Esto aseguró que cualquier variación en la frecuencia de oscilación estuviera exclusivamente relacionada con las diferencias en la masa de los iones.

Los resultados de esta simulación se presentan en la Figura 15. Los puntos rojos corresponden a los resultados obtenidos directamente de las simulaciones, mostrando que los iones más pesados oscilan a menor frecuencia, en concordancia con las predicciones teóricas discutidas previamente.

Para identificar el patrón que describen los datos de simulación, se realizó un ajuste representado por la curva azul en la Figura 15. Este ajuste tiene la forma:

$$f_{\text{oscilación}} = \frac{C}{\sqrt{\text{masa}}} \text{ MHz}, \quad (31)$$

donde  $C$  es una constante de ajuste determinada en aproximadamente 4.25 MHz. Este ajuste mostró una excelente correlación con los datos simulados, con un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,99$ . Aunque el valor exacto de  $C$  depende de las condiciones iniciales de la partícula, lo relevante es que los resultados corroboran que el cuadrado de la frecuencia de oscilación es inversamente proporcional a la masa del ion, tal como lo predice la teoría armónica (Ecuación 6).

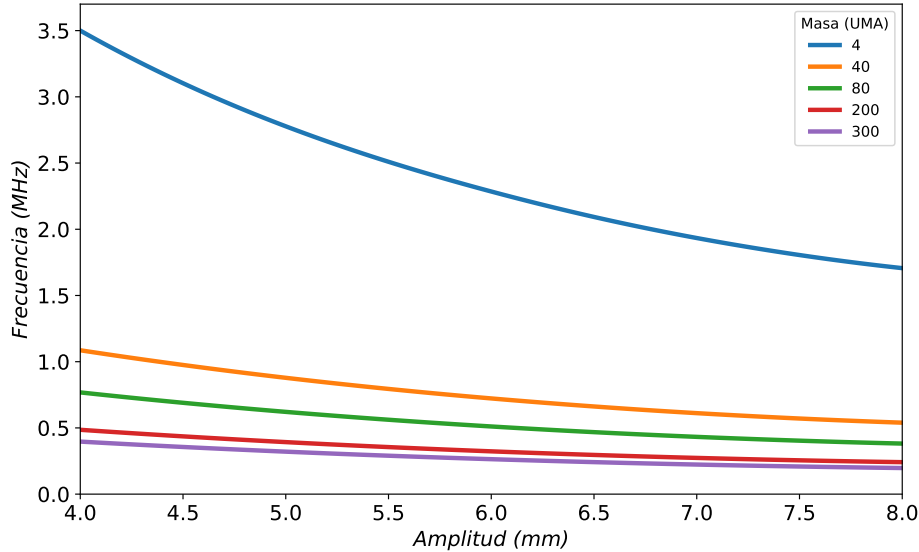


**Figura 15:** Relación entre la frecuencia de oscilación y la masa para iones confinados en un rango de 1 a 300 UMA. Los puntos rojos representan los resultados simulados, mientras que la curva azul muestra el ajuste teórico, evidenciando que la frecuencia de oscilación sigue una relación inversa con la raíz cuadrada de la masa del ion.

El siguiente paso se centró en explorar el efecto de la anarmonicidad de la trampa sobre la dinámica de los iones, particularmente en su influencia sobre la frecuencia de oscilación, una de las propiedades clave de los movimientos oscilatorios. En este análisis, todos los iones simulados compartieron las mismas características: masa de  $m = 4$  UMA, liberados desde el reposo y con posiciones iniciales idénticas en las coordenadas  $(x, y)$ . La diferencia entre simulaciones radicó en la posición inicial sobre el eje  $z$ , lo que permitió que la amplitud de oscilación variara dentro de un rango de 4 mm a 8 mm.

Los resultados obtenidos, representados por la línea azul en la Figura 16, son consistentes con la anarmonicidad negativa del potencial de la trampa electrostática. Estos resultados muestran que la frecuencia de oscilación disminuye a medida que aumenta la amplitud de oscilación, en concordancia con las propiedades teóricas de un pozo anarmónico.

Además, para reforzar los resultados de las simulaciones previas, este análisis se repitió para iones con masas de 40, 80, 200 y 300 UMA. Los resultados adicionales también se muestran en la Figura 16. Es evidente que el fenómeno se manifiesta de manera consistente para todas las masas analizadas. Adicionalmente, se confirma que las frecuencias de oscilación disminuyen para iones más pesados, como se discutió previamente. Este comportamiento muestra la anarmonicidad del pozo y la influencia de la relación masa-carga en las propiedades oscilatorias de los iones confinados.



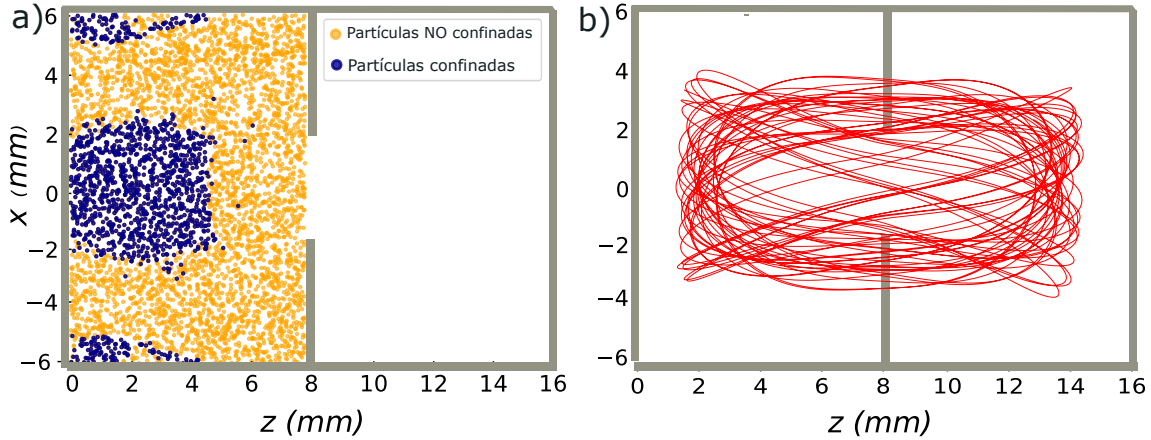
**Figura 16:** Relación entre la frecuencia de oscilación y la amplitud de oscilación para iones confinados en la trampa electrostática. La línea azul representa los resultados para iones con  $m = 4$  UMA, mientras que las curvas adicionales corresponden a iones de masas mayores (40, 80, 200 y 300 UMA). Los resultados evidencian que la frecuencia disminuye con el aumento de la amplitud, debido a la anarmonicidad negativa del potencial, y que iones más pesados oscilan a menores frecuencias.

Finalmente, para investigar la capacidad de confinamiento del dispositivo, se simuló la dinámica de múltiples iones. Hasta este punto, se había verificado que las trayectorias de los iones en las cercanías del eje de simetría son estables, ya que los iones son completamente atrapados por el pozo de potencial anarmónico. Sin embargo, es razonable suponer que existen posiciones iniciales en las que los iones no serán confinados y eventualmente colisionarán con las paredes del dispositivo. Para explorar este comportamiento, se ejecutó una simulación en la que se liberaron 5000 iones con igual relación masa-carga desde el reposo, distribuidos aleatoria y uniformemente en una región a un lado de la cavidad. La Figura 17a muestra la distribución inicial de los iones en el plano  $y = 0$ .

En esta simulación, no se analizó la dinámica detallada de cada ion; en su lugar, se dejó evolucionar el sistema durante un tiempo suficientemente largo, permitiendo que los iones confinados completaran aproximadamente 500 oscilaciones. Si un ion colisionaba con las paredes de la cavidad, era eliminado de la simulación. La Figura 17 presenta en azul las posiciones iniciales de las partículas que permanecieron confinadas al final de la simulación, mientras que los puntos amarillos corresponden a los iones que colisionaron con las paredes del dispositivo. Los resultados indican que el 27% de los iones permanecieron confinados (puntos azules), mientras que el 73% impactó las paredes (puntos amarillos).

La Figura 17b muestra la trayectoria de un ion cuya dinámica no es estable, evidencian-

do que colisiona con el electrodo central. Este análisis permitió identificar dos regiones principales de estabilidad, como se observa en la Figura 17a. La primera es una región central, definida por  $r < 2$  mm y  $z < 5$  mm, la cual había sido reportada previamente por Ermakov y Hinch en sus estudios preliminares [5, 11]. La segunda es una zona lateral, localizada en  $r > 5$  mm y  $z < 5$  mm, que no había sido reportada previamente. Identificar estas zonas de estabilidad es crucial para el diseño del espectrómetro de masas, ya que señala las regiones óptimas para la inyección de la muestra iónica a analizar.



**Figura 17:** (a) Distribución inicial de iones en el plano  $y = 0$ , mostrando en azul las posiciones iniciales de los iones que permanecieron confinados y en amarillo las posiciones iniciales de los iones que colisionaron con las paredes del dispositivo. (b) Ejemplo de una trayectoria inestable de un ion que colisiona con el electrodo central, resultando en su pérdida del sistema.

### 4.3 Proceso de extracción selectiva

En esta sección se analiza el efecto de la fuente de voltaje RF sobre la dinámica de los iones confinados en la trampa electrostática. Inicialmente, antes de considerar la influencia directa de la fuente RF, se estimarán las frecuencias de extracción basadas únicamente en la dinámica del confinamiento, con el objetivo de identificar las condiciones resonantes necesarias para la liberación de los iones. Posteriormente, se incluirá el efecto de la fuente de voltaje RF, en particular la forma de decaimiento de la frecuencia, al simular la extracción de un conjunto de iones con diferentes masas. En esta etapa, primero se realizarán simulaciones independientes para cada tipo de ion, evaluando su comportamiento dinámico en función de su masa respectiva, y así validar de forma indirecta la metodología y aproximaciones empeladas. Finalmente, se modelará un sistema mixto, en el que todos los iones de distintas masas estarán presentes en una sola simulación, reproduciendo las condiciones prácticas de un experimento típico. Este enfoque permitirá evaluar tanto la eficiencia del proceso de extracción selectiva como su aplicabilidad en escenarios experimentales reales.

---

### 4.3.1 Estimación de la frecuencia de extracción

Antes de incluir el efecto de la fuente RF, y con el objetivo de determinar la dependencia de la frecuencia de extracción,  $f_{\text{ext}}$ , respecto a la masa iónica, se llevaron a cabo simulaciones de dinámica para iones con masas comprendidas entre 1 y 300 UMA, empleando incrementos de 40 UMA. En todas las simulaciones se asumió una carga elemental ( $q = 1$ ) y una amplitud de oscilación inicial ligeramente menor a 8 mm, ya que esta es la amplitud máxima permitida antes de que los iones colisionen con las paredes de las copas cilíndricas, según las dimensiones del sistema. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 18, donde se muestra la relación entre la frecuencia de extracción,  $f_{\text{ext}}$ , y la masa de los iones simulados.

Para determinar esta relación, se simularon iones inicialmente en reposo, inyectados a lo largo del eje  $z$ . Los datos obtenidos (puntos azules) se ajustan a la siguiente curva, representada por la línea amarilla en la Figura 18, la cual puede considerarse como la curva de extracción:

$$f_{\text{ext}}(A = 8 \text{ mm}) \approx \frac{3,33}{\sqrt{M}} \text{ MHz.} \quad (32)$$

Esta relación es clave para establecer el barrido de frecuencias que debe realizar la fuente de voltaje RF durante el proceso de extracción. Además, confirma que la frecuencia de extracción disminuye con el aumento de la masa iónica, en concordancia con las predicciones teóricas para un sistema armónico aproximado.

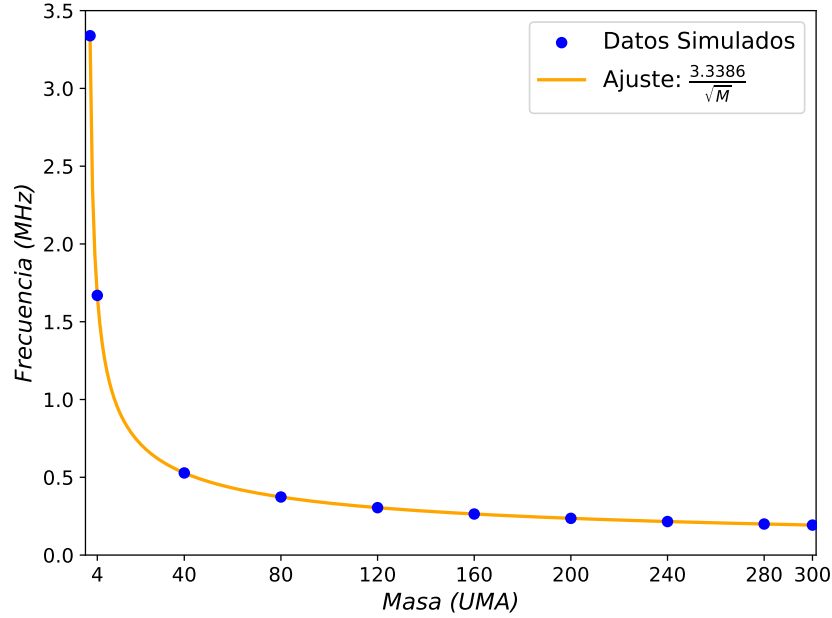
### 4.3.2 Extracción iónica individual

Con el propósito de verificar la extracción iónica debido al efecto autoresonante inducido por la fuente de radiofrecuencia, se seleccionó un conjunto de siete especies iónicas con masas de 2, 4, 18, 28, 32, 40 y 44 UMA. Todas estas especies iónicas se consideraron unicargadas, con  $q = 1$ . Para esta etapa, se realizaron siete simulaciones independientes, en las cuales se simularon 20000 iones de una misma especie en cada caso. Los iones se inyectaron aleatoria y uniformemente en la región de estabilidad central, evitando la zona de estabilidad lateral identificada previamente. Esta decisión se fundamenta en que, desde el punto de vista experimental, dicha región no es práctica y no se contempla en el prototipo desarrollado por Ermakov y Hinch [5].

Además, para explorar el efecto de la función de decaimiento de frecuencia de la fuente RF, se emplearon dos perfiles de barrido de frecuencia. El primer perfil sigue una función exponencial, representada en la Figura 19 por la curva azul, y se define como:

$$f_{rf}^{(1)} = \alpha_1 e^{-\beta_1 t}, \quad (33)$$

donde los parámetros  $\alpha_1 = 6 \text{ MHz}$  y  $\beta_1 = 58,49 \text{ s}^{-1}$  se determinaron con base en valores



**Figura 18:** Relación entre la frecuencia de extracción,  $f_{\text{ext}}$ , y la masa iónica en un rango de 1 a 300 UMA. Los puntos azules representan los resultados simulados, mientras que la línea amarilla representa la función de ajuste, que sigue una relación inversa con la raíz cuadrada de la masa.

aproximados del prototipo experimental propuesto por Ermakov y Hinch: barridos de frecuencia desde 6 MHz hasta 100 kHz en 70 ms [5, 11].

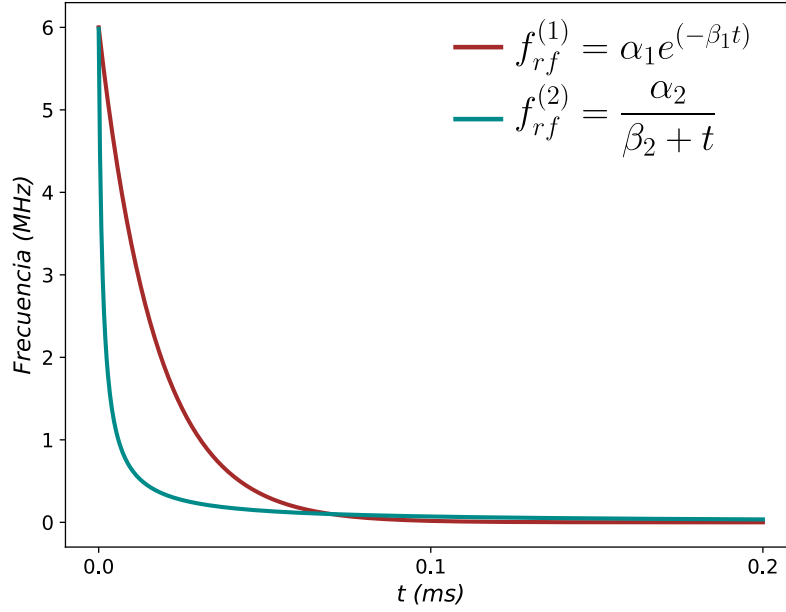
El segundo perfil, representado en la Figura 19 por la curva verde, sigue una función inversa, descrita matemáticamente como:

$$f_{rf}^{(2)} = \frac{\alpha_2}{\beta_2 + t}, \quad (34)$$

donde  $\alpha_2 = 7118,64 \text{ MHz}$ ,  $\beta_2 = 1,19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Este perfil fue diseñado para explorar alternativas al decaimiento exponencial tradicional, analizando su influencia sobre el proceso de extracción.

Como se mencionó anteriormente, las simulaciones se deberían ejecutar de manera que la fuente RF realizara un barrido de frecuencia desde 6 MHz hasta 100 kHz en 70 ms. Sin embargo, para optimizar el tiempo de ejecución y dado que se están simulando iones de una única especie, se aprovechó la función de extracción (Ec. 32) para realizar simulaciones individuales para cada ion en rangos de tiempo específicos alrededor de sus respectivas frecuencias de extracción. Estas frecuencias se presentan en la Tabla 1.

Desde el punto de vista computacional, el paso de tiempo  $\Delta t$  debe ser lo suficientemente pequeño para resolver con precisión la frecuencia más alta en cada simulación. Por esta razón, se definió  $\Delta t = 1/(50f_{\text{max}})$ , garantizando que el tiempo de oscilación más



**Figura 19:** Perfiles de decaimiento de la frecuencia de la fuente RF. La curva azul representa el perfil exponencial definido por  $f_{rf}^{(1)} = \alpha_1 e^{-\beta_1 t}$ , mientras que la curva verde muestra el perfil inverso definido por  $f_{rf}^{(2)} = \frac{\alpha_2}{\beta_2 + t}$ . Ambos perfiles se emplearon para analizar su efecto sobre la extracción iónica.

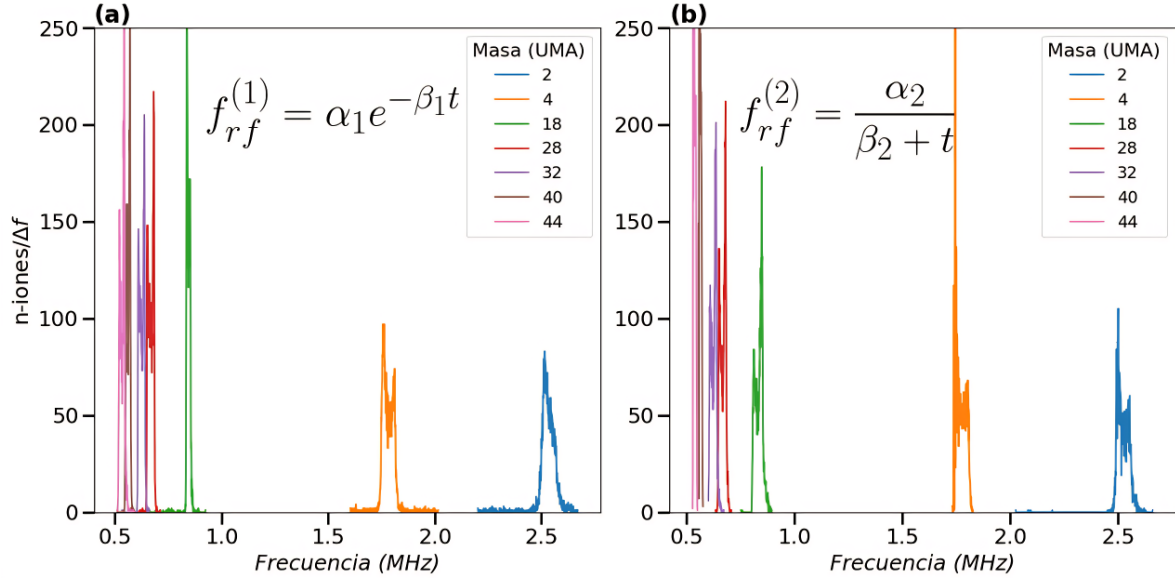
pequeño sea descrito por al menos 50 puntos. Este número es prudente, ya que en los algoritmos leap-frog, incluso unos 10 puntos por período son suficientes para mantener la estabilidad numérica.

Masa (UMA)	2	4	18	28	32	40	44
$f_{\text{ext}}$ (MHz)	2.360	1.669	0.786	0.630	0.590	0.527	0.503
$f_{\text{rf}}^{(1)}$ (MHz)	2.529	1.781	0.844	0.669	0.626	0.563	0.536
$\sigma^{(1)}$ (MHz)	0.045	0.034	0.010	0.012	0.011	0.008	0.010
$f_{\text{rf}}^{(2)}$ (MHz)	2.525	1.772	0.837	0.670	0.627	0.564	0.538
$\sigma^{(2)}$ (MHz)	0.031	0.022	0.017	0.013	0.012	0.005	0.005

**Tabla 1:** Frecuencias de extracción obtenidas para las diferentes siete especies iónicas simuladas empleando datos puramente del confinamiento electrostático  $f_{\text{ext}}$  y datos de las simulaciones de la dinámica iónica bajo el efecto de la fuente RF con las diferentes funciones de decaimiento en la frecuencia  $f_{\text{rf}}^{(1)}$  y  $f_{\text{rf}}^{(2)}$  con sus respectivas desviaciones medias  $\sigma^{(1)}$  y  $\sigma^{(2)}$ .

La Figura 20 presenta los perfiles de extracción para cada especie iónica, obtenidos según los perfiles de decaimiento estudiados. Se representa el número de iones  $\Delta n_{\text{iones}}$  por fracción de frecuencia  $\Delta f$  que impactan en el electrodo ubicado en  $z = 16$  mm en función de la frecuencia de extracción. Cabe destacar que los iones que colisionan con el electrodo en  $z = 0$  mm, aunque excitados y extraídos por la influencia de la fuente RF no son considerados, ya que en esta ubicación no se encuentra el detector y se busca

respetar las condiciones del prototipo experimental propuesto por Ermakov y Hinch.



**Figura 20:** Perfiles de extracción de diferentes especies iónicas bajo los dos perfiles de decaimiento estudiados. Se muestra el número de iones que impactan en el electrodo ubicado en  $z = 16$  mm en función de la frecuencia de extracción.

Cada curva corresponde a una especie iónica diferente, permitiendo observar claramente la separación de especies. Los picos de extracción se presentan en frecuencias similares para cada perfil de decaimiento de la función de decaimiento de la fuente de voltaje RF, con variaciones mínimas. Por ejemplo, los iones de 2 UMA tienen un pico de extracción cercano a 2,5 MHz, mientras que los de 4 UMA lo tienen alrededor de 1,7 MHz. Para los iones más pesados (32, 40 y 44 UMA), los picos se encuentran por debajo de 1,5 MHz, lo que confirma una resolución adecuada a frecuencias más bajas. En la Tabla 1 se presentan los valores medios y desviación media de extracción para cada especie iónica y cada perfil de decaimiento.

Las Tablas 2 y 3 presentan los valores del barrido de frecuencias empleado para optimizar el tiempo de simulación, así como la cantidad de iones extraídos. Los resultados indican que, en promedio, solo el 20% de los iones logra ser extraído de la trampa, lo que sugiere una eficiencia de excitación uniforme entre las diferentes especies.

Masa (UMA)	2	4	18	28	32	40	44
Frecuencia inicial (kHz)	2700	2100	1000	900	900	850	950
Frecuencia final (kHz)	2200	1600	600	500	400	400	500
Iones extraídos	4372	4524	3801	4565	4248	3545	4372

**Tabla 2:** Barridos de frecuencia empleados para la simulación de la extracción iónica individual y cantidad de iones detectados bajo el perfil de decaimiento  $f_{rf}^{(1)}$ .

Los resultados muestran que la forma del decaimiento de la frecuencia RF tiene un impacto despreciable sobre la posición central de los picos del espectro para cada especie

Masa (UMA)	2	4	18	28	32	40	44
Frecuencia inicial (kHz)	3000	2000	1500	1100	1100	600	600
Frecuencia final (kHz)	2000	1500	600	500	500	450	450
Iones extraídos	3936	4561	4144	4089	4060	3964	4060

**Tabla 3:** Barridos de frecuencia empelados para la simulación de la extracción iónica individual y cantidad de iones detectados bajo el perfil de decaimiento  $f_{\text{rf}}^{(2)}$ .

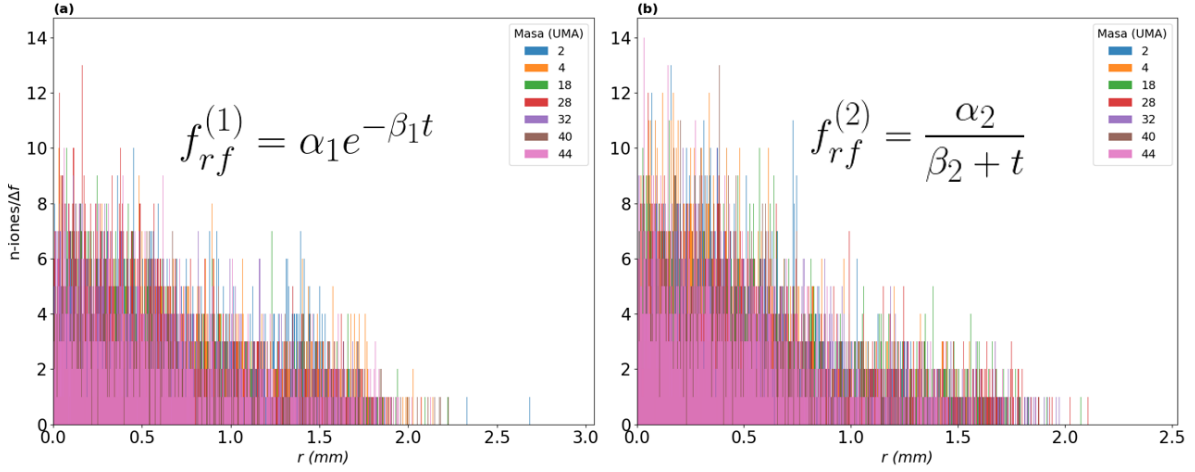
iónica, pues a pesar de ligeras diferencias en los valores medios de la frecuencia de extracción y en el ancho de los histogramas para cada especie iónica, los resultados obtenidos con ambas funciones son cualitativamente similares. Esto indica que el proceso de extracción es relativamente insensible al perfil de decaimiento de la fuente RF. Por otra parte se puede apreciar que las frecuencias de extracción en estas simulaciones se alinean en buena medida con las estimadas a partir de la función de extracción, Ec (32), presentada previamente a través de las simulaciones puramente electrostáticas. Esto a su vez nos da una validación indirecta de los método de simulación planteado, pues por dos caminos diferentes se obtienen resultados similares. Las diferencias entre el valor medio obtenido con estas simulaciones en contraste con la frecuencia esperada por la curva de extracción se deben en gran medida a la posición radial inicial de las partículas, pues la función de extracción se obtuvo a partir de iones con  $r \sim 0$ . El efecto de la posición radial fue estudiado por Ermakov y Hinch en uno de sus primeros estudios [5].

Finalmente, los histogramas en la Figura 21 ilustran la distribución radial de los iones extraídos en el electrodo ubicado en  $z = 16$  mm para ambos perfiles de decaimiento. Los patrones observados confirman que la distribución radial no se ve significativamente afectada por la función de frecuencia utilizada, validando que la región óptima de detección es el centro de la trampa, como sugieren el esquema propuesto por Ermakov y Hinch.

### 4.3.3 Extracción iónica completa

Con el objetivo de estudiar la extracción de una mezcla heterogénea de iones, se simuló la inyección simultánea de las siete especies iónicas previamente analizadas, con masas de 2, 4, 18, 28, 32, 40 y 44 UMA, en proporciones equivalentes. La simulación abarcó un período de 70 ms, durante el cual se realizó un barrido completo de frecuencia de la fuente RF, desde 6 MHz hasta 100 kHz.

Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Figura 22, donde se muestra el número de iones extraídos,  $\Delta n_{\text{iones}}$ , por fracción de frecuencia,  $\Delta f$ , en función de la frecuencia de la fuente RF, utilizando los dos perfiles de decaimiento presentados previamente. Sin embargo, los resultados evidencian una discrepancia significativa respecto a las predicciones teóricas y los datos obtenidos en la sección anterior (Figura



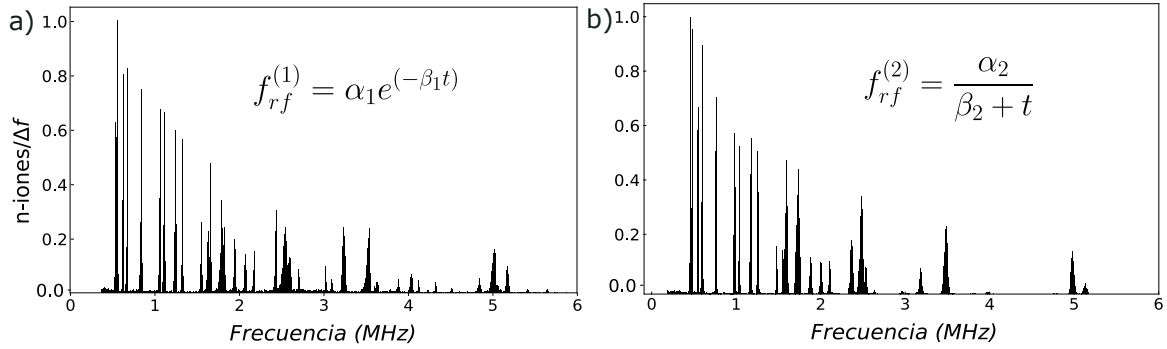
**Figura 21:** Histogramas de distribución radial de los iones extraídos en el electrodo ubicado en  $z = 16$  mm para los perfiles de decaimiento exponencial (a) e hiperbólico (b). Los resultados validan que la ubicación óptima de inyección es el centro de la trampa.

20), donde se analizaron especies iónicas de forma individual.

En las Figuras 22.a y 22.b se confirman las frecuencias de resonancia teóricas presentadas en la Tabla 1, pero también se observa claramente la aparición de numerosos picos adicionales inesperados. Estos picos no deberían estar presentes bajo las condiciones ideales, ya que se esperaba que la mezcla de iones reprodujera un comportamiento similar al mostrado en la Figura 20, es decir, picos bien definidos asociados exclusivamente a cada especie iónica.

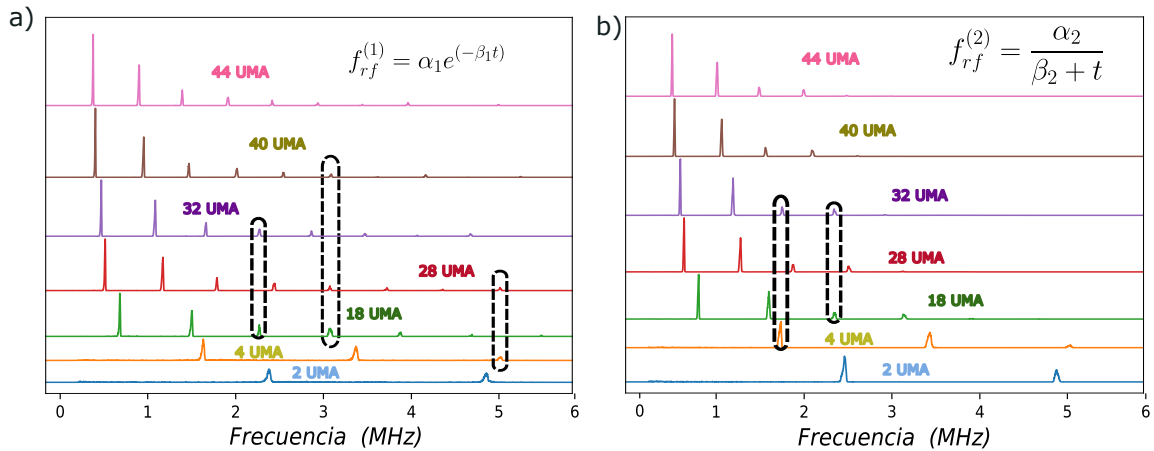
La aparición de estos picos adicionales podría estar relacionada con fenómenos de interacción entre los iones dentro de la trampa; no obstante, dado que estas interacciones no se consideran en el modelo de simulación propuesto, es más probable que se deban a efectos no lineales o a fenómenos secundarios inducidos por la fuente RF. Estos resultados destacan la necesidad de realizar un análisis más exhaustivo para comprender las causas de estas discrepancias y evaluar su impacto en el proceso de extracción. Es importante resaltar que los picos observados son señales bien definidas y comparables con las esperadas según los resultados previos, lo que descarta que puedan asociarse a ruidos numéricos o errores en el cálculo.

Con el objetivo de investigar el fenómeno detrás del surgimiento de los picos adicionales, se propuso graficar las señales individuales de extracción de cada una de las especies iónicas simuladas en la mezcla heterogénea. Estas señales se presentan en la Figura 23, tanto para el perfil de decaimiento de la frecuencia en la fuente RF  $f_{rf}^{(1)}$  como para la función  $f_{rf}^{(2)}$ . Los resultados muestran de manera clara una serie de picos bien definidos en los espectros de frecuencia individuales para cada tipo de ion. Además, se identificó que la distancia entre picos consecutivos es aproximadamente constante, lo que indica la presencia de armónicos en las señales. Los picos más intensos corresponden a las frecuencias fundamentales, mientras que los picos de menor intensidad pero aún



**Figura 22:** Distribución del número de iones extraídos,  $\Delta n_{\text{iones}}$ , por fracción de frecuencia,  $\Delta f$ , en función de la frecuencia de la fuente RF. Las gráficas corresponden a los dos perfiles de decaimiento previamente estudiados: (a) perfil exponencial y (b) perfil hiperbólico. Los resultados muestran picos adicionales inesperados, en comparación con las predicciones teóricas.

perceptibles se atribuyen a los armónicos. Este comportamiento es más pronunciado en los iones más pesados, como los de 44 UMA, que presentan armónicos más evidentes debido a que sus frecuencias de extracción se encuentran en regiones de baja frecuencia, permitiendo la aparición de múltiples armónicos. Por el contrario, los iones más ligeros, como aquellos de 2 UMA, exhiben picos en regiones de alta frecuencia, limitándose principalmente al primer armónico. En este punto, se logra identificar una diferencia



**Figura 23:** Espectros de frecuencia individuales para cada tipo de ion, obtenidos a partir de los perfiles de decaimiento (a) exponencial y (b) hiperbólico. Se observa la presencia de armónicos, es decir, extracción de iones a frecuencias  $f_{rf}$  múltiples de la frecuencia esperada.

importante entre los dos perfiles de decaimiento de frecuencia empleados. Aunque para iones ligeros, la extracción se produce tanto en la frecuencia fundamental como en el segundo armónico, independientemente de la función de frecuencia empleada, para el perfil exponencial  $f_{rf}^{(1)}$ , se observa extracción incluso hasta el octavo armónico en iones pesados, lo que evidencia una mayor capacidad de resonancia en este caso. En cambio, al utilizar el perfil inverso  $f_{rf}^{(2)}$ , la extracción se limita tan solo a los primeros cuatro armónicos. Esto sugiere que la dinámica de extracción es más restringida con el perfil

---

$f_{rf}^{(2)}$ , probablemente debido a que esta función de decaimiento disminuye mucho más rápido en comparación con  $f_{rf}^{(1)}$ , como se muestra en la Figura 19. Esta diferencia en la dinámica de extracción resalta cómo la forma del decaimiento de la frecuencia RF puede influir en la aparición de armónicos y, por ende, en la eficiencia del proceso de extracción.

En la Figura 23, los picos asociados a los armónicos, especialmente a partir del segundo armónico, podrían parecer pequeños y despreciables a primera vista, pero en realidad tienen una relevancia considerable. La importancia de la extracción en frecuencias armónicas se evidencia a través de las proporciones estimadas:

$$k_1 = \frac{n_i(2f_{\text{ext}})}{n_i(f_{\text{ext}})} \sim 0,6, \quad k_2 = \frac{n_i(3f_{\text{ext}})}{n_i(f_{\text{ext}})} \sim 0,2, \quad k_3 = \frac{n_i(4f_{\text{ext}})}{n_i(f_{\text{ext}})} \sim 0,13,$$

donde  $n_i(f)$  representa el promedio de intensidad iónica a la frecuencia de extracción  $f$ . Es importante destacar que el tercer armónico presenta una amplitud superior al 10 % de la amplitud de la frecuencia fundamental  $f_{\text{ext}}$ , lo que demuestra que estos armónicos tienen un impacto significativo en la señal resultante y no pueden ser ignorados.

Además, se identificó que ciertos picos presentes en la señal de la Figura 22 se deben a la superposición de armónicos generados por diferentes especies iónicas, como se muestra en la Figura 23, donde los armónicos superpuestos están marcados con rectángulos punteados. Esta superposición, junto con las señales de otros armónicos, puede llevar a una interpretación errónea de los datos, sugiriendo la presencia de especies iónicas inexistentes en la muestra.

Cabe destacar que este fenómeno no ha sido reportado en estudios previos. Aunque Ermakov y Hinch mencionaron la aparición de subarmónicos en configuraciones similares, estos consideraron que dichas señales eran insignificantes en comparación con la frecuencia fundamental. Sin embargo, los resultados de este estudio revelan que los armónicos y sus superposiciones tienen una relevancia mucho mayor de lo anticipado, convirtiéndose en un aporte clave de este trabajo. Estos hallazgos destacan la necesidad de estudios adicionales para entender mejor este fenómeno y desarrollar estrategias para mitigar estas señales extra, con el fin de mejorar la calibración y precisión del dispositivo.

Además, no se observaron diferencias significativas entre los dos perfiles de decaimiento de frecuencia estudiados en cuanto al comportamiento de los armónicos. Esto refuerza la idea de que la configuración del barrido de frecuencia tiene un impacto limitado en la generación de estos picos adicionales. Los resultados obtenidos mediante simulaciones computacionales subrayan la importancia de estas herramientas en el análisis de datos experimentales y en el desarrollo de metodologías de calibración más precisas, minimizando los errores de medición y optimizando el desempeño del espectrómetro de masas.

---

---

## CONCLUSIONES

---

---

En este trabajo, se ha desarrollado un enfoque computacional riguroso, detallado para simular y analizar el proceso de extracción selectiva de iones en un espectrómetro de masas del tipo ART-MS. Mediante la implementación de códigos computacionales eficientes, se logro modelar con precisión el potencial electrostático y el campo eléctrico generado por los electrodos del sistema, lo que permitió comprender en detalle la influencia de la geometría del dispositivo y las condiciones operativas en el confinamiento y la extracción de los iones.

Los resultados obtenidos han sido clave para validar la capacidad de confinamiento de los iones en un pozo de potencial anarmónico y para caracterizar el fenómeno de extracción basado en la interacción autoresonante. Se confirmó que la frecuencia de extracción depende inversamente de la raíz cuadrada de la relación masa-carga ( $m/q$ ) de los iones y que, debido a la anarmonicidad del pozo de potencial, la frecuencia de oscilación también varía con la amplitud de oscilación. Este comportamiento constituye la base del proceso de extracción selectiva y destaca la importancia del diseño geométrico del dispositivo para maximizar su eficiencia.

Además, al considerar la interacción con una fuente de radiofrecuencia (RF) con frecuencia decreciente en el tiempo, se identificó la presencia de picos de extracción en frecuencias fundamentales y en sus armónicos. Este hallazgo destaca la complejidad del fenómeno de extracción, ya que los armónicos pueden reducir la selectividad del dispositivo al provocar la extracción de iones con masas distintas a las previstas para una frecuencia específica. Estos resultados subrayan la necesidad de considerar los efectos de los armónicos en el diseño y calibración de dispositivos ART-MS, así como la relevancia de mitigar estos efectos para mejorar la resolución y la precisión del sistema.

Por otro lado, se analizaron diferentes perfiles de decaimiento de la frecuencia de la fuente RF, y aunque no se observaron diferencias significativas en las frecuencias principales de extracción, se identificaron ligeras variaciones en la anchura de los picos y en el rango de los armónicos generados. Este resultado sugiere que el perfil de decaimiento podría ser optimizado para mejorar la eficiencia de extracción, especialmente en sistemas con mezclas iónicas complejas.

Finalmente, los resultados obtenidos mediante simulaciones han validado no solo el

---

esquema computacional propuesto, sino también los principios fundamentales detrás de los dispositivos ART-MS. Este trabajo no solo contribuye a la comprensión del fenómeno de extracción autoresonante, sino que también sienta las bases para el desarrollo de metodologías de calibración y optimización en este tipo de espectrómetros de masas.

Los resultados obtenidos en este trabajo abren diversas líneas de investigación que pueden contribuir significativamente al desarrollo y optimización de dispositivos ART-MS. Una dirección prometedora en la exploración de la influencia de las condiciones de inyección en el surgimiento de los armónicos detectados en este trabajo, así como la propia exploración de configuraciones geométricas alternativas para la trampa electrostática, que podría ser clave para minimizar la aparición de armónicos y mejorar la resolución de masas, tal como lo presentaron Ermakov y Hinch en estudios preliminares. Cambios en la geometría del sistema pueden ofrecer soluciones innovadoras para mitigar los efectos secundarios indeseados observados en este estudio. Además, el análisis de diferentes perfiles de decaimiento de la frecuencia de la fuente de RF permitiría optimizar tanto la eficiencia de extracción como el tiempo total de operación del dispositivo, buscando un equilibrio entre rendimiento y rapidez.

Otra perspectiva importante es el diseño de experimentos numéricos que incluyan mezclas iónicas más complejas, con el objetivo de evaluar estrategias que permitan diferenciar picos de extracción causados por la superposición de armónicos. Este enfoque sería especialmente relevante para sistemas donde se analizan gases de composición heterogénea. Finalmente, la integración de modelos de ruido experimental en las simulaciones podría mejorar la comparación con datos experimentales reales y facilitar el desarrollo de métodos de calibración más robustos, capaces de minimizar los errores en la medición y extracción.

En conjunto, estas líneas de investigación tienen el potencial de llevar a la optimización de los dispositivos ART-MS, ampliando su aplicabilidad a entornos desafiantes y fortaleciendo las capacidades analíticas de la espectrometría de masas.

---

---

## REFERENCIAS

---

---

- [1] Paul J Gates. Quadrupole mass analysis, Jun 2014.
- [2] Melanie Pavlovic, Ingrid Huber, Regina Konrad, and Ulrich Busch. Application of maldi-tof ms for the identification of food borne bacteria. *The open microbiology journal*, 7:135, 2013.
- [3] Raymond E. March. Ion trap mass spectrometers. In John C. Lindon, editor, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 1000–1009. Elsevier, Oxford, 1999.
- [4] Rubén Capeáns et al. Diapositivas clases física ii, grado iti. ., 2023.
- [5] AV Ermakov and BJ Hinch. An electrostatic autoresonant ion trap mass spectrometer. *Review of Scientific instruments*, 81(1), 2010.
- [6] Andrus Payá. Fundamentos y funciones de la espectrometría de masa. *Universidad de Valencia, España*, 2006.
- [7] Ming Zhou and Timothy D Veenstra. Mass spectrometry: m/z 1983–2008. *Biotechniques*, 44(5):667–670, 2008.
- [8] Elena Jordana-Lluch, Elisa Martró Català, and Vicente Ausina Ruiz. La espectrometría de masas en el laboratorio de microbiología clínica. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 30(10):635–644, 2012.
- [9] Joaquín Abián, Montserrat Carrascal, and Marina Gay. Introducción a la espectrometría de masas para la caracterización de péptidos y proteínas en proteómica. ., 2008.
- [10] Peter H Dawson. *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. Elsevier, 2013.
- [11] AV Ermakov and BJ Hinch. Trajectory compensation in an autoresonant trap mass spectrometer. *Journal of mass spectrometry*, 46(7):672–676, 2011.
- [12] GC Stafford Jr, PE Kelley, JEP Syka, WE Reynolds, and JFJ Todd. Recent improvements in and analytical applications of advanced ion trap technology. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 60(1):85–98, 1984.

- 
- [13] Anas El-Aneed, Aljandro Cohen, and Joseph Banoub. Mass spectrometry, review of the basics: electrospray, maldi, and commonly used mass analyzers. *Applied spectroscopy reviews*, 44(3):210–230, 2009.
- [14] Chang Li, Shiyong Chu, Siyuan Tan, Xinchu Yin, You Jiang, Xinhua Dai, Xiaoyun Gong, Xiang Fang, and Di Tian. Towards higher sensitivity of mass spectrometry: a perspective from the mass analyzers. *Frontiers in chemistry*, 9:813359, 2021.
- [15] Bernard K Choi, David M Hercules, Tianlan Zhang, and Arkady I Gusev. Comparison of quadrupole, time-of-flight, and fourier transform mass analyzers for lc-ms applications. *Current Trends in Mass Spectrometry*, 18(5S):524–531, 2003.
- [16] Robert J Cotter. Time-of-flight mass spectrometry: An increasing role in the life sciences. *Biomedical & environmental mass spectrometry*, 18(8):513–532, 1989.
- [17] Vicente Gomis Yagües. Tema 5. espectrometría de masas. *Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial*, 2008.
- [18] Charles H Hocart. 9.10-mass spectrometry: An essential tool for trace identification and quantification. *Comprehensive Natural Products II*, 1:327–388, 2010.
- [19] James W Hager. A new linear ion trap mass spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(6):512–526, 2002.
- [20] Augusto Beléndez. Tema 3: Interacción magnética (resumen). *Fundamentos Físicos de la Ingeniería*, 1999.
- [21] Raymond A Serway et al. *Física para ciencias e ingeniería*. Biblioteca Hernán Malo González, 2015.
- [22] José Antonio Peralta and Litzy Quintanilla Vázquez. El papel de las ecuaciones de maxwell en la invención de la relatividad especial.
- [23] Alvaro Suárez, Arturo C Martí, Kristina Zuza, and Jenaro Guisasola. Las relaciones causa-efecto en las ecuaciones de maxwell y sus implicancias en la enseñanza del electromagnetismo en los cursos introductorios de física. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 44:e20220230, 2022.
- [24] Hugo A Fernández. Ecuaciones de maxwell. *Obtenido de <http://www.fisica-relatividad.com.ar/temas-especiales/ecuaciones-de-maxwell>*, 2019.
- [25] RAÚL GARCÍA LLAMAS. El modelo atómico de bohr: Una aplicación.
- [26] Fabián Andrés Pizarro Villa, Henry Bocanegra Bacca, Oscar Hernán Lucero Polindara, et al. Las ecuaciones de laplace y poisson en problemas de electromagnetismo. 2000.
- [27] Á Villa. *Localización de Tormentas Eléctricas Usando Redes de Sensores Puntuales de Campo Electroestático*. PhD thesis, Tesis, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2015.

- 
- [28] Chad A Bossetti, Merrill J Birdno, and Warren M Grill. Analysis of the quasi-static approximation for calculating potentials generated by neural stimulation. *Journal of neural engineering*, 5(1):44, 2007.
- [29] Andrew Zangwill. *Modern electrodynamics*. Cambridge University Press, 2013.
- [30] María Fernanda Velasco Cayo. Estimación de los campos electromagnéticos del tramo perteneciente a la provincia de cotopaxi de la línea santa rosa-totoras 230 kv. B.S. thesis, Ecuador: Latacunga: Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC), 2021.
- [31] . SIMION® Ion and Electron Optics Simulator. <https://simion.com/>. Accessed: 2024-05-25.
- [32] Matthew NO Sadiku. *Numerical techniques in electromagnetics*. CRC press, 2000.
- [33] Stephen Jardin. *Computational methods in plasma physics*. CRC press, 2010.
- [34] Viktor K Decyk, Warren B Mori, and Fei Li. An analytic boris pusher for plasma simulation. *Computer Physics Communications*, 282:108559, 2023.
- [35] DF Rodríguez-Patiño, S Ramírez, JS Salcedo-Gallo, JH Hoyos, and E Restrepo-Parra. Implementation of the two-dimensional electrostatic particle-in-cell method. *American Journal of Physics*, 88(2):159–167, 2020.
- [36] David Keun Cheng et al. *Field and wave electromagnetics*. Pearson Education India, 1989.