

УДК 537.534.7, 537.291

© И. В. Курнин, М. И. Явор

МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ СО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ДИНАМИКИ ИОНОВ В ПЛОТНОМ ГАЗЕ И СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Предложен новый способ моделирования движения ионов в плотном газе в электрических полях. Метод основан на комбинации статистической диффузии и направленного движения в вязкой среде. Сравнение тестовых расчетов по предложенному методу и с учетом индивидуальных столкновений ионов с молекулами газа показывает применимость метода в широком диапазоне давлений газа и величин поля.

Кл. сл.: подвижность, ион-молекулярные столкновения, вязкая среда, метод твердых сфер

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование динамики ионов в газе является важным этапом разработки масс-спектрометров различных типов. В случае ион-дрейфовых спектрометров ионы, как правило, находятся в газе при атмосферном давлении [1]. В газонаполненных интерфейсах источников ионов типа электроспрей [2] давление вдоль ионного тракта меняется от атмосферного до единиц миллиторр. Для моделирования динамики ионов при низких давлениях буферного газа, как правило, используется модель, которая учитывает единичные столкновения ионов с молекулами газа с помощью метода Монте-Карло [3–6]. Однако с увеличением давления число столкновений иона с молекулами газа увеличивается вплоть до нескольких миллионов столкновений на 1 мм, что делает подобный расчет трудоемким и неэффективным. Поэтому движение иона в плотном газе при наличии электрического поля обычно описывается с помощью уравнения, связывающего скорость дрейфа иона и напряженность электрического поля посредством постоянного коэффициента подвижности [7]. Однако такое представление справедливо лишь в случае слабых полей, когда скорость дрейфа иона незначительно превосходит тепловую. Кроме того, чистая модель подвижности не описывает уширения ионных пакетов за счет диффузии. В работе [8] было предложено преодолеть этот недостаток с помощью использования так называемой "статистической диффузионной модели" (statistical diffusion simulation, SDS), которая учитывает диффузию иона в плотном газе в дополнение к описанию движения, базирующемуся на уравнении подвижности. В указанной модели расчет диффузии иона в результате большого числа столкновений

с молекулами газа заменяется данными табулированных и затем масштабированных в зависимости от давления газа и сечения столкновений иона статистических распределений, связывающими перемещение иона за единицу времени с числом столкновений. Реализация данной модели, в частности, представлена в качестве пользовательской программы к пакету SIMION [9].

Модель SDS позволяет существенно ускорить расчет динамики иона в плотном газе, но при этом теряет адекватность при увеличении напряженности электростатического поля и/или уменьшении давления буферного газа. В указанных условиях динамика иона в процессе столкновений с молекулами газа описывается моделью "твердых сфер", характеризующейся в пределе сильных полей пропорциональностью скорости иона в однородном поле не напряженности поля (как в модели постоянного коэффициента подвижности), а корню из напряженности поля. Следует отметить, что в этом отношении модели SDS вообще присуща определенная противоречивость, поскольку табулированные данные о диффузии ионов рассчитываются в рамках этой модели, исходя именно из механизма столкновений типа "твердых сфер".

В настоящей работе в качестве альтернативы модели SDS предложено использовать комбинацию моделей, в которой направленное движение иона в электростатическом поле в газовой среде описывается с помощью решения уравнения движения в "квазивязкой" среде, а диффузионный разброс положений ионов учитывается с помощью алгоритма модели SDS. Термин "квазивязкая" среда означает, что коэффициент вязкости среды вводится в уравнение движения ионов специальным образом на основе учета различных механизмов

взаимодействия ионов с молекулами газа: механизма поляризационного взаимодействия (соответствующего постоянному коэффициенту подвижности при малых скоростях ионов) и механизма столкновений "твердых сфер" при больших скоростях ионов. Таким образом, предложенный механизм расчета обеспечивает возможность анализа динамики пакетов ионов в широком диапазоне значений напряженностей электростатического поля и давлений буферного газа, в то время как скорость расчетов по сравнению с моделированием методом Монте-Карло с учетом индивидуальных столкновений существенно повышается.

ВЫБОР ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ В МОДЕЛИ КВАЗИВЯЗКОЙ СРЕДЫ

Хорошо известно [10], что усреднение результата многочисленных столкновений ионов с молекулами газа при больших давлениях позволяет описать динамику ионов в виде уравнения движения в "квазивязкой" среде

$$dv_i / dt + (\mu / m_i) v_i / \tau = ZeE / m_i, \quad (1)$$

где v_i — усредненная скорость иона, $\mu = m_i M / (m_i + M)$ — приведенная масса сталкивающихся частиц: иона массы m_i с молекулами газа массы M ; Z — зарядовое число иона; e — элементарный заряд; E — напряженность электростатического поля; τ — среднее время между столкновениями. Последний параметр определяется механизмом взаимодействия ионов и молекул газа при столкновениях [11, 12].

При малых энергиях механизм столкновений достаточно адекватно определяется поляризационным притяжением иона и молекулы газа. Для поляризационного взаимодействия определенной характеристикой процесса, не зависящей от относительной скорости сталкивающихся частиц, является средняя частота столкновений $\nu = N\sigma_p v$, а сечение столкновения определяется формулой Ланжевена

$$\sigma_p = 2\pi e(\alpha / \mu)^{1/2} / v, \quad (2)$$

где N — концентрация частиц газа, α — поляризуемость нейтрального атома или молекулы, v — скорость относительного движения. В случае малой энергии движения иона частота столкновений ν не зависит от этой энергии, и при стационарном движении в постоянном поле ($dv_i / dt = 0$ в уравнении (1)) коэффициент подвижности $k = (\mu / m_i) / \tau$ в этом уравнении имеет вид $k = k_p = e / (\mu \nu)$ и не зависит от напряженности поля E .

При больших энергиях иона механизм столкновений адекватно описывается моделью "твердых сфер". Согласно этой модели, характеристикой процесса, которая не зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц и остается постоянной, является средняя длина свободного пробега иона между столкновениями

$$\lambda = 1 / (N \sigma_{HS}), \quad (3)$$

где σ_{HS} — сечение столкновения. При этом в случае стационарного движения в постоянном поле дрейфовая скорость иона пропорциональна $E^{1/2}$, а коэффициент подвижности $k_{HS} \sim E^{-1/2}$.

Таким образом, модельная зависимость коэффициента подвижности иона $k = (\mu / m_i) / \tau$ в уравнении (1) от напряженности электрического поля состоит из различных участков: при малых значениях напряженности поля величина коэффициента подвижности постоянна, а затем по мере роста напряженности поля наблюдается его уменьшение, в пределе описывающееся зависимостью $E^{-1/2}$. Существенный вопрос заключается в том, как описывать переход от одной из указанных зависимостей к другой. В модели столкновений, представленной в работе [10], переход от поляризационной модели взаимодействия к модели твердых сфер сглаживается следующим образом: среднее время между столкновениями иона с молекулами газа определяется по формуле

$$\tau = \lambda / (v_i + \lambda / \tau_p), \quad (4)$$

где v_i — абсолютная величина скорости иона. В этом случае в пределе стремящейся к нулю скорости иона выражение (4) переходит в формулу $\tau = \tau_p$, верную в рамках поляризационной модели, а в пределе больших скоростей иона в формулу $\tau = \lambda / v_i$, выполняющуюся в модели твердых сфер.

Практические расчеты, однако, показывают, что при тепловых скоростях ионов представление (4) оказывается неадекватным, поскольку скорость иона, хоть и мала, но не равна нулю. С другой стороны, если изменение абсолютного значения скорости иона за счет внешнего поля на длине свободного пробега сравнимо с тепловой скоростью, то уже нельзя считать, что его подвижность не зависит от величины внешнего поля. Например, энергия иона массой 300 а.е.м. при дрейфе в поле напряженностью 40 В/мм и давлении воздуха 10 Торр превосходит его тепловую энергию примерно в 4 раза. Поэтому необходимо использовать другое представление частоты столкновений, которое бы точно соответствовало поляризационному механизму взаимодействия в слабых полях и при этом определяло зависимость коэффициента

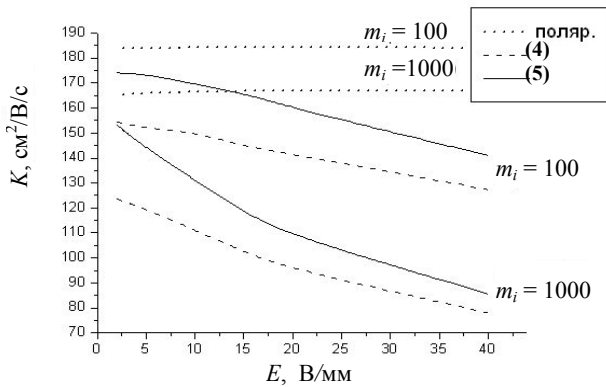


Рис. 1. Зависимости коэффициента подвижности ионов массой 100 и 1000 а.е.м. в воздухе при давлении 10 Торр от напряженности электростатического поля, рассчитанные с определением среднего времени между столкновениями ионов с молекулами газа по поляризационной модели выражениями (4) и (5)

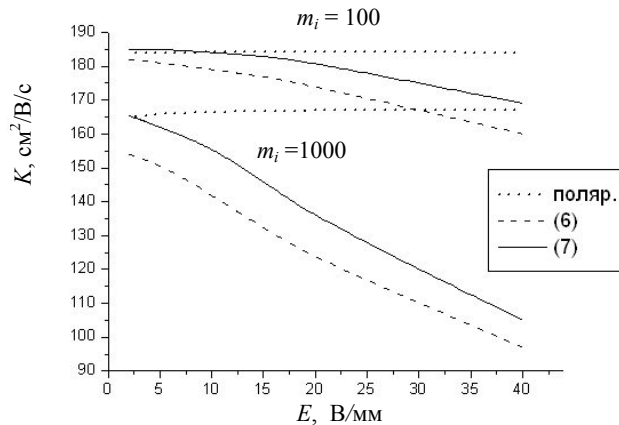


Рис. 2. Зависимости коэффициента подвижности ионов массой 100 и 1000 а.е.м. в воздухе при давлении 10 Торр от напряженности электростатического поля, рассчитанные с определением среднего времени между столкновениями ионов с молекулами газа по поляризационной модели выражениями (6) и (7)

подвижности от скорости иона в сильных электрических полях.

Нами была проведена серия тестовых расчетов с целью найти оптимальное выражение для среднего времени между столкновениями иона с частицами газа, которое бы удовлетворяло сформулированным выше условиям. В качестве вариантов представления среднего времени между столкновениями, альтернативных формуле (4), были рассмотрены следующие варианты:

$$\tau = \lambda / ((v_i - v_{iT}) + \lambda / \tau_p), \quad (5)$$

$$\tau = \tau_p / (1 + (v_i \tau_p / \lambda)^2)^{1/2}, \quad (6)$$

$$\tau = \tau_p / (1 + ((v_i - v_{iT}) \tau_p / \lambda)^2)^{1/2}, \quad (7)$$

где v_{iT} — средняя тепловая скорость иона. Для этих вариантов была определена зависимость коэффициента подвижности K от напряженности электрического поля E посредством моделирования дрейфа ионов в постоянном электрическом поле с помощью программы SIMION [9] с использованием подпрограммы, реализующей столкновительную модель [13, 14]. Соответствующие результаты приведены на рис. 1 и 2. Они показывают, что при малых напряженностях поля минимальная разность между поляризационным значением коэффициента подвижности (рассчитываемым при $\tau = \tau_p$) и значением коэффициента подвижности, соответствующем моделям (4)–(7), наблюдается при представлении среднего между столкновениями выражением (7). Именно это представление и было в дальнейшем использова-

но при расчете динамики ионов интегрированием уравнения "квазивязкой" среды (1).

ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ В "КВАЗИВЯЗКОЙ" СРЕДЕ С ДИФфуЗИЕЙ

Таким образом, предлагаемый метод расчетов динамики ионов в плотном газе в широком диапазоне напряженностей электростатического поля является комбинацией двух процессов: моделирования движения ионов в "квазивязкой" среде с помощью интегрирования уравнения (1) с параметром τ , описываемым выражением (7), и диффузии ионов в рамках статистической модели SDS, предложенной в работе [8]. Для оценки адекватности предложенного метода было проведено сравнение моделирования динамики ионов по этому методу и по модели, основанной на учете результатов отдельных столкновений ионов с молекулами газа (также с использованием формулы (7) для определения среднего времени между столкновениями).

В качестве предварительного численного эксперимента была рассмотрена свободная диффузия в отсутствие поля ионов массой 1000 а.е.м., в начальный момент распределенных в сфере радиусом 0.01 мм в воздухе со значениями давления 1 и 10 Торр. Результаты сравнения расчетов по столкновительной модели и модели статистической диффузии приведены на рис. 3. Приведенные на момент времени 1 мс распределения практически совпадают при обоих значениях давления газа, что свидетельствует об адекватности модели SDS и возможности ее использования в комбинированном методе.

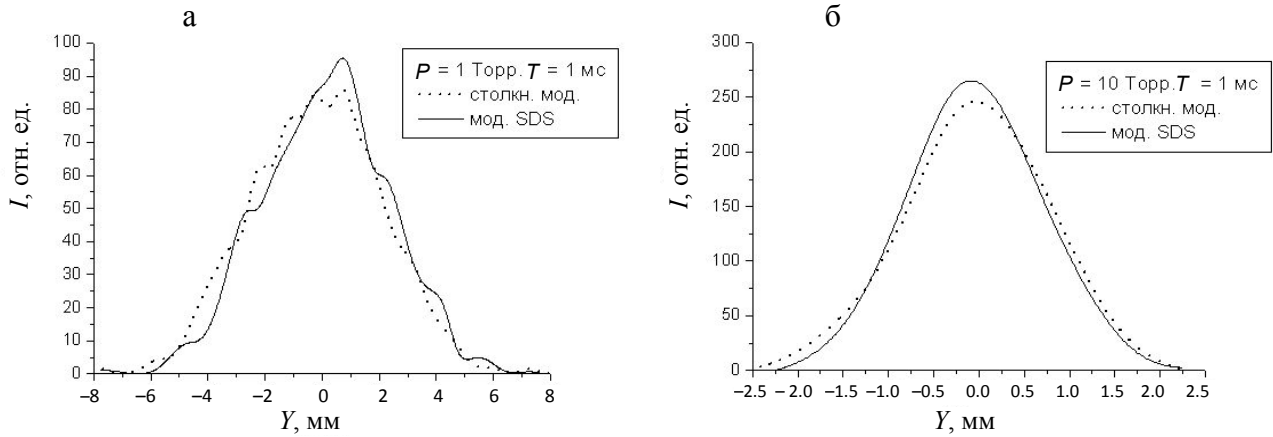


Рис. 3. Пространственные распределения ионов массы 1000 а.е.м., рассчитанные по столкновительной модели и модели статистической диффузии (SDS) через 1 мс при свободной диффузии из сферы с начальным диаметром 0.02 мм.

Давление воздуха (а) 1 Торр и (б) 10 Торр

Далее было проведено сравнение зависимостей коэффициента подвижности от напряженности электрического поля, полученные по столкновительной модели и по методу модификации модели SDS интегрированием движения иона в "квазивязкой" среде, предложенному в настоящей работе. Для этого моделировалось движение ионов в воздухе на фиксированной длине в постоянном электрическом поле. Полученные зависимости для значений давления 10, 1 и 0.1 Торр представлены на рис. 4–6 соответственно. Приведенные графики показывают хорошее совпадение результатов расчетов для всех рассмотренных значений давления, что подтверждает возможность использования комбинации моделей "квазивязкой" среды и SDS для расчетов в широком диапазоне параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами, полученными в работе, являются следующие.

1. Путем сравнения различных вариантов описания перехода от поляризационной модели столкновений к модели твердых сфер найдено представление среднего времени между столкновениями иона с частицами газа, правильно описывающее результат поляризационного механизма взаимодействия в слабых полях и при этом адекватно определяющее зависимость коэффициента подвижности от скорости иона в сильных электрических полях.

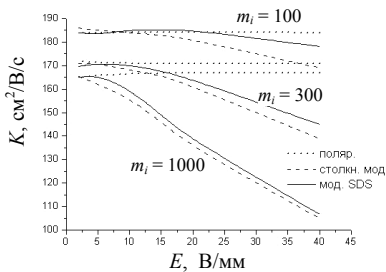


Рис. 4. Зависимости коэффициента подвижности ионов разных масс в воздухе при давлении 10 Торр от напряженности поля, рассчитанные по столкновительной и предложенной в работе модифицированной статистической диффузионной модели

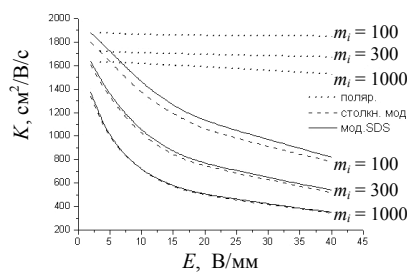


Рис. 5. Зависимости коэффициента подвижности ионов разных масс в воздухе при давлении 1 Торр от напряженности поля, рассчитанные по столкновительной и предложенной в работе модифицированной статистической диффузионной модели

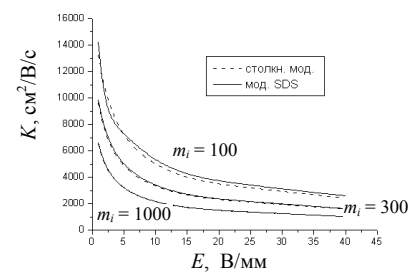


Рис. 6. Зависимости коэффициента подвижности ионов разных масс в воздухе при давлении 0.1 Торр от напряженности поля, рассчитанные по столкновительной и предложенной в работе модифицированной статистической диффузионной модели

2. Предложен комбинированный метод расчета динамики ионов в плотном газе, основанный на решении уравнения движения в "квазивязкой" среде с дополнительным статистическим учетом диффузии ионов. Тестовые расчеты показывают адекватность метода в широком диапазоне давлений буферного газа и напряженностей электростатического поля.

Авторы выражают благодарность А.С. Бердникову за полезные обсуждения и А.Н. Вереничкову за интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eiceman G.A., Karpas Z.* Ion mobility spectrometry, second edition. CRC Press, London, N.Y., Singapore, 2005. 355 p. doi: 10.1201/9781420038972.
2. *Cech N.B., Enke C.G.* Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals // *Mass Spectrometry Reviews*. 2001. Vol. 20. P. 362–387. doi: 10.1002/mas.10008.
3. *Appelhans A.D., Dahl D.A.* Measurement of external ion injection and trapping efficiency in the ion trap mass spectrometer and comparison with a predictive model // *Int. J. Mass Spectrom.* 2002. Vol. 216. P. 269–284. doi: 10.1016/S1387-3806(02)00627-9.
4. *Wells J.M., Plass W.R., Patterson G.E., Ouyang Z. et al.* Chemical mass shifts in ion trap mass spectrometry: experiments and simulations // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. P. 3405–3415.
5. *Ding L., Sudakov M., Kumashiro S.* A simulation study of the digital ion trap mass spectrometer // *Int. J. Mass Spectrom.* 2002. Vol. 221, no. 2. P. 117–138. doi: 10.1016/S1387-3806(02)00921-1.
6. *Tolmachev A.V., Udseth H.R., Smith R.D.* Modeling the ion density distribution in collisional cooling RF multipole ion guides // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 222. P. 155–174. doi: 10.1016/S1387-3806(02)00960-0.
7. *МакДаниэль И., Мэсон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
8. *Appelhans A.D., Dahl D.A.* SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2005. Vol. 244. P. 1–14. doi: 10.1016/j.ijms.2005.03.010.
9. *Manura D., Dahl D.A.* SIMION 8.0 User's Manual. Sci. Instrument Services. Inc. Idaho Nat. Lab. 2006.
10. *Yavor M.* Optics of charged particle analyzers. Amsterdam: Elsevier, 2009. 381 p.
11. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.
12. *Смирнов Б.М.* Диффузия и подвижность ионов в газе // *УФН*. 1967. Т. 92, № 1. С. 75–103.
13. *Явор М.И., Никитина Д.В., Вереничов А.Н. и др.* Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадрупольного // *Научное приборостроение*. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.
14. *Курнин И.В., Явор М.И.* Особенности транспортировки ионных пучков в газонаполненных радиочастотных квадрупольных на промежуточных давлениях // *ЖТФ*. 2009. Т. 79, № 9. С. 112–119.

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

Контакты: Явор Михаил Игоревич,
mikhail.yavor@gmail.com

Материал поступил в редакцию: 22.07.2015

MODEL OF MOTION IN A VISCOUS MEDIA WITH A STATISTIC DIFFUSION FOR CALCULATION OF ION DYNAMICS IN A DENSE GAS AND STRONG ELECTRIC FIELDS

I. V. Kurnin, M. I. Yavor

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, RF

Ion motion in a buffer gas is typically calculated either based on taking into account individual ion-molecular collisions, or using the concept of ion mobility sometimes accomplished with adding statistic diffusion. The former way is inefficient in a dense gas (for example, at atmospheric pressure), while the latter one is adequate only in weak electric fields. In the paper a new method of modeling ion motion in a dense gas is developed based on a combination of statistic diffusion with a directed motion in a quasi-viscous matter, in which the viscosity coefficient is calculated based on the frequency of ion-molecular collisions at different ion velocities. An optimal way of calculation of this frequency is proposed. Comparison of test simulations based on the proposed method and on taking into account individual ion-molecular collisions demonstrates good accuracy of the method in a wide range of gas pressures and electric field strengths.

Keywords: ion mobility, ion-molecular collisions, viscous matter, hard sphere method

REFERENCES

- Eiceman G.A., Karpas Z. *Ion mobility spectrometry, second edition*. CRC Press, London, N.Y., Singapore, 2005. 355 p. doi: 10.1201/9781420038972.
- Cech N.B., Enke C.G. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. *Mass Spectrometry Reviews*, 2001, vol. 20, pp. 362–387. doi: 10.1002/mas.10008.
- Appelhans A.D., Dahl D.A. Measurement of external ion injection and trapping efficiency in the ion trap mass spectrometer and comparison with a predictive model. *Int. J. Mass Spec.*, 2002, vol. 216, pp. 269–284. doi: 10.1016/S1387-3806(02)00627-9.
- Wells J.M., Plass W.R., Patterson G.E., Ouyang Z. et al. Chemical mass shifts in ion trap mass spectrometry: experiments and simulations. *Anal. Chem.*, 1999, vol. 71, pp. 3405–3415.
- Ding L., Sudakov M., Kumashiro S. A simulation study of the digital ion trap mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, vol. 221, no. 2, pp. 117–138. doi: 10.1016/S1387-3806(02)00921-1.
- Tolmachev A.V., Udseth H.R., Smith R.D. Modeling the ion density distribution in collisional cooling RF multipole ion guides. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2003, vol. 222, pp. 155–174. doi: 10.1016/S1387-3806(02)00960-0.
- MakDaniel' I., Mason E. *Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazach* [Mobility and diffusion of ions in gases]. Moscow, MIR Publ., 1976. 422 p. (In Russ.).
- Appelhans A.D., Dahl D.A. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, vol. 244, pp. 1–14. doi: 10.1016/j.ijms.2005.03.010.
- Manura D., Dahl D.A. *SIMION 8.0 User's Manual*. Sci. Instrument Services. Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
- Yavor M. *Optics of charged particle analyzers*. Amsterdam, Elsevier, 2009. 381 p.
- Rayzer Yu.P. *Fizika gazovogo razryada* [Physics of a gas spark]. Moscow, Nauka Publ., 1992. 536 p. (In Russ.).
- Smirnov B.M. [Diffusion and mobility of ions in gas]. *Uspechi fizicheskikh nauk* [Achievements of physical sciences], 1967, vol. 92, no. 1, pp. 75–103. (In Russ.).
- Yavor M.I., Nikitina D.V., Verenchikov A.N. et al. [Parameter calculations for the ion beam emitted from a gas-filled radio-frequency quadrupole]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2005, vol. 15, no. 3, pp. 40–53. (In Russ.).
- Kurnin I.V., Yavor M.I. [Features of transportation of ionic bunches in gas-filled radio-frequency the kvadrupolyakh on intermediate pressure]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of technical physics], 2009, vol. 79, no. 9, pp. 112–119. (In Russ.).

Contacts: Yavor Michail Igorevich,
mikhail.yavor@gmail.com

Article received in edition: 22.07.2015