

Шибков Сергей Викторович

**МОДЕЛЬ НЕЛИНЕЙНОГО ДРЕЙФА ИОНОВ
В СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИРАЩЕНИЯ
ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ**

01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Институте криптографии, связи и информатики
Академии ФСБ России

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
С. Д. Бенеславский

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
В. В. Зеленов

кандидат физико-математических наук,
И. Н. Грознов

Ведущая организация: Институт аналитического приборостроения РАН

Защита состоится «17» января 2007 г. в 12 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 002.112.01 при Институте энергетических проблем
химической физики РАН по адресу: 119334, Москва, В-334, Ленинский
проспект, д. 38, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической
физики РАН

Автореферат разослан « » _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.112.01,
кандидат химических наук

М. И. Николаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Впервые метод разделения ионов по виду зависимости их подвижности от напряженности электрического поля при атмосферном давлении был реализован Горшковым М.П. [1]. Экспериментальная установка представляла собой спектрометр приращения ионной подвижности с плоской дрейф-камерой, в котором источником ионизирующего излучения служил радиоактивный изотоп ^{63}Ni , а в качестве системы регистрации ионов использовался электрометрический усилитель. Дальнейшее развитие данный способ разделения ионов получил в работе [2], где впервые был предложен метод идентификации ионов третичных аминов, определение которых является сложной задачей из-за высокой реакционной и адсорбционной способности. Для ионизации использовался β -источник ^3H , а также молибденовый термоэмиттер для поверхностной ионизации. В работах [3] и [4] с помощью присоединенного масс-спектрометра был исследован состав газовой смеси на выходе дрейф-камеры спектрометра приращения ионной подвижности (СПИП-спектрометра), что позволило рассмотреть ионные процессы, сопровождающие процесс дрейфа ионов.

Для снижения относительного числа ионов, рекомбинирующих на обкладках плоской дрейф-камеры, были разработаны спектрометры с цилиндрической дрейф-камерой. Впервые прибор с такой конфигурацией электродов был создан Буряковым И.А., Крыловым Е.В., Солдатовым В.П. [5], а затем Карнаганом Б.Л. и Тарасовым А.С. [6]. В работе [7], а также независимо [8] было экспериментально исследовано явление фокусировки ионов, которое позволяло существенно снизить потери ионов на обкладках.

В дальнейшем на основе СПИП-спектрометров в России и за рубежом был создан ряд портативных приборов для обнаружения следовых количеств различных веществ: для экологического мониторинга [9], [10], для решения

поисковых задач [11], [12], для экспрессного и лабораторного медицинского анализа [13], [14].

В работах [15], [16] исследовались чувствительность, разрешающая способность СПИП-спектрометров, зависимость спектрометрических данных от расхода и температуры газа-носителя. Одновременно расширялся спектр веществ, которые обнаруживались спектрометрами приращенной ионной подвижности [17]. Появлялись тандемные устройства [18], [19], [20], [21], в составе которых СПИП-спектрометры использовались в качестве устройства концентрации пробы, ионного фильтра на входе масс-спектрометров различных типов, а также как детекторы на выходе скоростной хроматографической установки или источника ионизации в виде электроспрея. Исследовались различные источники ионов для СПИП-спектрометров: электроспрей [22], коронный разряд, поверхностная ионизация [23], лазерная ионизация [24], высокочастотный емкостной разряд [25].

Рассматривались такие физические явления, как захват ионов в дрейф-камере спектрометров приращенной ионной подвижности [26], влияние влажности на данные спектрометрии [27]. В работах [28] и [29] обсуждались способы уменьшения диффузионных потерь, проводился сравнительный анализ спектрометров с плоской и цилиндрической дрейф-камерой. Некоторые вопросы теории СПИП были рассмотрены в работах [30], [31], [32], [33], [34].

Несмотря на широкое использование спектрометров приращенной ионной подвижности, до настоящего времени отсутствует аналитическая модель динамики ионов в объеме дрейф-камеры, лежащая в основе функционирования этих приборов.

Цель работы

Целью работы явилось создание модели нелинейного дрейфа ионов в СПИП-спектрометрах, имеющих плоскую и цилиндрическую дрейф-камеры и

изучение с помощью данной модели принципа разделения ионов, используемого в спектрометрах указанного типа.

Научная новизна

1. В работе с помощью теории динамических систем, создана модель нелинейного дрейфа ионов в высокочастотных электрических полях при атмосферном давлении. В рамках модели для теоретического изучения структуры ионного шнура, формируемого в дрейф-камере СПИП-спектрометра, и вида ионного пика применен стробоскопический метод усреднения быстрых осцилляций.
2. Впервые в качестве метода решения обратной задачи восстановления переменной составляющей подвижности ионов с помощью экспериментальной зависимости компенсирующего напряжения от амплитуды разделяющего напряжения, была предложена процедура получения интегрального уравнения Вольтерра, содержащего переменную составляющую подвижности в качестве неизвестной функции.
3. Для описания ансамбля ионов в дрейф-камере СПИП-спектрометра применены такие понятия теории динамических систем как отображение Пуанкаре, фазовый портрет, предельный цикл, фазовое многообразие, аттрактор, положение равновесия, бифуркация рождения пары предельных циклов и связанная с ней перестройка фазового портрета динамической системы.

Научная и практическая значимость работы

1. В работе проведено теоретическое рассмотрение процесса разделения ионов в сильных пространственно однородных и неоднородных электрических полях при атмосферном давлении. Рассчитаны основные величины, наблюдаемые в экспериментальных установках,

использующих данный принцип разделения ионов – СПИП-спектрометрах с различной геометрией дрейф-камеры.

2. Результаты работы могут быть использованы при интерпретации данных, получаемых в экспериментах с существующими СПИП-спектрометрами, при разработке новых приборов данного типа или аналитических комплексов, использующих СПИП-спектрометры как элемент аналитического тракта. Предложенная процедура восстановления зависимости подвижности от напряженности электрического поля в плотных средах, может быть положена в основу нового метода измерения такой физической величины как подвижность ионов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Создана феноменологическая модель нелинейного дрейфа ионов в высокочастотных электрических полях при атмосферном давлении. Модель использует подходы и методы теории динамических систем. С помощью модели изучены структура ионного шнура, формируемого в дрейф-камере СПИП-спектрометра, рассчитана форма ионного пика на ионограмме.
2. Предложен метод решения обратной задачи восстановления переменной составляющей подвижности ионов из экспериментально получаемой зависимости компенсирующего напряжения от амплитуды разделяющего напряжения. Показано, что корректность данной задачи определяется характером зависимости разделяющего напряжения от времени.
3. На основе построенной модели показано, что режим фокусировки ионного шнура СПИП-спектрометров с неоднородными электрическими полями соответствует наличию устойчивого предельного цикла в фазовом пространстве динамической системы, описывающей ансамбль ионов. Рассмотрена работа спектрометров в режиме дефокусировки. Показано, что этому режиму соответствует наличие неустойчивого

предельного цикла в фазовом пространстве соответствующей динамической системы.

4. Показано, что в динамической системе, описывающей ансамбль ионов с немонотонной зависимостью подвижности от напряженности поля возможно возникновение бифуркации рождения пары предельных циклов. Рассчитана соответствующая форма ионного пика, которая имеет специфический вид и может быть легко обнаружена на эксперименте. Модель обобщена на случай больших значений переменной составляющей подвижности, характерных для легких ионов.
5. Получено удовлетворительное количественное согласие расчетных величин, предсказываемых построенной теорией, с соответствующими результатами экспериментальных исследований, опубликованных на настоящий момент.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на семинаре Секции Прикладных проблем при Президиуме РАН (Москва, 2002 г.), на XXIX Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2002 г.), на Межведомственных конференциях по проблемам технического обеспечения безопасности (Москва, 2002 г. и 2004 г.), на Международной конференции по масс-спектрометрии (IMSC-16, Эдинбург, 2003 г.), на Втором международном семинаре-школе «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (Звенигород, 2004 г.), на Всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», проводившейся Всероссийским масс-спектрометрическим обществом (Москва, 2005 г.).

Публикации

Основные результаты работы изложены в 4 публикациях, две из которых опубликованы в отечественном реферируемом журнале и две в международном реферируемом журнале. Список публикаций приведен в конце автореферата. Работа была выполнена в Институте криптографии, связи и информатики Академии ФСБ России.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, двух приложений и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 119 страниц, включая 61 рисунок. Список литературы содержит 48 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведен краткий обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных развитию СПИП. В результате анализа литературных источников обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована цель работы. Обсуждены научная новизна, научная и практическая значимость, приведены сведения об апробации работы, публикациях автора по теме исследования, объеме и структуре диссертации и дана краткая аннотация работы.

В разделе 1.1 первой главы формулируется модель динамики ионов в СПИП-спектрометрах с плоской дрейф-камерой.

Подвижность многих типов ионов в сильных электрических полях является функцией напряженности поля

$$k(E) = k_0(1 + \alpha(E)), \tag{1}$$

где k_0 – подвижность в слабых полях, $\alpha(E)$ – переменная составляющая подвижности. Разделение ионов в спектрометрах приращения ионной

подвижности происходит в соответствии с видом зависимости (1), которая определяет дрейфовую скорость ионов и является индивидуальной для каждого типа ионов.

Процесс разделения ионов в СПИП-спектрометре (Рис. 1) происходит, например [11], следующим образом: проба воздуха, содержащая примеси анализируемых веществ, попадает в камеру ионизации 1; под действием излучения β -источника 2, молекулы примеси ионизируются; в области газового

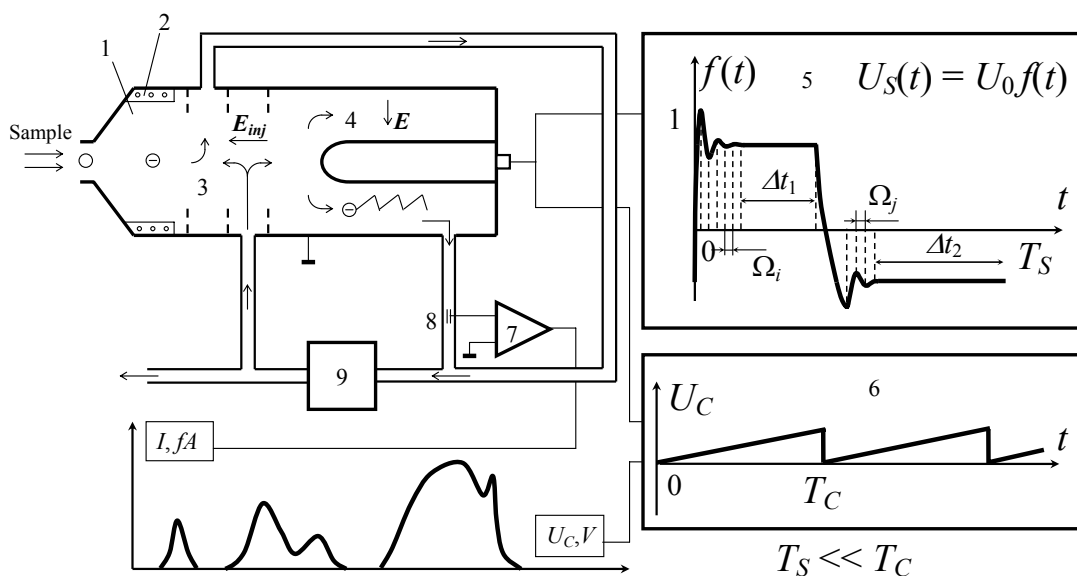


Рис. 1 Схема СПИП-спектрометра.

затвора и системы транспортировки 3, ионы, двигаясь под действием продольного электрического поля навстречу запирающему газовому потоку, попадают из ионизационной в дрейф-камеру 4; к коаксиальным цилиндрическим обкладкам дрейф-камеры, приложено большое по амплитуде высокочастотное разделяющее напряжение U_S и малое медленно меняющееся компенсирующее напряжение U_C , генерируемые источниками 5 и 6 соответственно; ионы осциллируют в радиальном и увлекаются газом-носителем в аксиальном направлении; ионы, для которых выполнено условие отбора, сформулированное ниже, достигают выхода дрейф-камеры и коллектора ионов 8; для каждого значения U_C , ток прошедших ионов регистрируется электрометром 7, на выходе которого возникает ионограмма

$I(U_C)$; газ-носитель внутреннего контура, разбавляющий малый входной поток, подвергается очистке с помощью фильтра 9.

Анализ условий дрейфа ионов в типичных СПИП-спектрометрах показывает, что исходными физическими положениями модели могут быть приняты следующие: 1) движение ионов в газовой среде происходит в сильном электрическом поле; 2) газ, содержащий ионы, может рассматриваться в пренебрежении эффектами сжимаемости, то есть в гидродинамическом приближении; 3) течение газа имеет ламинарный характер с однородным вдоль всей дрейф-камеры профилем скоростей; 4) рассматриваются ионные токи, при которых влиянием пространственного заряда на электрическое поле внутри дрейф-камеры и движение ионов можно пренебречь; 5) не учитывается тепловая диффузия ионов. В рамках этих предположений, описание поведения ансамбля ионов, даваемое уравнением конвекции-диффузии, посредством метода характеристик сводится к задаче движения отдельного иона в вязкой среде. Для решения этой задачи применяется стробоскопический метод усреднения быстрых осцилляций. С помощью построенной модели рассчитывается вид ионного пика на выходе спектрометра с плоской дрейф-камерой. В пренебрежении диффузией и влиянием объемного заряда пик имеет треугольную форму.

В разделе 1.2 сформулирована процедура восстановления зависимости подвижности ионов от напряженности поля с помощью экспериментальных данных, получаемых в СПИП-спектрометрах с плоской дрейф-камерой. Суть этой процедуры состоит в следующем.

При анализе газовой смеси, содержащей примесь определенного вещества, местоположение максимума ионного тока этого вещества U_C , зависит от амплитуды приложенного разделяющего напряжения U_S . Проведя измерения для набора значений U_S , получим набор ионограмм, аналогичный изображенному на Рис. 2(а). Используя один из алгоритмов интерполяции, строим график зависимости $U_C(U_S)$ (Рис. 2(б)), проходящий через

экспериментально полученные точки ($U_{S(i)}, U_{C(i)}$). Записав условие отбора ионов для плоской дрейф-камеры – радиальное смещение за период U_S равно нулю, – получим обобщенное уравнение, связывающее зависимость компенсирующего напряжения, соответствующего положению ионного пика, от амплитуды разделяющего напряжения $U_C(U_S)$ и $\alpha(E)$

$$\sum_{i=1}^N \alpha(E_i) E_i \Delta t_i + \sum_{j=1}^M \int_{\Omega_j} \alpha(E') E' \frac{d\varphi_j}{dE'} dE' = -T \frac{U_C(E)}{d}, \quad (2)$$

где (см. Рис. 1, зависимость $U_S(t)$) Δt_i – участки постоянства функции $f(t)$, определяющей временную зависимость разделяющего напряжения; E_i – значения напряженности на участках Δt_i , Ω_j – участки взаимно однозначного

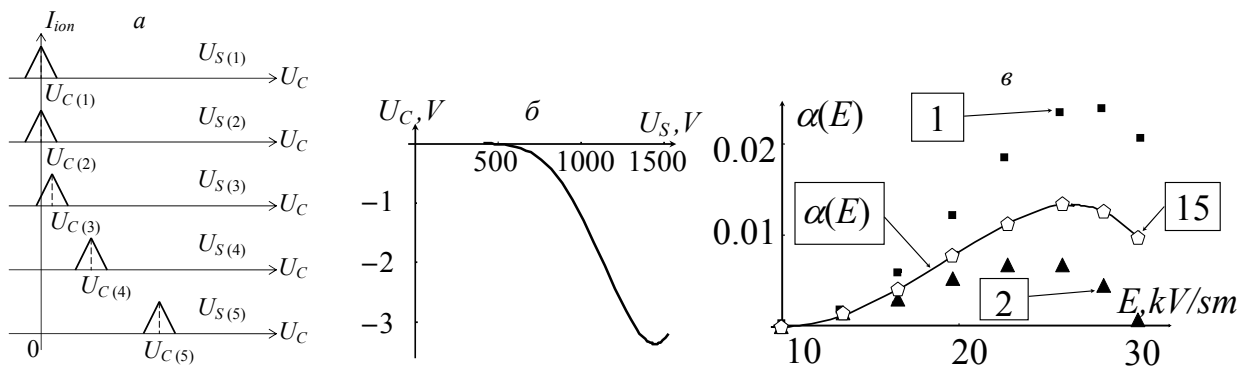


Рис. 2 Ионограммы, зависимость $U_C(U_S)$, аналитическая зависимость $\alpha(E)$ и последовательные итерации для уравнения Вольтерра (указан номер итерации).

соответствия переменных t и E' , на которых существуют обратные функции $t = \varphi_j(E')$. Решение $\alpha(E)$ уравнения (2) дает искомую переменную составляющую подвижности ионов.

В работе показано, что если функция $f(t)$ обладает участками постоянного значения, аналогичными Δt_1 и Δt_2 на Рис. 1, то уравнение (2) сводится к интегральному уравнению Вольтерра II рода. Напротив, широко используемая в спектрометрах зависимость $f(t)$ в виде суперпозиции двух косинусов, не принадлежит к вышеуказанному классу функций, в силу чего не существует

однозначной связи $U_C(U_S)$ и $\alpha(E)$ и, следовательно, данный вид разделяющего напряжения не может использоваться для восстановления зависимости подвижности от напряженности поля.

Далее в работе был проведен численный эксперимент по восстановлению зависимости подвижности от напряженности поля с помощью уравнения (2). Задавшись аналитическим видом $\alpha(E)$, изображенным сплошной кривой на Рис. 2(в), и временной зависимостью $f(t)$, относящейся к указанному выше типу функций, аналогичной изображенной на Рис. 1, но с отфильтрованными высокочастотными осцилляциями, с помощью выражений для ионного пика из раздела 1.1 Главы 1, получим серию пиков (Рис. 2(а)), затем график $U_C(U_S)$ (Рис. 2(б)). Используя $U_C(U_S)$ в правой части (2) и упомянутую выше временную зависимость $f(t)$ для нахождения $\varphi_j(E')$ в левой части, получим из (2) уравнение Вольтерра II рода, результаты решения которого методом последовательных приближений приведены на Рис. 2(в). Благодаря свойству сжимаемости интегрального оператора Вольтерра II рода, любое начальное приближение демонстрирует сходимость к искомой функции.

Большое внимание динамике ионов в спектрометрах с плоской дрейф-камерой уделено в работе по следующим причинам: 1) в отличие от пространственно неоднородных полей данный случай является интегрируемым и позволяет найти аналитическое выражение для ионного пика в случае произвольной зависимости $U_S(t)$ и полиномиальной зависимости подвижности от напряженности поля; 2) этот случай является асимптотическим для модели дрейфа ионов в пространственно неоднородных полях; 3) в данной геометрии оказывается возможным осуществить процедуру восстановления зависимости подвижности от напряженности поля, описанную в разделе 1.2.

Отметим, что зависимость подвижности от напряженности поля позволяет в рамках кинетической теории определить характеристики ион-ионного и ион-молекулярного взаимодействий, происходящих в процессе дрейфа ионов в плотной газовой среде. Таким образом, восстановление

зависимости подвижности от напряженности поля является важной общефизической и прикладной задачей.

Во второй главе формулируется модель динамики ионов в СПИП-спектрометрах с цилиндрической дрейф-камерой.

Как и в плоском случае, анализ условий дрейфа ионов позволяет сформулировать основные положения модели нелинейного дрейфа ионов в пространственно неоднородном поле цилиндрической дрейф-камеры. Исходя из этих положений, мы можем понизить порядок уравнения конвекции-диффузии и записать выражение для характеристики полученного уравнения в виде

$$\frac{dr}{dt} = k(E(r,t))E(r,t), \tag{3}$$

где r – радиальная координата иона, $k(E)$ определено согласно (1), $E(r,t)$ – радиальная компонента вектора напряженности электрического поля в дрейф-камере. Уравнение (3) описывает движение отдельного иона в вязкой среде. Это нелинейное дифференциальное уравнение является неавтономной динамической системой, для интегрирования которой не существует общих методов. Ионы, находясь в дрейф-камере, под действием разделяющего поля совершают несколько тысяч осцилляций. Поэтому, несмотря на малость нелинейной составляющей подвижности $\alpha(E)$, интегрирование уравнения (3) приводит к относительной погрешности, сравнимой с единицей. Эта проблема является разновидностью известной в физике задачи учета влияния малых возмущений на больших временах, которая, по высказыванию А. Пуанкаре, является основной задачей динамики. Для устранения этой трудности в диссертации анализ системы (3), был проведен с помощью стробоскопического метода усреднения быстрых осцилляций.

Стробоскопический метод усреднения – это один из методов разделения быстроосциллирующего движения на быструю и медленную компоненту.

Исходная динамическая система (3) обладает цилиндрическим фазовым многообразием (см. Рис. 3), где угол $\varphi = (2\pi t/T)\text{mod}(2\pi)$ – фаза разделяющего напряжения, а координата x – положение частицы в зазоре дрейф-камеры.

Стробоскопический метод позволяет факторизовать фазовое пространство по угловой переменной и свести задачу к анализу автономной динамической системы с одной степенью свободы.

Центральным понятием стробоскопического метода усреднения и основной характеристикой динамической системы является функция смещения ионов $F(x_0, U_{C0}) = x(x_0, U_{C0}) - x_0$ за период разделяющего напряжения T , которая

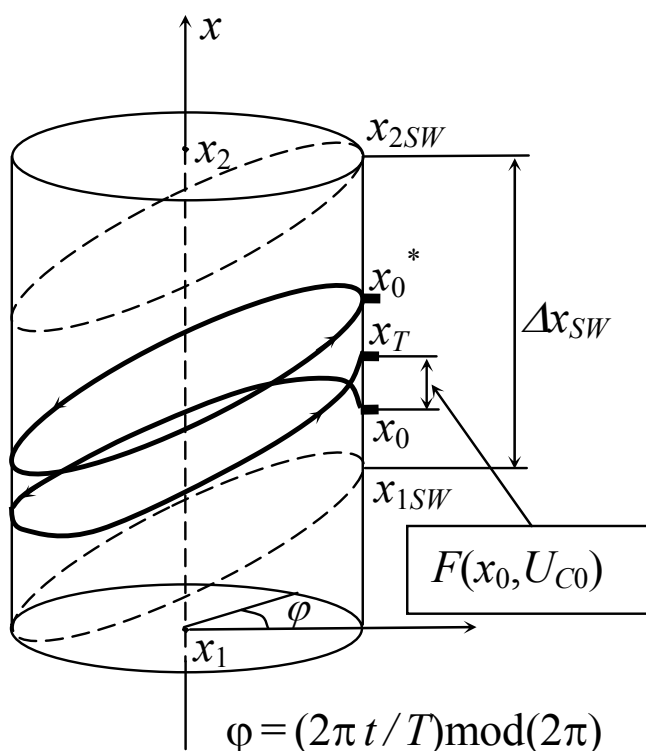


Рис. 3 Цилиндрическое фазовое многообразие

определяется с помощью интегрирования уравнения (3) на отрезке $[0; T]$ (здесь использованы безразмерные величины: начальная координата частицы x_0 и известная из теории динамических систем функция последования или отображение Пуанкаре $x(x_0, U_{C0})$, значение которого определяет координату в конце периода как функцию начальной координаты). Вид функции смещения при некотором значении U_{C0} изображен на Рис. 4(e).

Интегрирование на отрезке $[0; T]$, например численное, может быть проведено с гораздо более высокой точностью, чем в течение всего времени пребывания ионов в дрейф-камере. Приведенное выше определение функции смещения может быть использовано в качестве разностной аппроксимации дифференциального уравнения

$$\frac{dy}{d\xi} = F(y, U_{C0}),$$

(4)

которое называется уравнением в медленном времени. Исследование уравнения (4) принципиально проще, чем уравнения (3), так как (4) является автономной динамической системой с одной степенью свободы, теория которых хорошо развита. Интегрирование (4) дает усредненные траектории $y(\xi)$, которые являются плавными функциями, изображенными на Рис. 4(з). Введем основные понятия модели нелинейного дрейфа ионов.

Ионы, движущиеся через зазор дрейф-камеры, образуют **ионный шнур**. Ионный шнур – это область, содержащая в пренебрежении тепловой диффузией все ионы, находящиеся в данный момент в дрейф-камере, которая ограничена двумя коаксиальными аксиально-симметричными поверхностями, ось симметрии которых совпадает с осью дрейф-камеры. Внешняя и

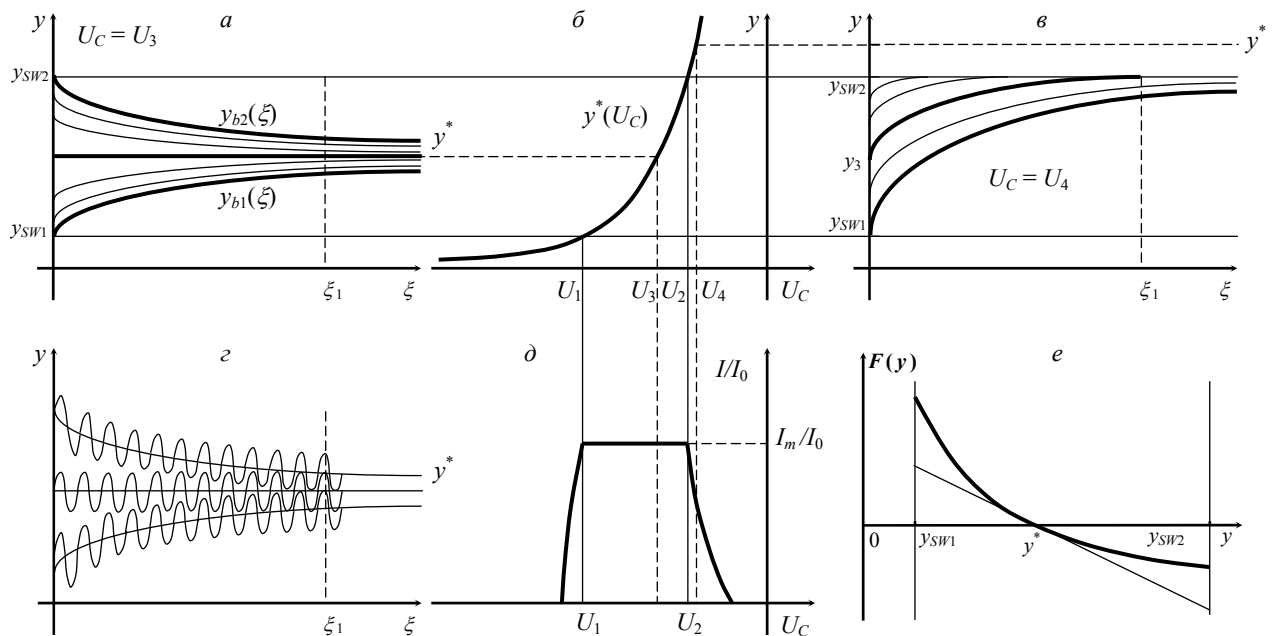


Рис. 4 Построение ионного пика, функция смещения, усреднение.

внутренняя поверхности шнура осциллируют с частотой разделяющего напряжения, причем внутренняя – с большей амплитудой, так как ионы, составляющие внутреннюю границу шнура, движутся в более сильном поле.

Часть дрейф-камеры у входа называется **областью формирования ионного шнура**. Здесь существенная часть ионов гибнет на обкладках в течение первого полупериода разделяющего поля. В остальной части дрейф-камеры толщина шнура медленно меняется вследствие явлений фокусировки или дефокусировки: в случае фокусировки ионный шнур уменьшает свою толщину в направлении выходного сечения дрейф-камеры, в случае дефокусировки ионные траектории удаляются от неустойчивого положения равновесия, ионный шнур занимает весь объем дрейф-камеры, причем плотность ионов уменьшается в направлении выхода.

Траектории ионов в приближении постоянной подвижности k_0 , то есть в случае $\alpha(E) = 0$, будут периодическими при $U_C = 0$. Назовем множество траекторий $x(t)$, по которым ионы могут двигаться, не сталкиваясь с обкладками дрейф-камеры, **областью выживания**. Она ограничена, очевидно, двумя периодическими траекториями $x_{SD1}(t)$ и $x_{SD2}(t)$, касающимися внутренней и внешней обкладки дрейф-камеры. Подчеркнем, что область выживания есть область в фазовом пространстве соответствующей динамической системы (см. Рис. 3). Назовем **окном выживания** отрезок радиальных координат $[x_{SW1}, x_{SW2}]$, заключенный между двумя траекториями, ограничивающими область выживания, в начале каждого периода разделяющего поля ($\varphi = 0$).

Сформулируем **условие отбора** для дрейф-камер с неоднородным разделяющим полем: необходимым условием прохождения ионов данного сорта через дрейф-камеру является наличие корня описывающей их функции смещения в окне выживания.

Если y^* – корень функции F , то есть $F(y^*, U_{C0}) = 0$, то, $y(\xi) = y^* = \text{const}$ является решением уравнения (4), называемым **положением равновесия**. Система (3) при этом имеет периодическое решение $x^*(t) = x^*(t+T)$, называемое **предельным циклом**.

Введем параметр $\eta(U_{C0}) = \partial F(y^*, U_{C0}) / \partial y$, который назовем **интенсивностью фокусировки**, знак которой определяет устойчивость положения равновесия, а величина характеризует поведение траекторий в окрестности предельного цикла (прямая на Рис. 4(е)).

Назовем **траекторией предельного цикла в пространстве параметров динамической системы** зависимость координаты положения равновесия усредненной системы от компенсирующего напряжения $y^*(U_{C0})$ (Рис. 4(б)), которая определяется как неявная функция уравнением $F(y^*(U_{C0}), U_{C0}) = 0$.

Рассмотрим процедуру построения ионного пика на конкретном примере. Примем зависимость от времени разделяющего напряжения кусочно-постоянной $U_S(\tau) = U_0 f(\tau)$, где функция $f(\tau) = \{1, 0 \leq \tau < \tau_1; -\tau_1/(1-\tau_1), \tau_1 \leq \tau < 1\}$, $\tau = t/T$ – безразмерное время, τ_1 – момент переключения полярности напряжения. Зависимость подвижности от величины напряженности электрического поля предположим полиномиальной простейшего вида $k(E) = k_0(1 + \beta(E/E_1)^2)$, β – малый безразмерный коэффициент, характеризующий относительную величину отклонения подвижности от постоянного значения k_0 в пределе слабого поля, E_1 – величина напряженности поля, при которой подвижность существенно отличается от k_0 . Функция смещения, как показано в работе автора [2], имеет вид

$$F(y, U_{C0}) = cU_{C0} + \beta_1 \theta \ln \left(1 + \frac{c\tau_1}{y} \right) \quad (5)$$

где $\beta_1 = \beta(E_0/E_1)^2$, $E_0 = U_0 / (r_2 \ln(r_2/r_1))$, $c = 2k_0 E_0 T / r_2$ и $U_{C0} = U_C / U_0$, $\theta = (1 - 2\tau_1) / (1 - \tau_1)^2$, r_1, r_2 – радиус внутренней и внешней обкладки дрейф-камеры, $y = (r/r_2)^2$ – безразмерная координата иона. Используем функцию смещения (5) в уравнении (4). Линеаризуя уравнение (4) в окрестности положения равновесия $y^*(U_{C0})$, а затем интегрируя полученное линейное уравнение, получим траектории усредненной системы

$$y(y_0, \xi) = y_0 e^{\eta(U_{c0})\xi} + y^*(U_{c0}) (1 - e^{\eta(U_{c0})\xi}), \quad (6)$$

где использованы выражения для траектории предельного цикла в пространстве параметров динамической системы и интенсивность фокусировки

$$y^*(U_{c0}) = \frac{c\tau_1}{\text{Exp}\left(-\frac{cU_{c0}}{\beta_1\theta}\right) - 1}, \quad \eta(U_{c0}) = -\frac{4\beta_1\theta}{c\tau_1} sh^2\left[\frac{cU_{c0}}{2\beta_1\theta}\right]. \quad (7)$$

Интегральные кривые (6) линеаризованного уравнения (4) с правой частью (5) в случае устойчивого положения равновесия ($\eta(U_{c0}) < 0$) изображены на Рис. 4(a) и (б).

На Рис. 4(a) положение равновесия $y^*(U_3)$ находится внутри окна выживания. Траектории стремятся к y^* и все частицы, попавшие в окно выживания, дают вклад в ионный ток на выходе. Как видно из (6) и Рис. 4(a) ширина L ионного шнура ограниченного жирными линиями экспоненциально убывает: $L(\xi) = L_0 \exp\{\eta(U_{c0})\xi\}$, где L_0 – ширина ионного шнура на входе дрейф-камеры и $\eta(U_{c0}) < 0$. Спектрометр работает при этом в режиме фокусировки. Очевидно, что при любом значении компенсирующего напряжения U_{c0} из интервала $[U_1; U_2]$ ток на выходе спектрометра остается постоянным (Рис. 4(д)), так как все частицы, попавшие в окно выживания на входе дрейф-камеры, достигают выхода. Таким образом, режим фокусировки характеризуется наличием платообразного участка ионного пика.

На Рис. 4(б) положение равновесия $y^*(U_4)$ находится вне окна выживания. Траектории по-прежнему стремятся к y^* , но часть частиц достигают границы окна выживания и погибают на обкладке дрейф-камеры в результате рекомбинации. В результате при удалении положения равновесия от окна выживания все большая доля частиц не достигает выхода дрейф-камеры. Величина ионного тока убывает по сравнению со значением, соответствующим

нахождению предельного цикла в окне выживания. При данном значении компенсирующего напряжения значение тока лежит на склоне ионного пика (Рис. 4(д)).

Аналогичным образом может быть получен вид пика в случае положительной интенсивности фокусировки ($\eta(U_{C0}) > 0$), то есть режима дефокусировки. При этом из (6) видно, что траектории ионов экспоненциально удаляются от неустойчивого положения равновесия. Вследствие этого ток на выходе спектрометра уменьшается с увеличением времени нахождения ионов в дрейф-камере.

Заметим, что поведение ионных пиков при увеличении времени пребывания ионов в дрейф-камере (уменьшении расхода газа-носителя) в режиме фокусировки и дефокусировки качественно различается. Ионный пик в режиме фокусировки (соответствующий устойчивому предельному циклу) при уменьшении расхода всегда будет иметь плато, а склоны пика будут укручаться. В режиме дефокусировки ионный пик будет уменьшаться по величине вплоть до исчезновения, сохраняя свою форму.

Интересно отметить, что, например, в случае $0 < \tau_1 < 0.5$ для отрицательных ионов ($c < 0$) явление фокусировки (устойчивый предельный цикл) наблюдается только при сублинейном ($\beta_1 < 0$) характере подвижности, пик на ионограмме при этом находится в области положительных компенсирующих напряжений ($U_{C0} > 0$).

Как видно из (7), в случае $c < 0$, $0 < \tau_1 < 0.5$, $\beta_1 < 0$ при $U_{C0} \rightarrow \infty$ $x_0^* \rightarrow -c\tau_1$ и $\eta(U_{C0}) < 0$, таким образом при $-c\tau_1 \in [x_1, x_2]$ будет происходить «зависание» устойчивого предельного цикла в окне выживания. При этом на эксперименте должно наблюдаться практически равномерное засвечивание всего дрейф-спектра.

При $-c\tau_1 > x_2$ траектория предельного цикла не попадает в окно выживания ни при каком значении U_{C0} , то есть ионы данного типа не могут быть зарегистрированы дрейф-камерой с соответствующими параметрами.

В разделе 3.1. третьей главы проводится исследование динамической системы, описывающей поведения ансамбля ионов, обладающих немонотонной зависимостью подвижности от напряженности поля. В этом случае функция смещения $F(y, U_{C0})$ может обладать немонотонной зависимостью от начальной координаты y (см. Рис. 5(a)).

Рассмотрим функцию смещения $F(y, U_{C0})$ как функцию одной переменной $F(y)$, зависящую от U_{C0} как от параметра. Уменьшая значение параметра U_{C0} мы наблюдаем, к примеру, следующие характерные случаи: $U_{C0} > U_b$ – положения равновесия отсутствуют, вид функции смещения $F(y)$ представлен на Рис. 5(a), кривая 2; $U_{C0} < U_b$ – существует два корня функции смещения $F(y)$ (Рис. 5(a), кривая 1), соответствующие неустойчивому y_1^* и устойчивому y_2^* положению равновесия динамической системы. При прохождении компенсирующего напряжения U_{C0} значения U_b происходит явление называемое бифуркацией рождения пары предельных циклов. Траектория предельного цикла в пространстве параметров $y^*(U_{C0})$ в отличие от случая монотонной зависимости $k(E)$ (соответствующая траектория изображена пунктирной линией на Рис. 5(в)) становится двузначной функцией (сплошная кривая на Рис. 5(в)). Такая функция смещения может быть аппроксимирована в окрестности максимума (точка b) параболой (линия, изображенная точками на Рис. 5(в)), что приводит к уравнению (4) следующего вида

$$\frac{dy}{d\xi} = c(U - U_1) + a(y - y_{sw1})(y - y_{sw2})$$

(8)

где $a = (1/2)(\partial^2 F(y_0, U_{C0})/\partial y^2)$, $y_0 = (y_{sw1} + y_{sw2})/2$, c определено аналогично выражению (5). Интегральные кривые уравнения (8) изображены для случая 1 на Рис. 5(б), а для случая 2 на Рис. 5(г). Одновременное существование двух

предельных циклов (случай 1) приводит к фокусировке ионных траекторий в окрестности устойчивого и дефокусировке в окрестности неустойчивого предельного цикла. В отсутствие предельных циклов (случай 2) все траектории имеют смещение одного знака. Качественная перестройка интегральных кривых динамической системы, происходящая при прохождении U_C через значение U_b , является следствием бифуркации рождения пары предельных циклов. Траектории частиц, достигающих выхода дрейф-камеры и дающих вклад в ионный ток, ограничены жирными линиями на Рис. 5(б,г).

Далее, действуя аналогично Главе 2, легко получить зависимость ионного тока $I(U_{C0})$ при наличии бифуркации рождения пары предельных циклов.

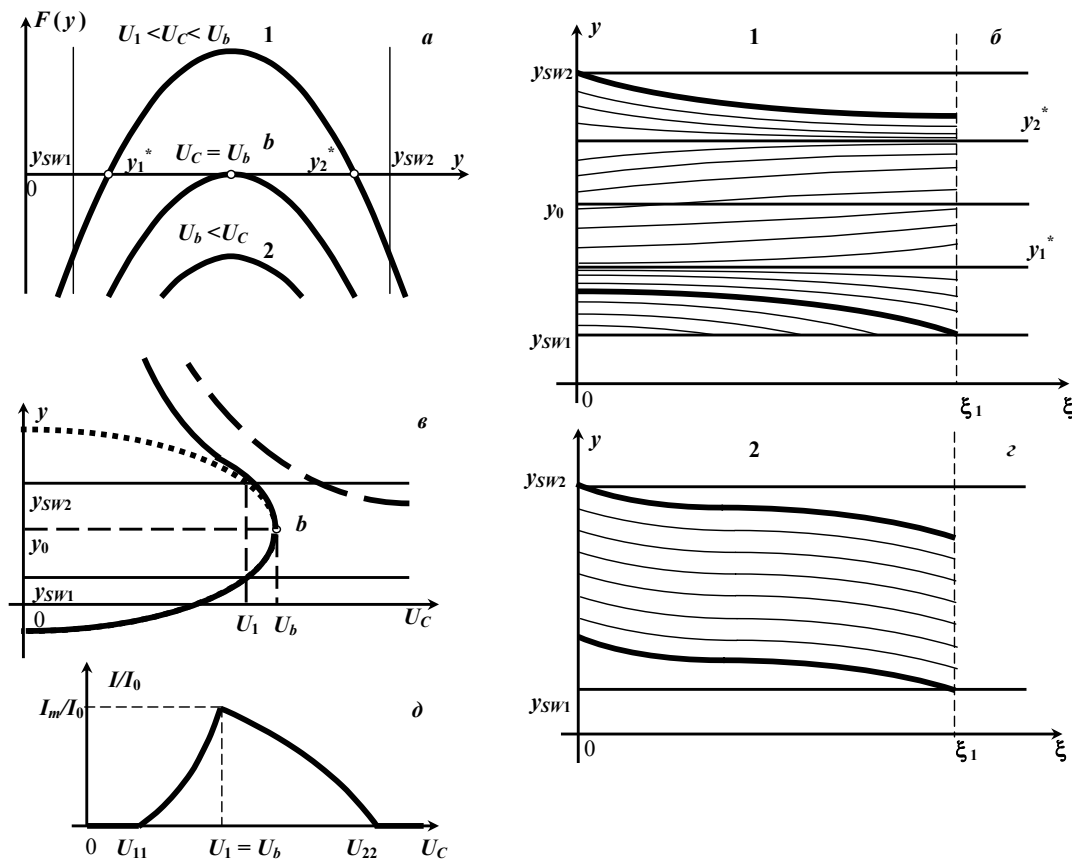
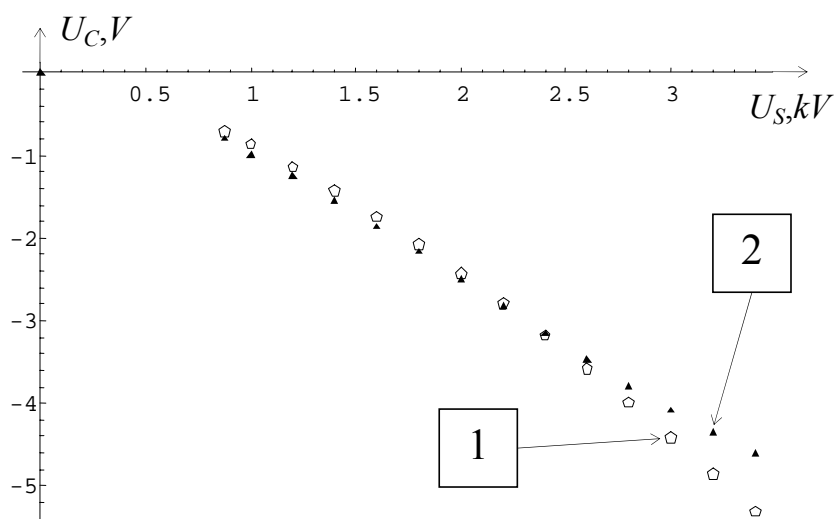


Рис. 5 Функции смещения, траектории и ионный пик при осуществлении бифуркации рождения пары предельных циклов.

Полученная ионограмма изображена на Рис. 5(д), имеет специфический вид и легко может быть идентифицирована на эксперименте.

В разделе 3.2. модель нелинейного дрейфа ионов, построенная в Главе 2, обобщена на случай больших значений переменной составляющей зависимости подвижности от напряженности поля, которыми характеризуются ионы легких веществ. С помощью теории возмущений получено выражение для функции смещения, в виде ряда по малому параметру $(1/\alpha)$, которое является противоположным предельным случаем по отношению к случаю малых α , рассмотренному в Главе 2. Построен ионный пик, имеющий вид, сходный с изображенным на Рис. 4(д).

В разделе 3.3. Главы 3 проведено сравнение выводов теории



спектрометрии
приращения ионной
подвижности с
результатами
экспериментальных
исследований,
опубликованных на
данный момент.
Ионограммы,
получаемые в
экспериментах со

Рис. 6 Пики бензола. 1 – расчет, 2 – эксперимент.

спектрометрами с плоской дрейф-камерой [27], демонстрируют хорошее совпадение с теоретически рассчитанной. Полное количественное сравнение может быть проведено только при наличии более подробных сведений об экспериментальных установках и точных данных о зависимости подвижности ионов от напряженности поля.

Для сравнения вида ионограмм, получаемых в экспериментах со спектрометрами с цилиндрической дрейф-камерой, использовались данные И.А. Бурякова. Результаты сравнения демонстрируют хорошее совпадение с теоретически рассчитанной зависимостью ионного тока от компенсирующего

напряжения. В частности, пики бензола обладают платообразной вершиной, что свидетельствует о наличии режима фокусировки. При увеличении амплитуды разделяющего напряжения ширина ионных пиков растет в согласии с предсказаниями модели. Наконец, местоположение пика как функция амплитуды разделяющего напряжения $U_c(U_s)$, приведено на Рис. 6: незаштрихованные пятиугольники – данные расчета, заштрихованные треугольники – экспериментальные значения. Как видно из рисунка, рассматриваемая зависимость также свидетельствует о хорошем согласии выводов построенной модели с экспериментальными данными.

В заключении рассматриваются пути дальнейшего использования построенной теории СПИП и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первом приложении получены интегральные уравнения, возникающие при восстановлении зависимости подвижности от напряженности поля с помощью спектрометров, использующих временную зависимость разделяющего напряжения в виде асимметричного меандра с экспоненциальными фронтами и в виде суперпозиции двух косинусов.

Во втором приложении рассматриваются явные и неявные численные схемы решения интегральных уравнений Вольтерра первого и второго рода.

Публикации.

[1] Елистратов А.А., Шибков С.В. *Анализ метода спектрометрии нелинейного дрейфа ионов для газодетекторов с плоской геометрией разделяющей камеры*. Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 2. С. 88-94.

[2] Елистратов А.А., Шибков С.В. *Модель метода спектрометрии нелинейного дрейфа ионов для газоанализаторов с цилиндрической геометрией дрейф-камеры*. Письма в ЖТФ. 2004, Т. 30. № 5. С. 23-29.

[3] A.A. Elistratov, S.V. Shibkov, E.N. Nikolaev *Determination of the non-constant component of the ion mobility using the spectrometer of ion mobility increment*. European Journal of Mass Spectrometry. Volume 12, Issue 3 (2006), p.143-151.

[4] A.A. Elistratov, S.V. Shibkov, E.N. Nikolaev *Analysis of non-linear ion drift in spectrometers of ion mobility increment with cylindrical drift chamber*. European Journal of Mass Spectrometry. Volume 12, Issue 3 (2006), p.153-160.

Цитируемая литература.

- 1 Горшков М.П. А. с. 966583 СССР // Б.И. 1982. № 38. (М.Р. Gorshkov. Patent of USSR, # 966583 (1982).)
- 2 Буряков И.А., Крылов Е.В., Макась А.Л., Назаров Э.Г., Первухин В.В., Расулев У.Х. *Разделение ионов по подвижности в сильных переменных электрических полях*. Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 12. С. 60-65.
- 3 Буряков И.А., Крылов Е.В., Макась А.Л., Назаров Э.Г., Первухин В.В., Расулев У.Х. *Дрейф-спектрометр для контроля следовых количеств аминов в атмосфере воздуха*. ЖАХ. 1993. Т. 48. № 1. С. 156-165.
- 4 I.A. Buryakov, E.V. Krylov, E.G. Nazarov, U.K. Rasulev. *A New Method of Separation of Multi-Atomic Ions by Mobility at Atmospheric Pressure Using a High-Frequency Amplitude-Asymmetric Strong Electric Field*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 128 (1993) 143-148.
- 5 И.А. Буряков, Е.В. Крылов, В.П. Солдатов. Патент РФ № 1485808, МКИ G 01 N 27/62. *Способ анализа микропримесей веществ в газах / Заяв. 30.03.87. Оpub.08.02.89.*
- 6 B.L. Carnahan, A.S. Tarassov. US Patent #5420424, 1995 (Ion Mobility Spectrometer).
- 7 R. Guevremont, R.W. Purves. *Atmospheric Pressure Ion Focusing in a High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer*. Rev. Sci. Instrum. 70 (1999) 1370-1383.
- 8 A. Kudryavtsev, A. Makas. *Ion Focusing in a Ion Mobility Increment Spectrometer (IMIS) with Non-Uniform Electric Fields: Fundamental Considerations*. International Journal of Ion Mobility Spectrometry. 4(2) (2001) 117-120.
- 9 G.A. Eiceman, A. Tarassov, P.A. Funk, S.E. Hughs, E.G.Nazarov, R.A. Miller. *Discrimination of Combustion Fuel Sources Using Gas Chromatography- Planar Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry*. J. Sep. Sci. 26 (2003) 585-593.
- 10 W. Gabryelski, F. Wu and K.L. Froese. *Comparison of High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry with GC Methods in Analysis of Haloacetic Acids in Drinking Water*. Anal. Chem. 75 (2003) 2478-2486.
- 11 Буряков И.А., Коломиец Ю.Н., Луппу В.Б. *Обнаружение паров взрывчатых веществ в воздухе с помощью спектрометра нелинейности дрейфа ионов*. ЖАХ. 2001. Т. 56. № 4. С. 381-385.
- 12 I.A. Buryakov. *Express Analysis of Explosives, Chemical Warfare Agents and Drugs with Multicapillary Column Gas Chromatography and Ion Mobility Increment Spectrometry*. J. Chromatogr. B, 800 (2004) 75-82.
- 13 R.W. Purves, D.A. Barnett, R. Guevremont. *Separation of Protein Conformers Using Electrospray-High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry*. Int. Jour. of Mass Spectrom. 197 (2000) 163-177.
- 14 R. Guevremont, D.A. Barnett, R.W. Purves, J. Vandermeij. *Analysis of a Tryptic Digest of Pig Hemoglobin Using ESI-FAIMS-MS*. Anal. Chem. 72 (2000) 4577-4584.
- 15 I.A. Buryakov. *Ion Current Amplitude and Resolution of Ion Mobility Increment Spectrometer (IMIS)*. International Journal of Ion Mobility Spectrometry. 4(2) (2001) 112-116.
- 16 E.G.Nazarov, R.A. Miller, G.A. Eiceman, E. Krylov, B. Tadjikov. *Effect of the Electric Field Strength, Drift Gas Flow Rate, and Temperature on RF IMS Response*. International Journal of Ion Mobility Spectrometry. 4(2) (2001) 43-46.
- 17 M. McCooeye, L. Ding, G.J. Gardner, C.A. Fraser, J. Lam, R. Sturgeon, Z. Mester. *Separation and Quantitation of the Stereoisomers of Ephedra Alkaloids in Natural Health Products Using*

-
- Flow Injection-Electrospray Ionization–High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry–Mass Spectrometry*. Anal. Chem. 75 (2003) 2538-2542.
- 18 R. Handy, D.A. Barnett, R.W. Purves, G. Horlick, R. Guevremont. *Determination of nanomolar levels of perchlorate in water by ESI-FAIMS-MS*. J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 907-911.
- 19 G.A. Eiceman, E.G.Nazarov, R.A. Miller. *A Micro-Machined Ion Mobility Spectrometer-Mass Spectrometer*. International Journal of Ion Mobility Spectrometry. 3(1) (2001) 15-27.
- 20 R.A. Miller, G.A. Eiceman, E.G.Nazarov, A. Zapata, E. Krylov, B. Tadjikov. *A Micromachined Radio Frequency Ion Mobility Spectrometer as a Gas Chromatograph Detector*. International Journal of Ion Mobility Spectrometry. 4(2) (2001) 58-61.
- 21 I.A. Buryakov, Yu.N. Kolomiets, V.B. Louppou. *Ion Non-linear Drift Spectrometer (INLDS) – a Selective Detector for High-Speed Gas Chromatography*. International Journal of Ion Mobility Spectrometry. 4(1) (2001) 13-15.
- 22 R.W. Purves, R. Guevremont. *Electrospray Ionization High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry*. Anal. Chem. 71 (1999) 2346-2357.
- 23 О.А. Банных, К.Б. Поварова, В.И. Капустин. *Новый подход к поверхностной ионизации и дрейф-спектроскопии органических молекул*. ЖТФ. 72(12) (2002) 88-93.
- 24 Графский Е.Б., Ключков Д.В., Котковский Г.Е., Мочкин В.С., Першенков В.С., Тананина Е.С. Чистяков А.А. *О возможности регистрации ультрамалых количеств нитросоединений методом многоступенчатой лазерной ионизации в сочетании со спектрометрией ионной подвижности*. Инженерная физика. 4 (2000) 49-54.
- 25 Крылов Е.В. *Газоразрядный ионизатор в аргоновом ионизационном детекторе*. ЖТФ. 70(11) (2000) 126-132.
- 26 R. Guevremont, R.W. Purves, D.A. Barnett, L. Ding. *Ion Trapping at Atmospheric Pressure (760 Torr) and Room Temperature with a High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer*. Int. Jour. of Mass Spectrom. 193 (1999) 45-56.
- 27 N. Krylova, E. Krylov, G.A. Eiceman, J.A. Stone. *Effect of Moisture on the Field Dependence of Mobility for Gas-Phase Ions of Organophosphorus Compounds at Atmospheric Pressure with Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry*. J. Phys. Chem. A. 107 (2003) 3648-3654.
- 28 Крылов Е.В. *Способ уменьшения диффузионных потерь в дрейф-спектрометре*. ЖТФ. 69(1) (1999) 124-127.
- 29 E.V. Krylov. *Comparison of the Planar and Coaxial Field Asymmetrical Waveform Ion Mobility Spectrometer (FAIMS)*. Int. Jour. of Mass Spectrom. 225 (2003) 39-51.
- 30 Буряков И.А. *Определение кинетических коэффициентов переноса ионов в воздухе как функций напряженности электрического поля и температуры*. ЖТФ. 74(8) (2004) 15-20.
- 31 Буряков И.А. *Решение уравнения непрерывности для ионов в газе при их движении в знакопеременном периодическом несимметричном по полярности электрическом поле*. ПЖТФ. 32(2) (2006) 39-44.
- 32 G.E. Spangler. *Relationships for Ion Dispersion in Ion Mobility Spectrometry*. International Journal of Ion Mobility Spectrometry. 4(1) (2001) 71-74.
- 33 G.E. Spangler, R.A. Miller. *Application of Mobility Theory to the Interpretation of Data Generated by Linear and RF Excited Ion Mobility Spectrometers*. International Journal of Mass Spectrometry. 214 (2002) 95-104.
- 34 E.N. Nikolaev, A.A. Vedenov, I.A. Vedenova. *The Theory of FAIMS in Coaxial Cylinders Configuration*. Proceedings of the 52nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, TN, USA, May 2004.