

УДК 537.534.7, 537.291

© И. В. Курнин, 2021

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА НА РАЗРЕШЕНИЕ ИОН-ДРЕЙФОВОГО СПЕКТРОМЕТРА

В работе представлена аналитическая модель, которая описывает динамику ионного облака с учетом действия объемного заряда при движении в ион-дрейфовом спектрометре, начиная с области ионообразования на стадии формирования ионного импульса затвором, и дальнейшем дрейфе сформированного ионного импульса в сторону коллектора. Представленная модель позволяет оценить степень влияния объемного заряда на возможные потери ионов и разрешение ион-дрейфового спектрометра. Влияние объемного заряда становится заметным начиная с плотности ионов 10^6 см^{-3} . Сравнение результатов, полученных с помощью аналитической модели, с результатами численного решения исходных уравнений показывает, что они практически совпадают.

Кл. сл.: подвижность ионов, объемный заряд, разрешение ион-дрейфового спектрометра

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время спектрометрия ионной подвижности все чаще используется в ряде приложений [1]. Принцип работы ион-дрейфового спектрометра (рис. 1) основан на том, что скорости дрейфа разных ионов в электростатическом поле в газе различаются. Давление газа, заполняющего дрейфовую камеру, атмосферное. В результате дрейфа ионы разделяются и последовательно детектируются приемником. В качестве источника

ионизации обычно используется либо источник β -частиц (^{63}Ni), либо коронный разряд. Коронный разряд часто применяется в ион-дрейфовых спектрометрах (ИДС), когда требуется источник нерадиоактивных ионов с высокими ионными токами. Как правило, за коронным разрядом следует область реакции, в которой из ионов реагента образуются ионы аналита. Короткий ионный импульс формируется затвором, который располагается между источником ионов и коллектором.

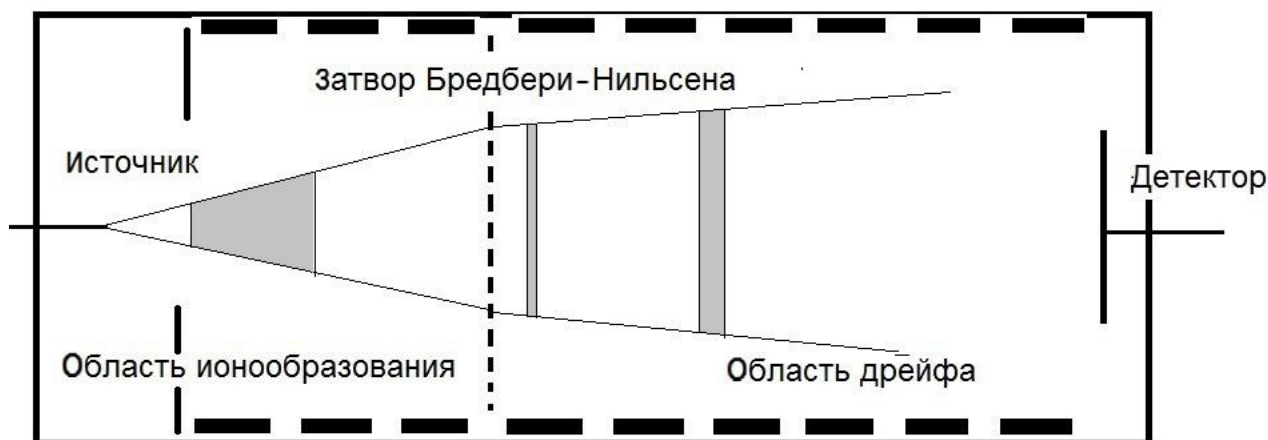


Рис. 1. Схема ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери – Нильсена

В сочетании с масс-спектрометрией спектрометрия ионной подвижности является мощным аналитическим инструментом для разделения сложных образцов и исследования молекулярных структур. Поэтому крайне важной задачей становится повышение разрешающей способности и чувствительности ИДС. Увеличение ионных токов должно способствовать повышению чувствительности и эффективной регистрации сигналов. Однако с увеличением ионной плотности начинают проявляться кулоновские эффекты, которые увеличивают пространственную дисперсию ионных пучков, находящихся в дрейфовой трубке, и приводят к снижению разрешающей способности ИДС. Таким образом, кулоновские силы объемного заряда вызывают дополнительное по сравнению с диффузионным уширение ионного сигнала. Кроме того, наряду с увеличенной пространственной дисперсией кулоновское отталкивание также оказывает влияние на среднюю скорость дрейфа ионов внутри пакета, создавая систематические ошибки в измерениях подвижности ионов. Два пакета ионов, обладающих близкой подвижностью ионов, взаимодействуют таким образом, что в среднем компонент с меньшей подвижностью движется медленнее, и наоборот.

Минимизация кулоновских эффектов важна для достижения оптимального сочетания высокого динамического диапазона и высокой разрешающей способности ИДС. Оценка величины плотности тока, выше которой начинает сказываться влияние объемного заряда, дана в работе [2]. За критерий взята такая концентрация заряженных частиц, при которой в рассматриваемых условиях движение ионов в собственном поле превосходит скорость перемещения за счет диффузии. Критическая величина плотности тока для характерных условий работы ИДС оценивается как 10^{-6} А/м². В работе [3] было показано, что роль объемного заряда становится существенной при начальных плотностях ионов, превышающих 10^6 см⁻³. Эффект объемного заряда в ИДС рассматривался также в работах [4, 5]. В работе [6] потери ионов и разрешающая способность систем в зависимости от плотности входного заряда и соотношения сторон дрейфовой трубки (длина / диаметр) определялись посредством моделирования в программе SIMION [7].

В данной работе представлена аналитическая модель, описывающая динамику ионного облака под действием объемного заряда при движении в ион-дрейфовом спектрометре от источника ионов до коллектора. Получены выражения, которые позволяют оценить роль объемного заряда в увеличении ионных потерь и уменьшении разрешающей способности прибора.

МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ ИОННОГО ОБЛАКА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА

Построим модель, описывающую динамику ионного облака под действием собственного объемного заряда. Рассмотрим для определенности равномерное распределение заряженных частиц внутри длинного цилиндра.

Напряженность электрического поля заряженного диска вдоль оси ξ , перпендикулярной его плоскости, изменяется согласно

$$E(\xi) = \frac{\sigma}{2 \cdot \varepsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + R^2/\xi^2}} \right), \quad (1)$$

где R — радиус диска, σ — поверхностная плотность зарядов, ε_0 — диэлектрическая проницаемость. Поверхностная плотность зарядов выражается через объемную плотность, как $\sigma = \rho d\xi$. Для определения напряженности электрического поля заряженного цилиндра длиной L проинтегрируем по x выражение (1) относительно точки, расположенной на его оси на расстоянии x от торца. В результате получим следующее выражение:

$$E(x) = \frac{\rho}{2 \cdot \varepsilon_0} \left(L - \sqrt{(x+L)^2 + R^2} + \sqrt{x^2 + R^2} \right). \quad (2)$$

Напряженность электрического поля снаружи заряженного длинного цилиндра имеет, как известно, вид:

$$E(r) = \frac{\rho R^2}{2 \cdot \varepsilon_0 r}, \quad (3)$$

где r — радиус ($r > R$), расстояние от оси до точки наблюдения.

Рассмотрим теперь распределение N ионов в цилиндре с начальной длиной L_0 и радиусом R_0 . Предполагаем равномерное распределение ионов по объему. Соответственно концентрация ионов в рассматриваемом цилиндрическом объеме будет

равна $N_{V_0} = \frac{N}{\pi R_0^2 L_0}$, и объемную плотность тогда

можно представить как $\rho = qN_{V_0} = \frac{qN}{\pi R_0^2 L_0}$. Движе-

ние заряженной частицы в газе под действием электрического поля характеризуется коэффициентом подвижности. Скорость разлета ионов на границах области будет определяться коэффициентом подвижности K и соответствующей напряженностью электрического поля, определяемого пространственным распределением ионов: $v = KE$. Полагая цилиндр достаточно длинным,

чтобы пренебречь особенностями динамики разлета ионного облака на стыке осевой и радиальной поверхностей, получим, что начальная радиальная скорость движения границы будет равна

$$v_R = K \frac{qN_{v_0} R_0}{2\varepsilon_0}, \text{ а продольная скорость —}$$

$v_L = K \frac{qN_{v_0}}{2\varepsilon_0} (L_0 + R_0 - \sqrt{L_0^2 + R_0^2})$. Изменение концентрации ионов вследствие разлета облака цилиндрической формы определяется как

$$N_v = \frac{N}{\pi(R_0 + v_R t)^2 (L_0 + 2v_L t)} = \frac{N}{\pi R^2 L},$$

поскольку $R = R_0 + v_R t$, $L = L_0 + 2v_L t$.

Соответственно изменение размеров облака во времени будет описываться системой дифференциальных уравнений

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= K \frac{qN}{\pi\varepsilon_0} \frac{(L + R - \sqrt{L^2 + R^2})}{R^2 L} \approx K \frac{qN}{\pi\varepsilon_0} \frac{1}{RL}, \\ &\text{при } (L > R); \end{aligned} \right. \quad (4a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= K \frac{qN}{2\pi\varepsilon_0} \frac{1}{RL}. \end{aligned} \right. \quad (4b)$$

Независимое рассмотрение только радиального (длина L_0 не меняется) и продольного (радиус R_0 не меняется) разлетов дает решения:

$$\begin{aligned} L(t) &= L_0 \sqrt{1 + \frac{2KqNt}{\pi\varepsilon_0 L_0^2 R_0}}, \\ R(t) &= R_0 \sqrt{1 + \frac{KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Подставим эти решения обратно в соответствующие уравнения системы (4). Т.е. теперь при радиальном разлете учитывается изменение продольных размеров облака, а при осевом (продольном) — радиальных размеров. Таким образом, получим запись системы (4): два дифференциальных уравнения, описывающие радиальный и продольный разлет протяженного ионного облака цилиндрической формы с начальной длиной L_0 и радиусом R_0 :

$$\frac{dL}{dt} = K \frac{qN}{2\pi\varepsilon_0} \frac{1}{LR_0 \sqrt{1 + \frac{KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}}}, \quad (6a)$$

$$\frac{dR}{dt} = K \frac{qN}{2\pi\varepsilon_0} \frac{1}{RL_0 \sqrt{1 + \frac{2KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}}}. \quad (6b)$$

Эти уравнения легко интегрируются, их решения имеют вид:

$$L(t) = L_0 \sqrt{1 + \frac{4R_0}{L_0} \left(\sqrt{1 + \frac{KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}} - 1 \right)}, \quad (7)$$

$$R(t) = R_0 \sqrt{1 + \frac{L_0}{R_0} \left(\sqrt{1 + \frac{2KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}} - 1 \right)}. \quad (8)$$

Таким образом, уравнения (7) и (8) описывают изменение геометрических размеров ионного облака цилиндрической формы во времени вследствие их взаимного кулоновского расталкивания.

Видно, что при больших временах $L(t) \sim t^{1/4}$ и $R(t) \sim t^{1/4}$, а при малом количестве ионов геометрические размеры облака практически не меняются. В качестве примера рассмотрим начальное цилиндрическое ионное облако длиной $L_0 = 0.5$ см и радиусом $R_0 = 0.1$ см, число однозарядных ионов в нем $N = 10^7$, коэффициент подвижности ионов $K = 1.5$ см²/(В·с). На рис. 2 представлены зависимости от времени длины и радиуса ионного облака, согласно (7) и (8), а также результаты численного решения системы (4) с помощью FORTRAN-программы решения жесткой системы дифференциальных уравнений RADAU5 [8] без поочередного разделения движения на продольную и поперечную компоненты и без упрощающего

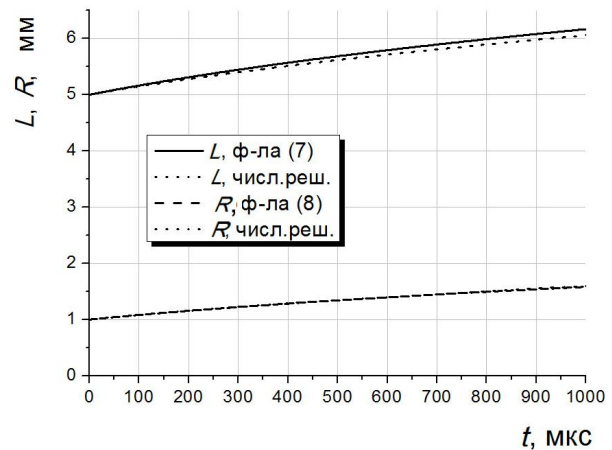


Рис. 2. Зависимости от времени длины L и радиуса R ионного облака согласно выражениям (7) и (8), а также результаты численного решения системы при $L_0 = 0.5$ см, $R_0 = 0.1$ см, $N = 10^7$, $K = 1.5$ см²/(В·с)

предположения, что длина облака существенно больше его радиуса. Видно, что зависимости хорошо согласуются между собой, подтверждая тем самым адекватность аналитической модели.

Изменение во времени плотности заряда происходит также за счет диффузии. В работе [2] были рассмотрены условия, при которых движение ионов в собственном поле начинает превосходить скорость перемещения за счет диффузии. Критическая величина плотности тока для характерных условий работы ион-дрейфовых спектрометров оценивается как 10^{-6} А/м². Для наших условий, приведенных выше, это означает, что критическая плотность заряда составит 10^6 см⁻³. Таким образом, рассматривая плотность ионов заметно выше критической, мы предполагаем, что вклад диффузии по сравнению с объемным зарядом мал.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА НА ПРОПУСКАНИЕ ИОННОГО ТРАКТА

Уравнения (7) и (8) дают возможность оценить изменение геометрических размеров ионного облака цилиндрической формы во времени вследствие их взаимного кулоновского расталкивания. Рассмотрим эволюцию ионного облака длиной 0.5 см, радиусом 0.1 см, с $K = 1.5$ см²/(В·с). Облако движется по зоне протекания реакций непосредственно от источника к затвору, который формирует короткий ионный импульс. На рис. 3 показаны зависимости от времени радиуса R (рис. 3, а) и продольных размеров L (рис. 3, б) ионного облака при разном количестве ионов ($N = 10^7$ – 10^{11}), находящихся в начальном цилиндрическом объеме (0.016 см³). Влияние объемного заряда начинает сказываться уже при плотностях ионов, превышающих 10^6 см⁻³, что согласуется с результатами работы [3]. Так, при плотности $6.4 \cdot 10^6$ см⁻³ ($N = 10^5$) через 1 мс разлета радиус ионного облака цилиндрической формы увеличивается на 1%, при плотности, на порядок большей, — почти на 10%.

Исходя из начальных параметров ионного пучка, возможно оценить потери ионов и плотность ионного тока по длине дрейфовой трубки. То есть, задавая радиус трубки и напряженность электрического поля дрейфа, возможно определить поперечные размеры пучка и, соответственно, расстояние по длине трубки, начиная с которого будет наблюдаться потеря ионов вследствие их взаимного расталкивания и выноса за пределы дрейфовой области. Так, в случае уже рассмотренного примера, при радиусе дрейфовой трубки 15 мм и напряженности электрического поля дрейфа 500 В/см получим, что в зависимости от числа ионов в начальном объеме 10^9 и 10^{10} потери ионов начнутся соответственно на расстояниях 2.25 и 22.5 см

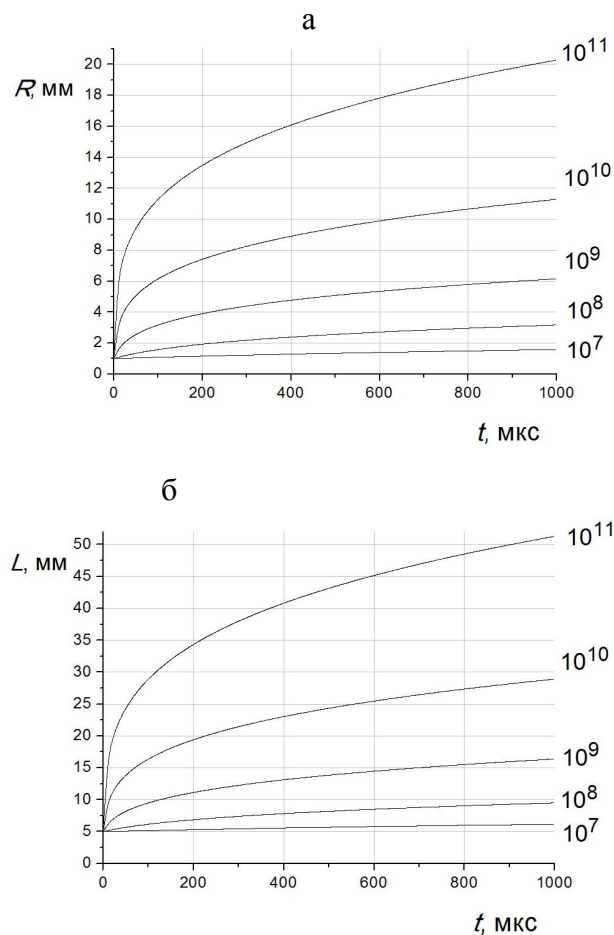


Рис. 3. Зависимости, согласно (8) и (7), от времени радиуса R (а) и продольных размеров L (б) ионного облака, разлетающегося под действием кулоновского расталкивания разного количества ионов (10^7 – 10^{11}), находящихся в начальном цилиндрическом объеме (0.016 см³)

от начального. Причем для больших величин K потери будут наступать раньше.

ФОРМИРОВАНИЕ ИОННОГО ИМПУЛЬСА ЗАТВОРОМ БРЕДБЕРИ – НИЛЬСЕНА С УЧЕТОМ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА

Рассмотрим формирование ионного импульса затвором Бредбери – Нильсена [9, 10]. Затвор Бредбери – Нильсена является одним из важных элементов ион-дрейфового спектрометра. Он представляет собой последовательность параллельных электропроводящих нитей, расположенных в одной плоскости, причем разность потенциалов между соседними нитями может меняться во времени. Потенциал одной последовательности

нитей (через одну) равен потенциалу поля дрейфа в плоскости расположения затвора, а потенциал другой последовательности нитей ниже, что соответствует закрытому состоянию затвора, поскольку ионы теряются именно на этих нитях. При выравнивании потенциалов нитей затвор открывается, и образующийся ионный импульс попадает в область дрейфа и далее на коллектор.

Предположим, что скорость движения ионов во внешнем поле заметно превышает скорость движения, обусловленную собственным полем ионного пучка. Тогда время, затрачиваемое ионами при дрейфе в области ионизации от источника до затвора, определится, как

$$t_i = \frac{\Lambda_i}{KE_i}, \quad (9)$$

где Λ_i — расстояние от ионного источника до затвора. Радиус ионного облака в плоскости затвора будет определяться поперечным уширением при движении ионного пучка в области ионизации, согласно (8), где t нужно заменить на t_i , обозначим его R_g :

$$R_g = R_0 \sqrt{1 + \frac{L_0}{R_0} \left(\sqrt{1 + \frac{2qN\Lambda_i}{\pi\epsilon_0 R_0 L_0^2 E_i}} - 1 \right)}. \quad (10)$$

При открытии затвора Бредбери – Нильсена потенциалы соседних нитей выравниваются на промежуток времени t_g , и ионы проходят в дрейфовую область. Проходя сквозь открытый затвор, часть ионов теряется при столкновениях с нитями. Формально эти потери можно оценить через отношение задействованной поперечной площади всех нитей к площади поперечного сечения пришедшего ионного пучка. В результате на входе в дрейфовую область ионное облако имеет пространственную структуру, отвечающую "теням" от нитей. Пренебрежем этим для простоты и будем считать, что прошедшие ионы формируют ионное облако цилиндрической формы радиусом R_g и длиной $t_g KE_d$, где E_d — напряженность электрического поля в области дрейфа, поскольку по истечении временного интервала t_g потенциалы одной из последовательностей нитей затвора возвращаются в исходное состояние и затвор закрывается: далее ионы, не успевшие пройти в дрейфовую область, теряются на нитях с низким потенциалом. Следует отметить, что поскольку разные группы ионов имеют разные значения коэффициента подвижности, то и продольные размеры ионных облаков будут различны. При этом начальные радиусы ионных облаков R_g от значений коэффициента подвижности не зависят.

ДИНАМИКА ДРЕЙФА ИОННЫХ ПУЧКОВ И РАЗРЕШЕНИЕ ИОН-ДРЕЙФОВОГО СПЕКТРОМЕТРА

Для описания динамики ионного облака в дрейфовой области используем систему уравнений (4). В этом случае начальная длина ионного облака цилиндрической формы будет равна $L_{d0} = t_g KE_d$, а начальный радиус R_g . В выражениях (7), (8) N означает число ионов в облаке. Очевидно, что в предположении равномерного распределения ионов внутри объема и того, что длина прошедшего облака не превышает длину исходного, число ионов, прошедших сквозь открытый затвор в область дрейфа, будет равно $N_d = N \frac{t_g KE_i}{L(t_i)}$, где $L(t_i)$ —

продольный размер ионного облака (7) на момент его подхода к затвору (9) при $E_i \approx E_d$. Поскольку длина формируемого затвором ионного импульса оказывается меньше его поперечных размеров ($L_{d0} = t_g KE_d < R_g$), то уравнение (4а) примет следующий вид:

$$\frac{dL}{dt} = K \frac{qN}{\pi\epsilon_0} \frac{(L + R - \sqrt{L^2 + R^2})}{R^2 L} \approx K \frac{qN}{\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2}, \quad (11)$$

при $(L < R)$.

Повторяя процедуру для этого случая, найдем, что изменения длины и радиуса ионного облака в зоне дрейфа будут описываться соответственно следующими выражениями:

$$L_d(t) = L_{d0} \left(1 + \ln \left(1 + \frac{KqN_d t}{\pi\epsilon_0 R_g^2 L_{d0}} \right) \right), \quad (12)$$

$$R_d(t) = R_g \sqrt{1 + \ln \left(1 + \frac{KqN_d t}{\pi\epsilon_0 R_g^2 L_{d0}} \right)}. \quad (13)$$

На рис. 4. представлены, согласно (12) и (13), зависимости от времени радиуса R (рис. 4, а) и продольных размеров L (рис. 4, б) ионного импульса, сформированного затвором, с учетом кулоновского расталкивания для разного начального количества ионов (10^5 – 10^{11}), находящихся в исходном цилиндрическом объеме (0.016 см^3 — цилиндр длиной 0.5 см, радиусом 0.1 см) в области ионообразования. Коэффициент подвижности ионов принимался равным $K = 1.5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, длина области ионообразования $L_i = 3 \text{ см}$, напряженности полей $E_i = E_d = 500 \text{ В/см}$, длительность открытия затвора $t_g = 100 \text{ мкс}$. Видно, что влияние объемного заряда начинает заметно сказываться с $N = 10^7$, соответствующая плотность ионов в ионном импульсе, сформированном затвором, равна $9.6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$.

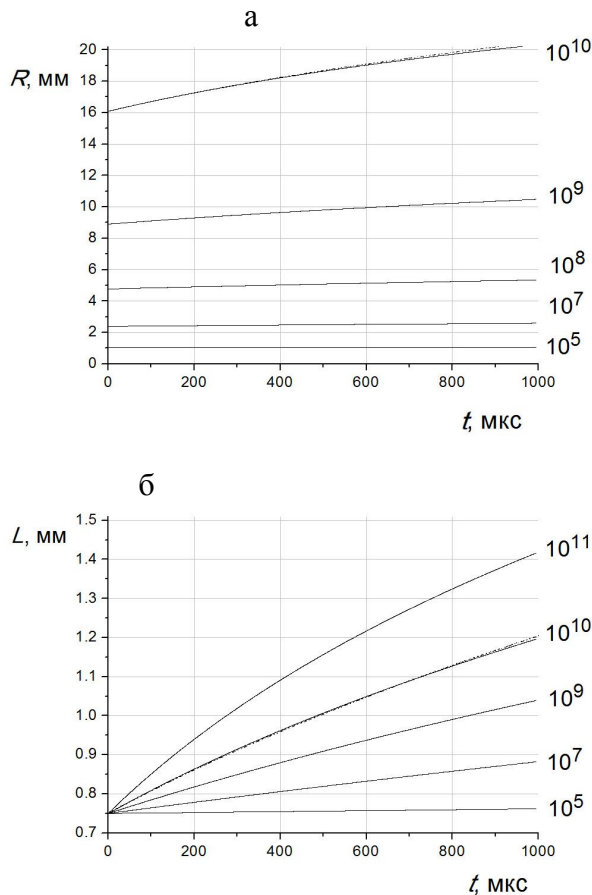


Рис. 4. Зависимости, согласно (13) и (12), от времени радиуса R (а) и продольных размеров L (б) ионного импульса, сформированного затвором, с учетом кулоновского расталкивания для разного начального количества ионов ($N = 10^7 - 10^{11}$), находящихся в исходном цилиндрическом объеме (0.016 см^3) в области ионообразования. Для $N = 10^{10}$ приведены кривые численного решения, которые практически совпадают с аналитическими

Также на рис. 4 для $N = 10^{10}$ приведены зависимости, полученные посредством численного решения исходной системы уравнений с помощью программы решения жесткой системы дифференциальных уравнений RADAU5 [8]. Видно, что кривые практически совпадают.

Ширина прошедшего ионного импульса зависит от величины коэффициента подвижности определенного иона. Чем больше коэффициент подвижности, тем шире прошедший импульс независимо от плотности заряда. При этом учет объемного заряда приводит к дополнительному уширению в зависимости от величины коэффициента подвижности, согласно (12). На рис. 5 представлены зависимости от времени радиуса R (рис. 5, а) и продольных размеров L (рис. 5, б) ионного им-

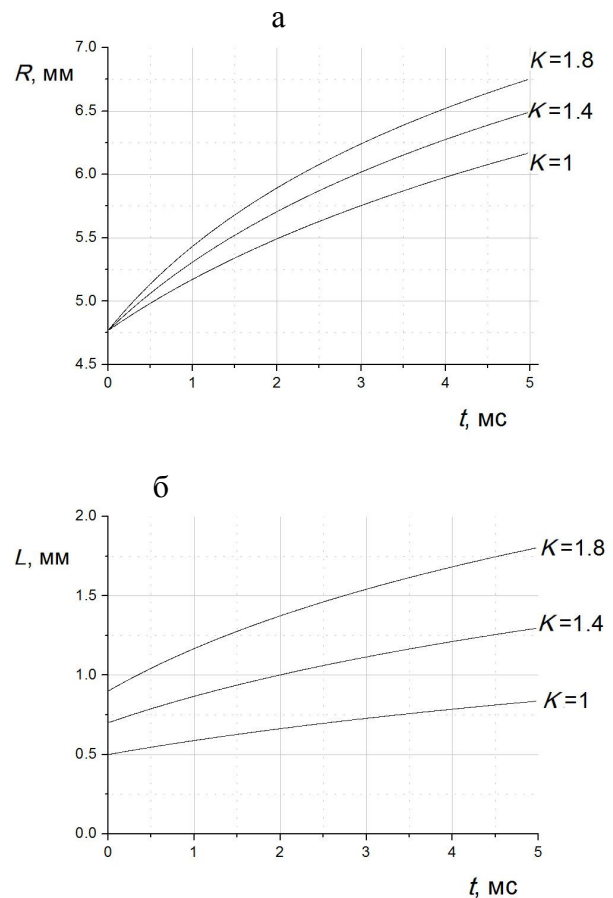


Рис. 5. Зависимости от времени радиуса R (а) и продольных размеров L (б) ионного импульса, сформированного затвором, с учетом кулоновского расталкивания для разных величин коэффициента подвижности — $K = 1, 1.4, 1.8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Число ионов, находящихся в начальном цилиндрическом объеме (0.016 см^3) в области ионообразования, составляет 10^8

пульса, сформированного затвором с учетом кулоновского расталкивания для разных значений коэффициента подвижности ($K = 1, 1.4, 1.8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Число ионов, находящихся в начальном цилиндрическом объеме (0.016 см^3) в области ионообразования, составляет 10^8 . По-прежнему длина области ионообразования $L_i = 3 \text{ см}$, напряженности полей $E_i = E_d = 500 \text{ В/см}$, длительность открытия затвора $t_g = 100 \text{ мкс}$. Очевидно, что чем больше значение коэффициента подвижности, тем сильнее происходит уширение ионного импульса. Причем плотности ионов в прошедших импульсах различаются: $3.8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ ($K = 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), $5.33 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ ($K = 1.4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), $6.85 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ ($K = 1.8 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$).

В поле дрейфа ионный импульс движется как целое со скоростью KE_d . Соответственно положение импульса со временем с учетом уширения

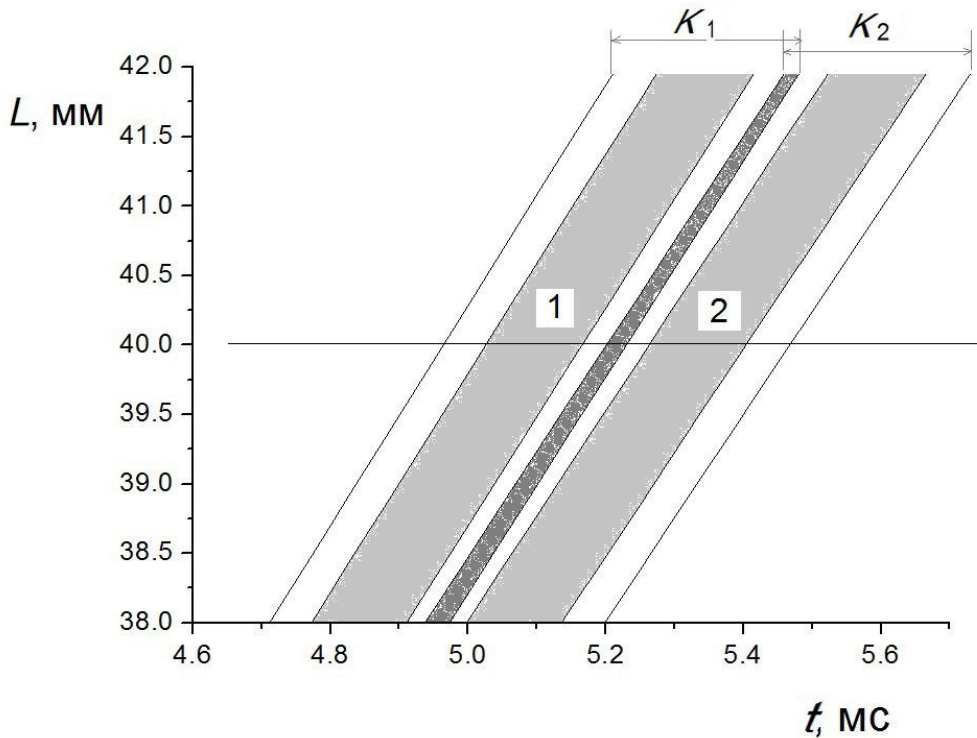


Рис. 6. Динамика изменения ширины ионных импульсов и их взаимного расположения при разных значениях коэффициентов подвижности ($K_1 = 1.5$ и $K_2 = 1.57$ см²/(В·с)) с учетом влияния объемного заряда ионов внутри импульса (при $N = 10^6$ — полосы (1), (2); при $N = 10^{10}$ — уширившиеся полосы со взаимным пересечением)

за счет объемного заряда можно представить следующим образом. Для определения границ ионного импульса будем откладывать в обе стороны от положения его центра с продольной координатой, определяемой как tKE_d , где t — время, отсчитываемое от начала движения импульса в дрейфовой области, половину ширины, определяемой выражением (12). Таким образом для разных сортов ионов, отличающихся коэффициентом подвижности, можно оценить их разрешение при заданных параметрах ИДС с учетом влияния объемного заряда. Например, на рис. 6 показана динамика изменения ширин ионных импульсов и их взаимного расположения для разных значений коэффициентов подвижности ($K_1 = 1.5$ и $K_2 = 1.57$ см²/(В·с)) с учетом влияния объемного заряда ионов внутри импульса ($N = 10^6$ и 10^{10}), кулоновским взаимодействием между самими импульсами пренебрегаем. При начальном числе ионов 10^6 (плотность ионов в прошедшем в область дрейфа ионном импульсе $1.35 \cdot 10^5$ см⁻³ при $K_1 = 1.5$ см²/(В·с) и $1.4 \cdot 10^5$ см⁻³ при $K_2 = 1.57$ см²/(В·с)) на расстоянии 40 мм от затвора ширина первого импульса

с $K_1 = 1.5$ см²/(В·с) составляет 0.14 мс, а второго 0.145 мс, при этом центры импульсов приходятся на моменты времени 5.1 и 5.32 мс соответственно, и пики разделяются. При начальном числе ионов 10^{10} (плотность ионов в прошедшем в область дрейфа ионном импульсе $1.84 \cdot 10^8$ см⁻³ при $K_1 = 1.5$ см²/(В·с) и $1.92 \cdot 10^8$ см⁻³ при $K_2 = 1.57$ см²/(В·с)) вследствие действия объемного заряда ионные импульсы уширяются и частично перекрываются. На рис. 6 видно, что зона перекрытия на расстоянии 40 мм от затвора составляет 0.25 мс и постепенно уменьшается с увеличением пройденного дрейфового расстояния. При этом разрешение, в общем случае определяемое как $0.5 \cdot (K_2 + K_1)/(K_2 - K_1)$, равно 22.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кулоновское взаимодействие между ионами, прошедшими в область дрейфа, может заметно повлиять на разрешение ион-дрейфового спектра. В работе представлена аналитическая модель, которая описывает динамику ионного облака с учетом

действия объемного заряда при движении в ион-дрейфовом спектрометре: начиная с области ионообразования на стадии формирования ионного импульса затвором и при дальнейшем дрейфе сформированного ионного импульса в сторону коллектора. Представленная модель позволяет оценить степень влияния объемного заряда на возможные потери ионов и разрешение ион-дрейфового спектрометра. Влияние объемного заряда становится заметным начиная с плотности ионов 10^6 см^{-3} . Сравнение результатов, полученных с помощью аналитической модели, с результатами численного решения исходных уравнений показывает, что они практически совпадают.

Работа частично выполнена в рамках НИР 0074-2019-0009 (номер гос. регистрации АААА-А19-119053190069-2), входящей в состав гос. задания № 075-00780-19-02 ИАП РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H.Jr. Ion mobility spectrometry. 3rd edn., CRC Press, Boca Raton, 2013. 428 p.
2. Spangler G.E. Space charge effects in ion mobility spectrometry // Anal. Chem. 1992. Vol. 64, no. 11. ID 1312. DOI: 10.1021/ac00035a020
3. Levin M., Krisilov A., Zon B., Eiceman G. The effect of space charge in ion mobility spectrometry // International journal for ion mobility spectrometry. 2014. Vol. 17, no. 2. P. 73–77. DOI: 10.1007/s12127-014-0151-y
4. Tolmachev A.V., Clowers B.H., Belov M.E., Smith R.D. Coulombic effects in ion mobility spectrometry // Anal. Chem. 2009, Vol. 81, no. 12. P. 4778–4787. DOI: 10.1021/ac900329x
5. Kirk A.T., Kobelt T., Spehlbrink H., Zimmermann S. A simple analytical model for predicting the detectable ion current in ion mobility spectrometry using corona discharge ionization sources // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2018. Vol. 29, no. 7. P. 1425–1430. DOI: 10.1007/s13361-018-1970-6
6. Mariano A.V., Su W., Guharay S.K. Effect of space charge on resolving power and ion loss in ion mobility spectrometry // Anal. Chem. 2009, Vol. 81, no. 9. P. 3385–3391. DOI: 10.1021/ac802652f
7. Manura D., Dahl D.A. SIMION 8.0 User's Manual. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
8. Хайпер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. М.: Мир, 1999. 685 с.
9. Курнин И.В., Самокиш В.А., Краснов Н.В. Моделирование работы ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери-Нильсена // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 3. С. 14–21. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/abst3.php#abst3>
10. Kurnin I.V., Krasnov N.V., Semenov S.Y., Smirnov V.N. Bradbury-Nielsen gate electrode potential switching modes optimizing the ion packet time width in an ion mobility spectrometer // International Journal for Ion Mobility Spectrometry. 2014. Vol. 17, no. 2. P. 79–85. DOI: 10.1007/s12127-014-0152-x

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург**

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

Материал поступил в редакцию 08.10.2021

ESTIMATION OF SPACE CHARGE INFLUENCE ON RESOLUTION OF ION-MOBILITY SPECTROMETER

I. V. Kurnin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The paper presents an analytical model describing the dynamics of ion cloud, taking into account the action of space charge during a motion in ion mobility spectrometer — starting from the reaction region, where the shutter forms an ion pulse, and the further drift of the formed ion pulse towards the collector. The presented model lets to estimate the degree of influence of the space charge on possible ion losses and the resolution of ion mobility spectrometer. The effect of the space charge becomes noticeable, starting with the ion density of 10^6 cm^{-3} . Comparison of the results obtained using the analytical model with the results of numerical solution of the initial equations shows that they practically coincide.

Keywords: ion mobility, space charge, resolution of an ion mobility spectrometer

INTRODUCTION

At present, ion mobility spectrometry is increasingly used in instrumentation [1]. The principle of an ion-mobility spectrometer operation (Fig. 1) is based on the fact that the drift velocities of various ions in an electrostatic field in a gas are different. The pressure of the gas, filling the drift chamber, is atmospheric. As a result of the drift, the ions are separated and subsequently detected by the receiver. Either a source of β -particles (^{63}Ni) or a corona discharge is usually used as an ionization source. Corona discharge is often used in ion-mobility spectrometers (IMs) when there is a need for a source of non-radioactive ions for significant ion currents. As a rule, the corona discharge is followed by the reaction region, in which analyte ions are formed from the reagent ions. A short ion pulse is generated by a shutter located between the ion source and the collector.

Fig. 1. Diagram of an ion-mobility spectrometer with the Bradbury – Nielsen shutter

Combined with mass spectrometry, ion mobility spectrometry becomes a powerful analytical tool for the separation of complex samples and the study of molecular structures. Therefore, an extremely important task is to increase the resolution and the sensitivity of the IMs. An increase in ion currents is to contribute to an increase in the sensitivity and effective registration of signals. However, due to an increase in the ion density, the Coulomb effects begin to manifest themselves, leading to an increase in the spatial dispersion of ion beams in the drift tube and a decrease in the resolution of the IMs. Thus, the Coulomb

forces of the space charge cause an additional broadening of the ion signal in comparison with the diffusion one. In addition, along with the increased spatial dispersion, the Coulomb repulsion also affects the average drift velocity of ions inside the packet, creating systematic errors in the measurements of the ion mobility. Two packets of ions with close ion mobility interact in such a way that, on average, a component with lower mobility moves more slowly and vice versa.

Minimizing the Coulomb effects is important to achieve the optimal combination of high dynamic range and high resolution of IMs. An estimate of the value of the current density, above which the influence of the space charge begins to affect, is given in [2]. The criterion taken is such a concentration of charged particles, at which the movement of ions in their own field exceeds the speed of movement due to diffusion under the given conditions. The critical value of the current density for the typical operating conditions of IMs is estimated as 10^{-6} A / m^2 . It was shown in [3] that the role of the space charge becomes significant if the initial ion density exceeds 10^6 cm^{-3} . The space charge effect in IMs was also considered in papers [4, 5]. In [6], depending on the density of the input charge and the aspect ratio of the drift tube (length / diameter), the loss of ions and the resolution of the systems were determined by means of simulation in the SIMION software [7].

In this paper, an analytical model is presented that describes the dynamics of an ion cloud under the action of a space charge during motion in an ion-mobility spectrometer from an ion source to a collector. Expressions are obtained to evaluate the role of the space charge in increasing ion losses and decreasing the resolution of the device.

MODEL OF THE ION CLOUD MOTION UNDER THE ACTION OF A SPACE CHARGE

Let us build a model describing the dynamics of an ion cloud under the influence of its own space charge. Let us consider, for definiteness, a uniform distribution of charged particles inside a long cylinder.

The electric field strength of a charged disk along the ξ axis, perpendicular to its plane, changes according to

$$E(\xi) = \frac{\sigma}{2 \cdot \varepsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{R^2}{\xi^2}}} \right), \quad (1)$$

where R is the radius of the disk, σ is the surface charge density, ε_0 is the permittivity. The surface charge density is expressed through the bulk density $\sigma = \rho d\xi$. To determine the electric field strength of a charged cylinder with length L , we integrate expression (1) over x with respect to a point located on its axis at a distance x from the end.

As a result, we get the following expression:

$$E(x) = \frac{\rho}{2 \cdot \varepsilon_0} \left(L - \sqrt{(x+L)^2 + R^2} + \sqrt{x^2 + R^2} \right). \quad (2)$$

The electric field strength outside a charged long cylinder is known to have the form:

$$E(r) = \frac{\rho R^2}{2 \cdot \varepsilon_0 r}, \quad (3)$$

where r is the radius ($r > R$), the distance from the axis to the observation point.

Let us now consider the distribution of N ions in a cylinder with an initial length L_0 and a radius R_0 . We assume a uniform distribution of ions in the volume. Accordingly, the concentration of ions in the considered cylindrical volume will be $N_{V_0} = \frac{N}{\pi R_0^2 L_0}$, and

the bulk density can then be represented as $\rho = qN_{V_0} = \frac{qN}{\pi R_0^2 L_0}$. The movement of a charged particle in a gas under the action of an electric field is characterized by the coefficient of mobility. Ion scattering speed at the boundaries of the region is determined by the mobility coefficient K and the corresponding electric field strength, determined by the spatial distribution of ions $v = KE$. Assuming the cylinder is long enough to neglect the features of the dynamics of the ion cloud expansion at the junction of the axial and radial surfaces, we obtain that the initial radial velocity of the boundary corresponds

to $v_R = K \frac{qN_{V_0} R_0}{2\varepsilon_0}$, and the longitudinal velocity

is $v_L = K \frac{qN_{V_0}}{2\varepsilon_0} (L_0 + R_0 - \sqrt{L_0^2 + R_0^2})$. The change in

the ion concentration due to the expansion of a cylindrical cloud is determined as

$$N_V = \frac{N}{\pi(R_0 + v_R t)^2 (L_0 + 2v_L t)} = \frac{N}{\pi R^2 L}$$

insofar as $R = R_0 + v_R t$, $L = L_0 + 2v_L t$.

Respectively resizing the cloud over time is described by the system of differential equations

$$\begin{cases} \frac{dL}{dt} = K \frac{qN}{\pi\varepsilon_0} \frac{(L + R - \sqrt{L^2 + R^2})}{R^2 L} \approx K \frac{qN}{\pi\varepsilon_0} \frac{1}{RL}, \\ \text{if } (L > R); \end{cases} \quad (4a)$$

$$\frac{dR}{dt} = K \frac{qN}{2\pi\varepsilon_0} \frac{1}{RL}. \quad (4b)$$

Individual consideration of only radial (the length L_0 does not change) and longitudinal (the radius R_0 does not change) scatter gives the following solutions:

$$\begin{aligned} L(t) &= L_0 \sqrt{1 + \frac{2KqNt}{\pi\varepsilon_0 L_0^2 R_0}}, \\ R(t) &= R_0 \sqrt{1 + \frac{KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Let us substitute these solutions back into the corresponding equations of system (4). Now the change in the longitudinal dimensions of the cloud is taken into account for the radial expansion, and the radial dimensions — for the axial (longitudinal) one. Thus, we obtain a record of the system (4): two differential equations describing the radial and longitudinal expansion of an extended cylindrical ion cloud with the initial length L_0 and radius R_0 :

$$\frac{dL}{dt} = K \frac{qN}{2\pi\varepsilon_0} \frac{1}{LR_0 \sqrt{1 + \frac{KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}}}, \quad (6a)$$

$$\frac{dR}{dt} = K \frac{qN}{2\pi\varepsilon_0} \frac{1}{RL_0 \sqrt{1 + \frac{2KqNt}{\pi\varepsilon_0 R_0^2 L_0}}}. \quad (6b)$$

These equations are easy to integrate, their solutions are as follows:

$$L(t) = L_0 \sqrt{1 + \frac{4R_0}{L_0} \left(\sqrt{1 + \frac{KqNt}{\pi\epsilon_0 R_0^2 L_0}} - 1 \right)}, \quad (7)$$

$$R(t) = R_0 \sqrt{1 + \frac{L_0}{R_0} \left(\sqrt{1 + \frac{2KqNt}{\pi\epsilon_0 R_0 L_0^2}} - 1 \right)}. \quad (8)$$

Thus, equations (7) and (8) describe the change in the geometric dimensions of a cylindrical ion cloud over time due to their mutual Coulomb repulsion. It is seen that $L(t) \sim t^{1/4}$ and $R(t) \sim t^{1/4}$ for large times, and the geometric dimensions of the cloud practically do not change if a number of ions is small. As an example, consider an initial cylindrical ion cloud with a length $L_0 = 0.5$ cm and a radius $R_0 = 0.1$ cm, the number of singly charged ions in it $N = 10^7$, and the ion mobility coefficient $K = 1.5$ cm² / (V · s). Fig. 2 shows the time dependences of the length and radius of the ion cloud, according to (7) and (8), as well as the results of the numerical solution of system (4) using the FORTRAN software for solving the stiff system of differential equations RADAU5 [8] without alternate separation of movement into longitudinal and transverse components and without the simplifying assumption that the length of the cloud is substantially greater than its radius. It can be seen that the dependences are in good agreement with each other, thereby confirming the adequacy of the analytical model.

Fig. 2. Time dependences of the length L and radius R of the ion cloud according to expressions (7) and (8), as well as the results of the numerical solution of the system if $L_0 = 0.5$ cm, $R_0 = 0.1$ cm, $N = 10^7$, $K = 1.5$ cm² / (V s)

The change in charge density over time also occurs due to diffusion. In [2], conditions were considered under which the movement of ions in their own field begins to exceed the speed of motion due to diffusion, on this basis the critical value of the charge density, corresponding to the conditions under consideration, was found. The critical value of the current density for the characteristic operating conditions of ion-mobility spectrometers is estimated as 10^{-6} A / m². For our conditions given above, this means that the critical charge density is 10^6 cm⁻³. Thus, considering the ion density much higher than the critical one, we assume that the contribution of diffusion is small in comparison with the space charge.

INFLUENCE OF VOLUME CHARGE ON ION TRACT THROUGHPUT CAPACITY

Equations (7) and (8) allow estimating the change in the geometric dimensions of a cylindrical ion cloud

over time due to their mutual Coulomb repulsion. Consider the evolution of an ion cloud with length 0.5 cm, radius 0.1 cm, $K = 1.5$ cm² / (V · s). The cloud moves along the reaction zone directly from the source to the shutter, which forms a short ion pulse. Fig. 3 shows the time dependences of the radius R (Fig. 3, a) and longitudinal dimensions L (Fig. 3, б) of the ion cloud for various numbers of ions ($N = 10^7 - 10^{11}$) located in the initial cylindrical volume (0.016 cm³). The effect of the space charge begins to manifest itself already at ion densities exceeding 10^6 cm⁻³, which agrees with the results of [3]. Thus, at a density of $6.4 \cdot 10^6$ cm⁻³ ($N = 10^5$), in 1 ms of expansion, the radius of a cylindrical ion cloud increases by 1%, and at a density an order of magnitude higher — by almost 10%.

Fig. 3. Time dependences, according to (8) and (7), of the radius R (a) and the longitudinal dimensions L (б) of the ion cloud scattering under the action of the Coulomb repulsion of various numbers of ions ($10^7 - 10^{11}$) located in the initial cylindrical volume (0.016 cm³)

Based on the initial parameters of the ion beam, it is possible to estimate the loss of ions and the density of the ion current along the drift tube. That is, by setting the radius of the tube and the electric field strength of the drift, it is possible to determine the transverse dimensions of the beam and, accordingly, that length parameter of tube, starting from which the loss of ions are observed due to their mutual repulsion and removal outside the drift region. So, in the case of the already considered example, with a drift tube radius of 15 mm and a drift electric field strength of 500 V / cm, we obtain that, depending on the number of ions in the initial volume of 10^9 and 10^{10} , the loss of ions will begin, respectively, at distances of 2.25 and 22.5 cm from the initial one. Moreover, for larger values of K , losses will occur earlier.

FORMATION OF ION PULSE BY THE BRADBURY – NIELSEN SHUTTER WITH REGARD TO THE SPACE CHARGE

Let us consider the formation of an ion pulse using the Bradbury – Nielsen shutter [9, 10]. The Bradbury – Nielsen shutter is one of the important elements of ion mobility spectrometer. It is a sequence of parallel electrically conductive wires located in one plane, and the potential difference between adjacent wires can vary over time. The potential of one sequence of wires (through one) is equal to the potential of the drift field in the plane of the shutter location, and the potential of the other sequence of wires is lower, corresponding to the closed state of the shutter, since the ions are lost

precisely on these wires. When the potentials of the wires are equalized, the shutter opens, and the resulting ion pulse enters the drift area and moves further to the collector.

Let us assume that the ion velocity in an external field noticeably exceeds the speed of motion caused by the intrinsic field of the ion beam. Then the time spent by the ions during the drift in the ionization region from the source to the gate is determined as

$$t_i = \frac{\Lambda_i}{KE_i}, \quad (9)$$

where Λ_i is the distance from the ion source to the shutter. The radius of the ion cloud in the shutter plane is determined by the transverse broadening during the movement of the ion beam in the ionization region, according to (8), in this case t must be replaced by t_i , we denote it R_g :

$$R_g = R_0 \sqrt{1 + \frac{L_0}{R_0} \left(\sqrt{1 + \frac{2qN\Lambda_i}{\pi\epsilon_0 R_0 L_0^2 E_i}} - 1 \right)}. \quad (10)$$

When the Bradbury – Nielsen shutter is opened, the potentials of adjacent wires are equalized for a time interval t_g , and the ions pass into the drift region. Passing through an open shutter, some of the ions get lost in collisions with wires. Formally, these losses can be estimated through the ratio of the involved transverse area of all wires to the cross-sectional area of the arriving ion beam. As a result at the entrance to the drift region, the ion cloud has a spatial structure corresponding to the "shadows" of the wires. We neglect this for simplicity and we assume that the passed ions form a cylindrical ion cloud with radius R_g and length $t_g KE_d$ (E_d is the electric field strength in the drift region), since after the time interval t_g the potentials of one of the sequences of shutter wires return to their initial state and the shutter closes: further, the ions that have not passed into the drift region get lost on the low-potential wires. It should be noted that since different groups of ions have different values of the mobility coefficient, the longitudinal sizes of the ion clouds will be different too. In this case, the initial radii of the ion clouds R_g do not depend on the values of the mobility coefficient.

ION BEAM DRIFT DYNAMICS AND RESOLUTION OF ION-MOBILITY SPECTROMETER

To describe the dynamics of an ion cloud in the drift region, we use the system of equations (4). In this case, the initial length of the cylindrical ion cloud is $L_{d0} = t_g KE_d$, and the initial radius is R_g . In expressions (7), (8) N means the number of ions in the cloud. It's obvious that assuming a uniform distribution of ions

within the volume and the fact that the length of the transmitted cloud does not exceed the length of the initial one, the number of ions passing through the open shutter into the drift region is equal to

$N_d = N \frac{t_g KE_i}{L(t_i)}$, where $L(t_i)$ is the longitudinal size of the ion cloud (7) at the time of its approach to shutter (9) for $E_i \approx E_d$. Since the length of the ion pulse formed by the shutter turns out to be less than its transverse dimensions ($L_{d0} = t_g KE_d < R_g$), the equation (4a) takes the following form:

$$\frac{dL}{dt} = K \frac{qN}{\pi\epsilon_0} \frac{(L + R - \sqrt{L^2 + R^2})}{R^2 L} \approx K \frac{qN}{\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^2}, \quad (11)$$

if $(L < R)$.

Repeating the procedure for this case, we find that changes in the length and radius of the ion cloud in the drift region are described by the following expressions, respectively:

$$L_d(t) = L_{d0} \left(1 + \ln \left(1 + \frac{KqN_d t}{\pi\epsilon_0 R_g^2 L_{d0}} \right) \right), \quad (12)$$

$$R_d(t) = R_g \sqrt{1 + \ln \left(1 + \frac{KqN_d t}{\pi\epsilon_0 R_g^2 L_{d0}} \right)}. \quad (13)$$

Fig. 4. shows, according to (12) and (13), the time dependences of the radius R (Fig. 4, a) and longitudinal dimensions L (Fig. 4, б) of the ion pulse formed by the shutter, taking into account the Coulomb repulsion for various initial numbers of ions (10^5 – 10^{11}), located in the initial cylindrical volume (0.016 cm^3 — a cylinder 0.5 cm long, 0.1 cm radius) in the region of ion formation. The ion mobility coefficient is taken to be $K = 1.5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, the length of the ion formation region $L_i = 3 \text{ cm}$, field strengths $E_i = E_d = 500 \text{ V / cm}$, and the shutter opening duration $t_g = 100 \text{ } \mu\text{s}$. It can be seen that the effect of the space charge begins to manifest itself noticeably from $N = 10^7$, the corresponding density of ions in the ion pulse formed by the shutter is $9.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

Also, for $N = 10^{10}$, Fig. 4 shows the dependences obtained by numerical solution of the original system of equations using the program for solving the rigid

Fig. 4. Time dependences, according to (13) and (12), of the radius R (a) and the longitudinal dimensions L (б) of the ion pulse formed by the shutter, taking into account the Coulomb repulsion for various initial numbers of ions ($N = 10^7$ – 10^{11}) located in the initial cylindrical volume (0.016 cm^3) in the region of ion formation. For $N = 10^{10}$, the curves of the numerical solution are shown, which practically coincide with the analytical ones

system of differential equations RADAU5 [8]. It can be seen that the curves practically coincide.

The width of the passed ion pulse depends on the value of the mobility coefficient of a particular ion. The higher the mobility coefficient, the wider the passed pulse, regardless of the charge density. In this case, taking into account the space charge leads to additional broadening, depending on the value of the mobility coefficient, according to (12). Fig. 5 shows the time dependences of the radius R (Fig. 5, a) and the longitudinal dimensions L (Fig. 5, б) of the ion pulse generated by the shutter, for various values of the mobility coefficient ($K = 1, 1.4, 1.8 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$) with regard to the Coulomb repulsion. The number of ions in the initial cylindrical volume (0.016 cm^3) in the ion-formation region is 10^8 . As before, the length of the ion-formation region is $L_i = 3 \text{ cm}$, the field strength is $E_i = E_d = 500 \text{ V / cm}$, and the shutter opening time is $t_g = 100 \text{ } \mu\text{s}$. Obviously, the larger the value of the mobility coefficient, the stronger the broadening of the ion pulse occurs. Moreover, the densities of ions in the transmitted pulses differ: $3.8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ($K = 1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$), $5.33 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ($K = 1.4 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$), $6.85 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ($K = 1.8 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$).

Fig. 5. Time dependences of the radius R (a) and longitudinal dimensions L (б) of the ion pulse formed by the shutter, taking into account the Coulomb repulsion for various values of the mobility coefficient $K = 1, 1.4, 1.8 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$. The number of ions in the initial cylindrical volume (0.016 cm^3) in the region of ion formation is 10^8

In the drift field, the ion pulse moves as a whole with a velocity KE_d . Accordingly, the position of the pulse at any time, taking into account the broadening due to space charge can be represented as follows. To determine the ion pulse boundaries, we plot half of the width, determined by (12), in both directions from the position of the center of the pulse with a longitudinal coordinate defined as $KE_d t$ (t is the time counted from the beginning of the pulse motion in the drift region). Thus, for various types of ions, differing in the mobility coefficient, it is possible to estimate their resolution with the given IMS parameters, taking into account the effect of the space charge. For example, Fig. 6 shows the dynamics of changes in the widths of ion pulses and their mutual disposition for various values of the mobility coefficients ($K_1 = 1.5$ and $K_2 = 1.57 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$) taking into account the effect of the space charge of ions inside the pulse ($N = 10^6$ and 10^{10}). We neglect the Coulomb interaction between the pulses. With an initial number of ions 10^6 (the density of ions in an ion pulse passed into the drift region — $1.35 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ for $K_1 = 1.5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ and $1.4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ for $K_2 = 1.57 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$) at a distance of 40 mm from the shutter, the width of the first pulse

is 0.14 ms, and of the second one is 0.145 ms. In this case, the centers of the pulses fall at the instants of time 5.1 and 5.32 ms, respectively, and the peaks are separated. With an initial number of ions of 10^{10} (the density of ions in the ion pulse passed into the drift region is $1.84 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ for $K_1 = 1.5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ and $1.92 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ for $K_2 = 1.57 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$) due to the action of the space charge, the ion pulses broaden and partially overlap. Fig. 6 shows that the overlap zone at a distance of 40 mm from the shutter is 0.25 ms and gradually decreases along with an increase in the drift distance traveled. In this case, the resolution, generally defined as $0.5 \cdot (K_2 + K_1) / (K_2 - K_1)$, is 22.

Fig. 6. Dynamics of changes in the width of ion pulses and their mutual disposition with various values of the mobility coefficients ($K_1 = 1.5$ and $K_2 = 1.57 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$) taking into account the effect of the space charge of ions inside the pulse (for $N = 10^6$ — bands (1), (2); for $N = 10^{10}$ — widened bands with mutual overlap)

CONCLUSION

The Coulomb interaction between ions that have passed into the drift region can significantly affect the resolution of the ion-drift spectrum. The paper presents an analytical model that describes the dynamics of an ion cloud taking into account the action of a space charge during motion in an ion-mobility spectrometer: starting from the region of ion formation, at the stage of formation of the ion pulse by the shutter to the further drift of the formed ion pulse towards the collector. The presented model lets to estimate the degree of influence of the space charge on possible losses of ions and the resolution of the ion-mobility spectrometer. The effect of the space charge becomes noticeable starting from the ion density of 10^6 cm^{-3} . Comparison of the results obtained using the analytical model with the results of the numerical solution of the original equations shows that they practically coincide.

REFERENCES

1. Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H.Jr. *Ion mobility spectrometry*. 3rd edn., CRC Press, Boca Raton, 2013, 428 p.
2. Spangler G.E. Space charge effects in ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.*, 1992, vol. 64, no. 11, ID 1312. DOI: 10.1021/ac00035a020
3. Levin M., Krisilov A., Zon B., Eiceman G. The effect of space charge in ion mobility spectrometry. *International journal for ion mobility spectrometry*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 73–77. DOI: 10.1007/s12127-014-0151-y
4. Tolmachev A.V., Clowers B.H., Belov M.E., Smith R.D. Coulombic effects in ion mobility spectrometry. *Anal.*

- Chem.*, 2009, vol. 81, no. 12, pp. 4778–4787. DOI: 10.1021/ac900329x
5. Kirk A.T., Kobelt T., Spehlbrink H., Zimmermann S. A simple analytical model for predicting the detectable ion current in ion mobility spectrometry using corona discharge ionization sources. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2018, vol. 29, no. 7, pp. 1425–1430. DOI: 10.1007/s13361-018-1970-6
 6. Mariano A.V., Su W., Guharay S.K. Effect of space charge on resolving power and ion loss in ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.*, 2009, vol. 81, no. 9, pp. 3385–3391. DOI: 10.1021/ac802652f
 7. Manura D., Dahl D.A. *SIMION 8.0 User's Manual*. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
 8. Chayrer E., Vanner G. *Reshenie obyknovennykh differentsial'nykh uravneniy. Zhestkie i differentsial'no-algebraicheskie zadachi* [Solution of ordinary differential equations. Rigid and differential-algebraic problems]. Moscow, Mir Publ., 1999, 685 p. (In Russ.).
 9. Kurnin I.V., Samokish V.A., Krasnov N.V. [Simulation of the operational mode of ion mobility spectrometer with Bradbury – Nielsen ion gate]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2010, vol. 20, no. 3, pp. 14–21. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/abst3.php#abst3> (In Russ.).
 10. Kurnin I.V., Krasnov N.V., Semenov S.Y., Smirnov V.N. Bradbury-Nielsen gate electrode potential switching modes optimizing the ion packet time width in an ion mobility spectrometer. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 79–85. DOI: 10.1007/s12127-014-0152-x

Contacts: Kurnin Igor' Vasil'evich,
igor.kurnin@gmail.com

Article received by the editorial office on 08.10.2021