

УДК 621.384.668.8: 537.534.3

© И. В. Курнин, В. А. Самокиш, Н. В. Краснов

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ИОН-ДРЕЙФОВОГО СПЕКТРОМЕТРА С ЗАТВОРОМ БРЕДБЕРИ—НИЛЬСЕНА

С целью оптимизации параметров и повышения разрешающей способности проведено моделирование работы ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери—Нильсена. Показано, что в зависимости от параметров затвора существует оптимальная длительность его открытия, которая обеспечивает минимальную длительность ионного импульса при сохранении максимальной амплитуды. Дальнейшая минимизация ширины ионного сигнала при незначительном уменьшении его амплитуды достигается посредством оптимизации разности потенциалов между нитями затвора. Рассмотрено влияние неидеальности затвора (смещение нитей относительно плоскости затвора) на уровень частичного пропускания ионов сквозь закрытый затвор.

Кл. сл.: ион-дрейфовый спектрометр, затвор Бредбери—Нильсена, разрешающая способность

ВВЕДЕНИЕ

Ион-дрейфовая спектрометрия уже нашла широкое применение в серийно выпускаемых приборах различного назначения [1]. Однако, несмотря на то что за годы развития выполнено большое количество экспериментальных и теоретических исследований, до сих пор нет последовательного анализа факторов, определяющих основные аналитические характеристики приборов, основанных на принципах ион-дрейфовой спектрометрии. В особенности важным в разработке теории представляется описание и расчет факторов, определяющих разрешающую способность ион-дрейфовых спектрометров, поскольку именно относительно низкая разрешающая способность ограничивает возможности анализа. Поэтому в первую очередь является оправданной постановка исследований, ориентированных на выявление и оптимизацию факторов, определяющих разрешающую способность и чувствительность спектрометров в кругу таких характеристик, как длина и диаметр зоны дрейфа, величина и градиент напряжения в зоне дрейфа, дискретность шага сетки затвора и величина запирающего напряжения.

В настоящей работе предпринята попытка моделирования работы затвора типа Бредбери—Нильсена с целью выявления роли характеристик затвора в определении ширины пиков в спектре, т. е. в определении разрешающей способности. Все расчеты проведены применительно к характеристикам спектрометра, описанного ранее [2].

МЕТОД РАСЧЕТА

Для моделирования работы ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери—Нильсена с

целью оптимизации его параметров и повышения разрешающей способности использовали программу ионно-оптических расчетов SIMION 7.0 [3]. В случае атмосферного давления использование подпрограммы [4, 5], позволяющей моделировать движение ионов с учетом их столкновений с молекулами газа, оказывается неэффективным вследствие очень большого времени счета. Однако, поскольку коэффициент подвижности k_0 нам заранее известен ($k_0 = 2 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$), мы можем существенно ускорить процесс моделирования движения иона в газе, оставаясь в среде программы SIMION. Для этого была написана специальная пользовательская программа. Принцип суперпозиции электрических полей позволяет разложить движение иона на независимые движения в поле каждого электрода. Вклад каждого электрода в формирование результирующей напряженности поля в точке нахождения иона определялся в программе путем последовательной подачи потенциала на данный электрод при нулевом потенциале на других. Таким образом, смещение иона в суммарном электрическом поле E за промежуток времени Δt будет равно $k_0 \cdot E \cdot \Delta t$. При этом проводилась проверка, что градиент напряженности электрического поля на длине смещения иона за Δt незначителен и возможная ошибка в значении средней напряженности поля невелика. При расчете учитывалось также влияние диффузии. Из соотношения Эйнштейна [6], связывающего коэффициент подвижности k_0 с коэффициентом диффузии D , имеем:

$$D = k_0 k_B T / Z_e, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, Z_e — заряд иона. Тогда равновероятное по направлениям смещение иона за Δt , обусловленное диффузией, будет равно $(6D\Delta t)^{1/2}$.

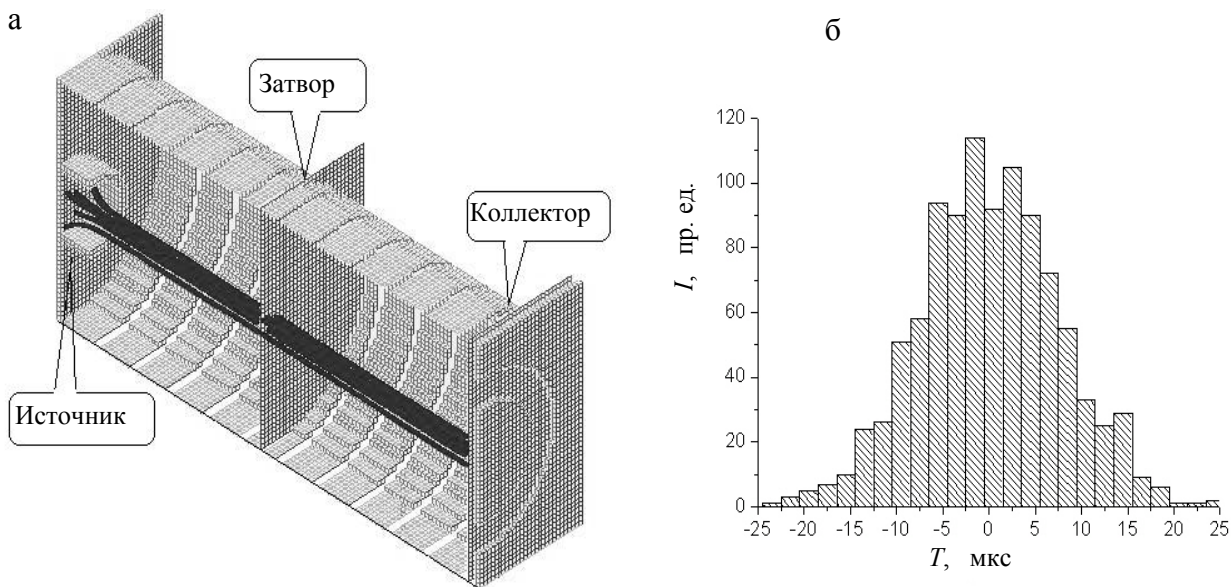


Рис. 1. Схема ион-дрейфового спектрометра и траектории дрейфа ионов из источника к коллектору при открытом затворе (а); временное уширение ионного пучка при прохождении всей длины (б)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ В ИОН-ДРЕЙФОВОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

На рис. 1, а показана схема ион-дрейфового спектрометра и траектории дрейфа ионов, движущихся от источника к коллектору. Длина дрейфовой области составляет 50 мм, диаметр 25 мм. Напряжение на крайнем фокусирующем кольце и торцевом электроде с источником составляет 4 кВ. С учетом поперечного распределения потенциала по сечению в месте, где устанавливается затвор, напряжение на нитях затвора, соответствующее его открыванию, принимается равным 2073 В. Напряжение на сетке перед коллектором 50 В. Расстояние между нитями затвора составляет 0.2 мм, диаметр нити 0.05 мм.

На рис. 1, а представлены характерные траектории ионов, образующихся в маломощном Ni^{63} -источнике ионизации. В этом случае ионы по выходе из полого цилиндра источника подфокусируются к оси дрейфовой трубки. Причем диффузия не приводит к заметному поперечному смещению и уширению пучка. Так, поперечное уширение пучка составляет 0.3 мм при начальной ширине 3 мм, а временная ширина пучка на полувысоте — 20 мкс (рис. 1, б).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ЗАТВОРА И ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОХОДЯЩИХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Затвор Бредбери—Нильсена представляет собой продольную сеть нитей-электродов, причем на соседние нити можно подавать разные напряжения. Характеристиками затвора являются толщина нитей и расстояние между ними. Принцип работы затвора основан на том, что по мере уменьшения разности потенциалов между соседними нитями до какого-то значения ионы начинают дрейфовать дальше (рис. 2, а), а не падать на нить с более низким потенциалом. По мере уменьшения разности потенциалов между соседними нитями вплоть до их выравнивания ионный ток должен нарастать, т. к. ионы, движущиеся на большем прицельном расстоянии от притягивающей нити, не будут успевать существенно отклониться от направления дрейфа. На рис. 2, б, на котором показаны поперечные пространственные профили ионного тока в зависимости от разности потенциалов между нитями, видно, что с уменьшением разности потенциалов ширина профиля растет. Соответственно растет и величина ионного тока. На рис. 3 приведены расчетная и экспериментальная зависимости

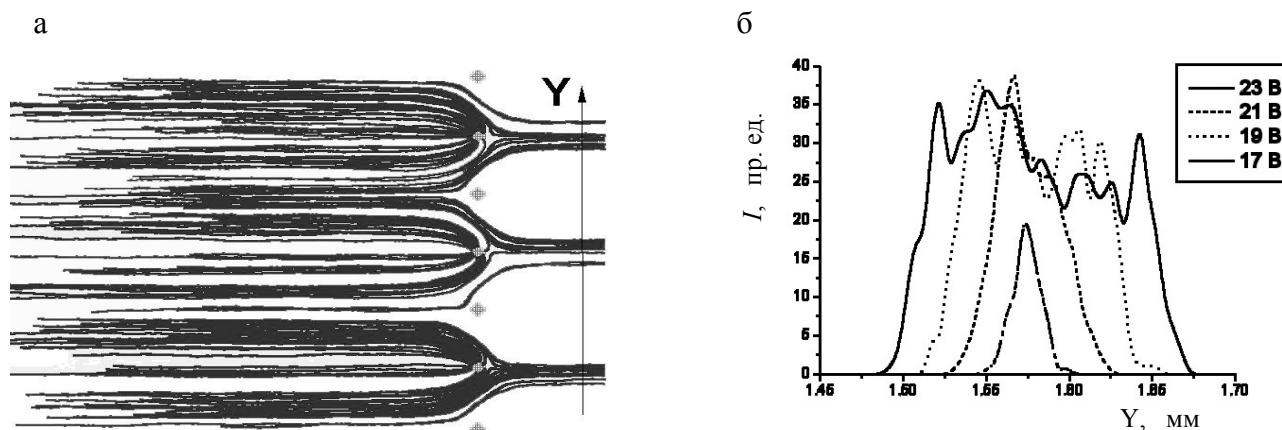


Рис. 2. Характерные траектории ионов при полуоткрытом затворе (а) и поперечный пространственный профиль в зависимости от разности потенциалов между соседними нитями (б)

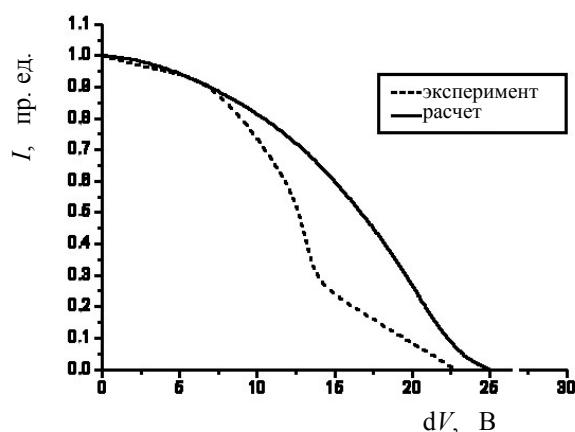


Рис. 3. Зависимость величины ионного тока от разности потенциалов между соседними нитями: рассчитанная и экспериментальная кривые

величины ионного тока от разности потенциалов между соседними нитями затвора. Технология изготовления затвора предполагает совмещение двух сеток с двойным периодом нитей. Соответственно плоскости нитей с управляемым и постоянным потенциалами не совмещены идеально, а имеют некоторый отступ. Как следствие в зависимости от того, каким образом подключены нити, можно получить различающиеся рабочие характеристики затворов. Этим объясняется некоторое расхождение между кривыми при увеличении разности потенциалов.

Для выделения ионов с определенным коэффициентом подвижности и увеличения разрешающей способности ион-дрейфового спектрометра откры-

тие затвора производится на определенный временной промежуток. При фиксированных геометрических характеристиках затвора и прикладываемых напряжениях длительность открытия затвора определяет как длительность ионного импульса, крутизну его фронтов, так и пространственную структуру ионного тока.

Пространственно-временные распределения ионов в поперечной плоскости регистрации, находящейся на расстоянии 0.5 мм за затвором для промежутков открытия 5, 15, 25 мкс и длинного импульса (см. рис. П1, Приложение), показывают особенности динамики ионного дрейфа. Разность потенциалов между нитями составляет 25 В. На рис. П1 координаты 1.57 и 2.1 мм соответствуют положению нитей с изменяемым потенциалом, соответственно между ними находится нить с неизменяемым потенциалом 2073 В и т. д. Видно, что с увеличением времени открытия ионы, двигающиеся вблизи высокопотенциальной нити, продолжают дрейф дальше, лишь сместившись в сторону низкопотенциальной нити. Если длительность импульса открытия велика, то ионы почти не смещаются в поперечном направлении, формируя, таким образом, центральную стационарную часть сигнала. При коротком импульсе открытия определяющую роль в формировании импульса ионного тока начинает играть динамика ионов вблизи нитей затвора. В этом случае пространственно-временная структура ионного тока определяется передним и задним фронтами. Длительность переднего и заднего фронтов ионного тока составляет примерно 10 мкс каждый. При длительности открывающего импульса, меньшей 20 мкс, фронты сходятся, и амплитуда сигнала начинает падать, но длительность ионного сигнала уменьшается незначительно.

На рис. П2 (Приложение) приведены результирующие временные профили ионных импульсов при открытом затворе и открытии его на 25, 20, 15, 10 и 5 мкс. При длительностях открытия затвора, превышающих 20 мкс, амплитуда ионного импульса максимальна, а его ширина пропорциональна длительности открытия затвора. Однако начиная с некоторого значения (20 мкс) амплитуда снижается, а ширина уменьшается, но не так быстро. Таким образом, для моделируемых условий оптимальной длительностью открытия затвора можно считать длительность 20 мкс.

На рис. П3 приведено сравнение расчетной и экспериментальной зависимостей ширины импульса ионного тока от длительности открывающего импульса. В эксперименте расстояние между затвором и коллектором составляет 25 мм. При моделировании работы затвора регистрация проходящих ионов осуществлялась в плоскости, отстоящей от плоскости затвора на 0.5 мм. Соответственно расчетная кривая ширины импульса, фиксируемого на расстоянии 25 мм, получалась путем добавления уширения за счет диффузии ионов. Видно, что при малых длительностях открывающего импульса наблюдаются существенные расхождения. Эти расхождения можно объяснить тем, что в расчетах рассматривается идеальная геометрия затвора, а у реального затвора всегда имеется некоторое смещение двух плоскостей, а кроме того, сами нити не являются идеально прямыми. Поэтому расчетную кривую, по-видимому, стоит рассматривать как теоретический предел возможности уменьшения длительности импульса ионного тока для рассматриваемых условий.

Также было исследовано влияние на параметры прошедшего ионного импульса разности потенциалов между нитями. С увеличением разности потенциалов при фиксированном временном промежутке открытия затвора (20 мкс) наблюдается уменьшение ширины ионного импульса (рис. П4). Из этого рисунка следует, что существует оптимальное значение разности потенциалов между нитями затвора, обеспечивающее минимальную ширину ионного сигнала при незначительно меньшей его амплитуде. На рис. П5 приведены пространственно-временные распределения ионов, регистрируемых в поперечной плоскости, расположенной на расстоянии 0.5 мм от плоскости затвора. В случае большей разности потенциалов ионы сильнее притягиваются к электродам с низким потенциалом, поэтому фронты ионных импульсов должны быть круче. Видно, что при разности 55 В сигнал появляется позже и быстро сходится на заднем фронте.

Расположение нитей в затворе неидеально. Выясним, каким образом это может сказаться на результатах. Была промоделирована ситуация, когда одна нить (с изменяемым на ней потенциалом)

располагалась на расстоянии 0.05 и 0.1 мм от плоскости затвора далее по направлению ионного тока. Как оказалось, такая неидеальность приводит к частичному пропусканию ионов сквозь закрытый затвор. На рис. П6 представлены временные профили регистрируемых ионных импульсов при открытии на 20 мкс при идеальном расположении нитей в затворе и одной смещенной управляющей нитью на 0.05 и 0.1 мм по потоку. Видно, что при наличии смещенной нити сигнал шире и выше по амплитуде на добавку от тока утечки. Постоянная составляющая тока при уменьшении смещения с 0.1 до 0.05 мм уменьшилась в 3 раза. Таким образом, смещение нити относительно плоскости затвора при расстоянии между нитями 0.2 мм не должно превышать ~0.02 мм — затвор закрыт. Соответствующие пространственно-временные распределения ионов, регистрируемых в поперечной плоскости, отстоящей на 0.5 мм от плоскости затвора, показаны на рис. П7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного моделирования позволяют выявить особенности динамики дрейфа ионов в ион-дрейфовом спектрометре с затвором Бредбери—Нильсена с целью повышения его разрешающей способности. Расчеты показали, что движение ионов в рассмотренных условиях происходит в приосевой области дрейфовой зоны и поперечное пространственное уширение ионного пучка за счет диффузии в газе незначительно. Применительно к рассмотрению разрешающей способности это означает, что ионы с траекториями движения, значительно отклоняющимися от оси, практически отсутствуют. При открытом затворе временное уширение ионного импульса на длине дрейфа составляет примерно 20 мкс. При работающем затворе ширина ионного пика, особенно при малых длительностях управляющего импульса, определяется структурой фронта ионного потока при взаимодействии с запертым затвором и имеет негауссову временную форму. Существует оптимальная длительность открытия затвора, которая обеспечивает минимальную длительность ионного импульса при сохранении максимальной амплитуды. Фиксируя длительность открытия затвора, дальнейшая минимизация ширины ионного сигнала при незначительном уменьшении его амплитуды достигается выбором оптимальной разности потенциалов между соседними нитями затвора. Моделирование показало, что ионный ток за плоскостью затвора имеет пространственную структуру в виде полос, параллельных нитям. Эта структура не выравнивается диффузией на длине дрейфа. Была рассмотрена работа неидеального затвора при смещенной нити.

Однако исследование влияния неидеальности расположения нитей затвора на его работу представляет собой отдельную задачу.

ПРИЛОЖЕНИЕ

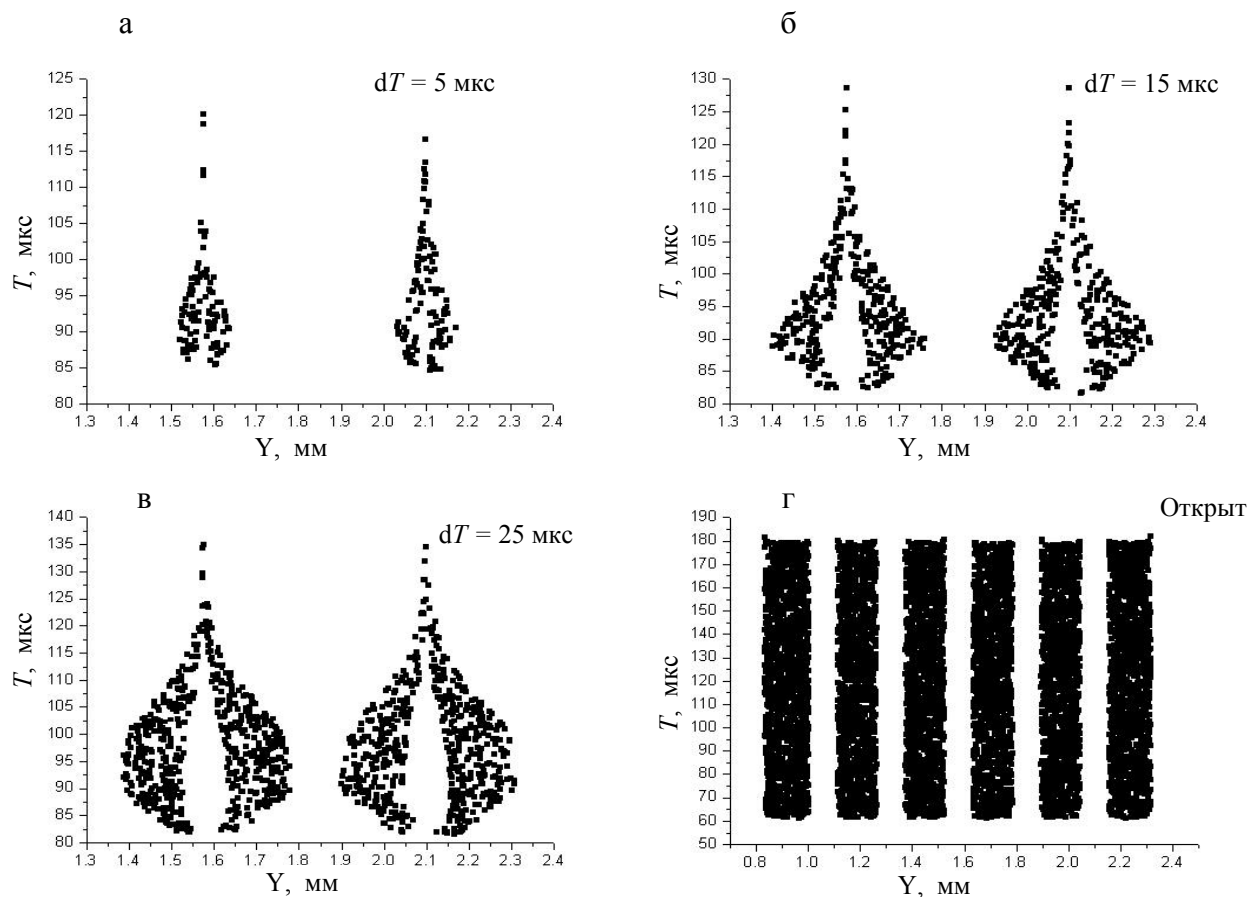


Рис. П1. Пространственно-временные распределения регистрации ионов в поперечной плоскости, отстоящей на 0.5 мм от плоскости затвора.
Открытие затвора: — на 5 (а), 15 (б), 25 мкс (в) и г — постоянно открыт

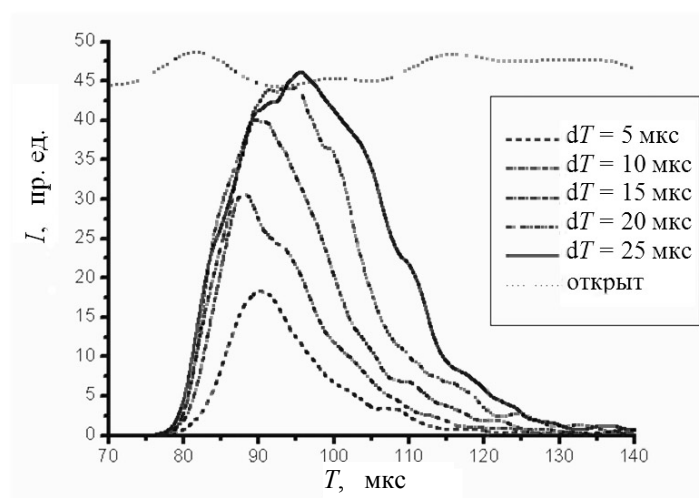


Рис. П2. Временные профили ионных импульсов при открытом затворе и открытии его на время dT

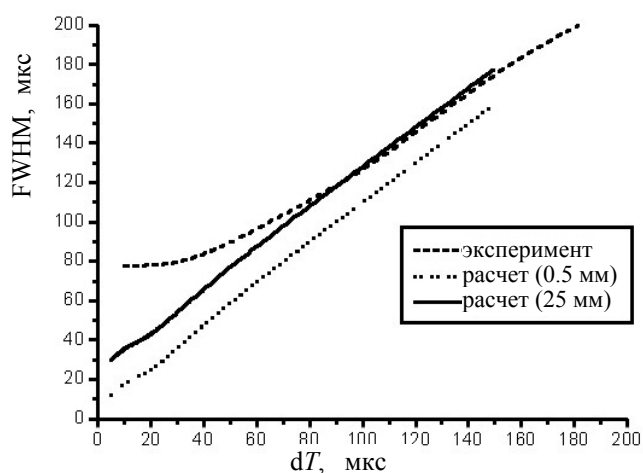


Рис. ПЗ. Зависимость ширины FWHM импульса ионного тока от длительности открывающего импульса dT . Расстояние "затвор—коллектор": расчет — 0.5, 25 мм; эксперимент — 25 мм

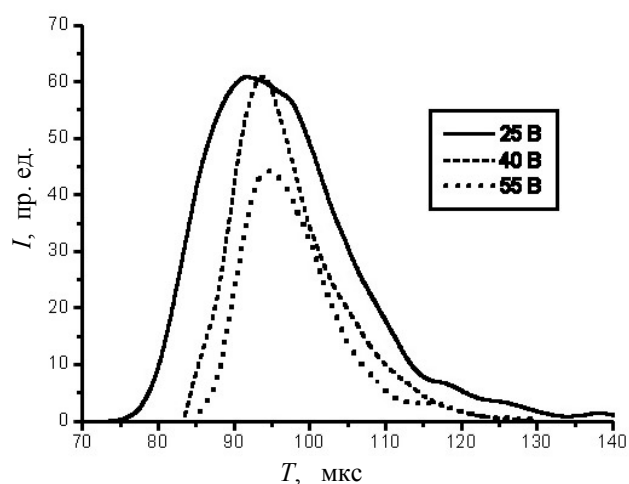


Рис. П4. Временные профили регистрируемых ионных импульсов при открытии на 20 мкс. Разность потенциалов между нитями в закрытом состоянии 25, 40, 55 В

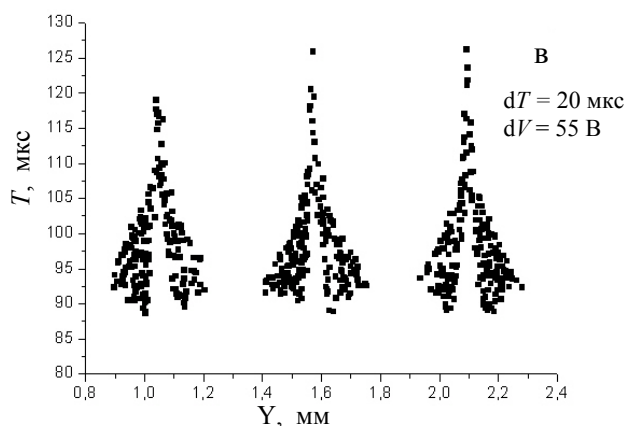
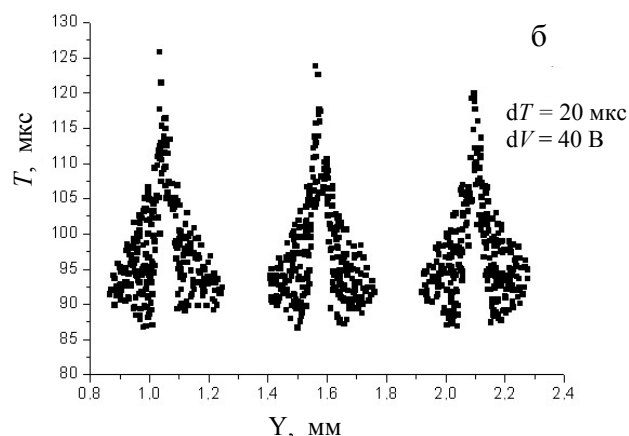
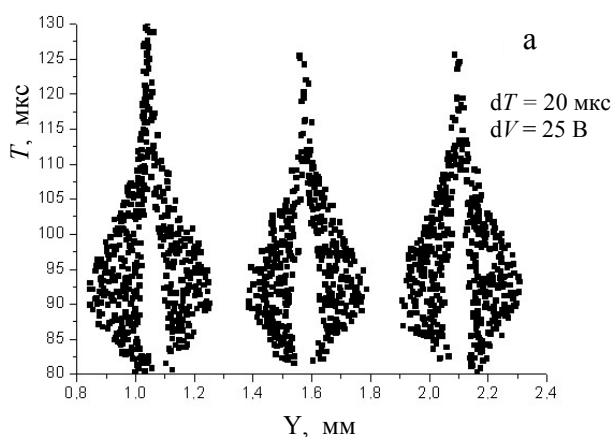


Рис. П5. Пространственно-временные распределения ионов, регистрируемые в поперечной плоскости, отстоящей на 0.5 мм от плоскости затвора.

Открытие затвора — на 20 мкс; разности потенциалов между нитями в закрытом состоянии: а — 25, б — 40, в — 55 В

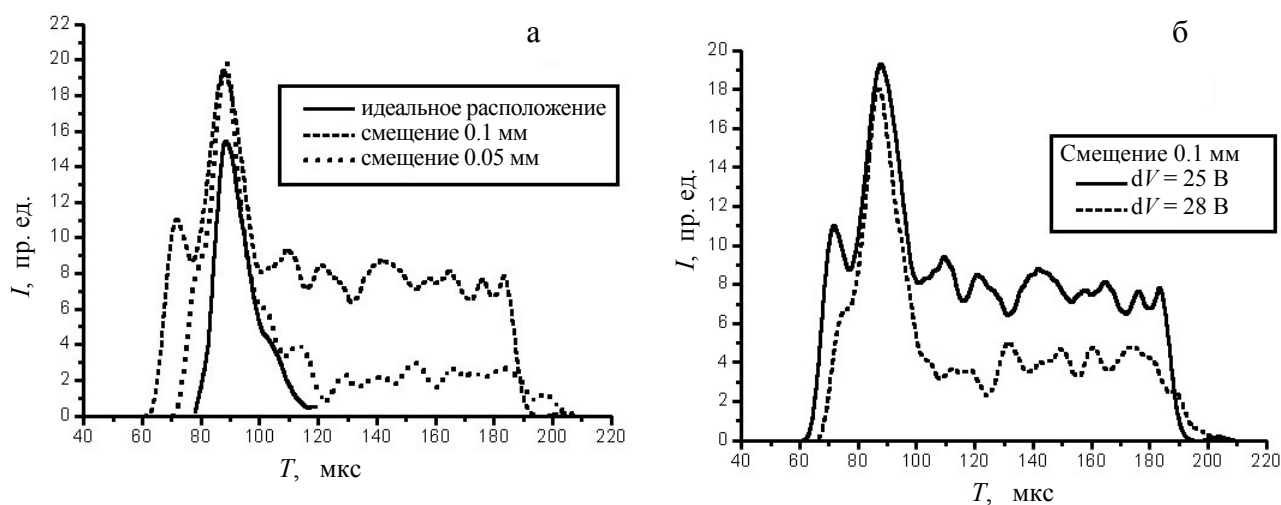


Рис. П6. Временные профили регистрируемых ионных импульсов при открытии на 10 мкс при идеальном расположении нитей в затворе и с одной смещенной управляющей нитью. Смещение нити: а — на 0.05 мм и 0.1 мм по потоку при разности потенциалов 25 В; б — на 0.1 мм при 25 и 28 В

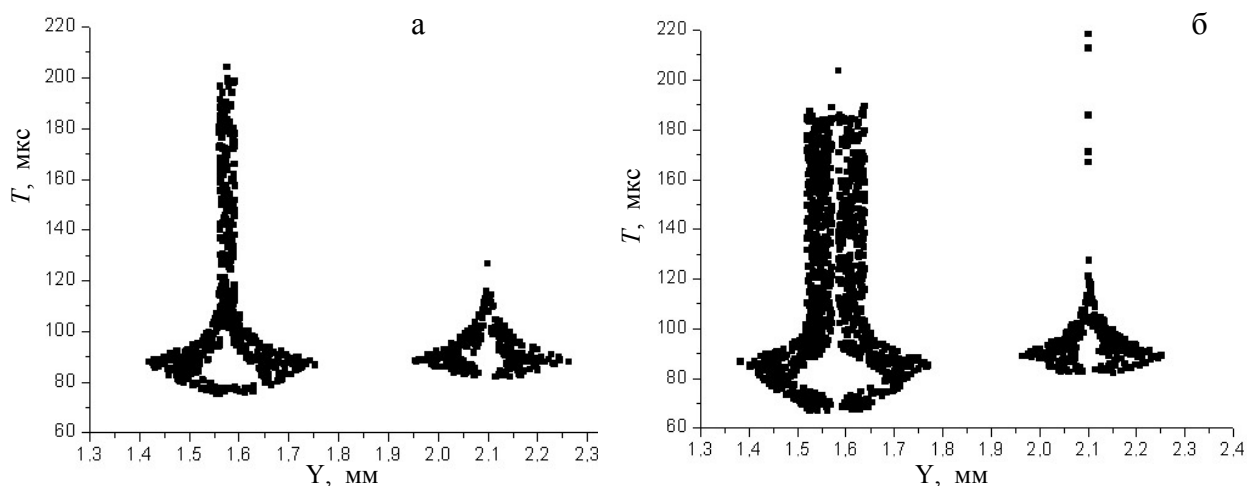


Рис. П7. Пространственно-временные распределения ионов, регистрируемых в поперечной плоскости, отстоящей на 0.5 мм от плоскости затвора, при открытии на 10 мкс при идеальном расположении нитей в затворе.

Одна управляющая нить, смещенная по потоку: на а — 0.05 мм и б — 0.1 мм

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eiceman G.A., Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry. Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Ltd., 2005. 350 p.
2. Краснов Н.В., Паульс Я.И., Самокиш А.В., Самокиш В.А., Хасин Ю.И. Разрешающая способность ион-дрейфового спектрометра двойного последовательного разделения ионов с ионизацией коронным разрядом // Научное приборостроение. 2007. Т. 17, № 1. С. 97–105.
3. Dahl D.A. SIMION 7 User's Manual. Idaho National Engineering Lab., 2000. 657 p.
4. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Козлов Б.Н. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадрупольа // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.

5. Курнин И.В., Явор М.И. Особенности транспортировки ионных пучков в газонаполненных радиочастотных квадрупольях на промежуточных давлениях // ЖТФ. 2009. Т. 79, № 9. С. 112–119.
6. Смирнов Б.М. Диффузия и подвижность ионов в газе // УФН. 1967. Т. 92, вып. 1. С. 75–103.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Контакты: Курнин Игорь Васильевич,
igor.kurnin@gmail.com

Материал поступил в редакцию 8.04.2010.

SIMULATION OF THE OPERATIONAL MODE OF ION MOBILITY SPECTROMETER WITH BRADBURY—NIELSEN ION GATE

I. V. Kurnin, V. A. Samokish, N. V. Krasnov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

To increase the resolving power of ion mobility spectrometer with Bradbury—Nielsen gate the simulations were performed. It was shown that depending on the gate parameters there is an optimal gate duration corresponding to minimal duration of the ion pulse at the maximal amplitude of the ion signal. The gate duration being fixed there is the optimal difference of potentials between neighboring wires of the gate that ensures minimal duration of ion pulse with its amplitude close to the maximal one. Influence of wires displacement on ions penetration through formally closed gate was considered.

Keywords: ion mobility spectrometer, Bradbury-Nielsen gate, resolving power