

---

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

---

УДК 537.534.7

© А. П. Щербаков

**ПРОЦЕДУРА МОДЕЛИРОВАНИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ ИОНОВ  
С МОЛЕКУЛАМИ В НЕОДНОРОДНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ  
ВО ВРЕМЕНИ ЭЛЕКТРОГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ**

Разработаны и протестированы процедуры компьютерного моделирования движения ионов в неоднородных переменных во времени электрогазодинамических полях. Процедуры основаны на комбинированной модели взаимодействия ионов с молекулами газа, описывающей рассеяние ионов в широкой области энергий и учитывающей единым образом взаимодействие иона с молекулой как в области отталкивания, так и в области притяжения. Разработанные модели и соответствующие вычислительные процедуры позволяют вводить не-изотропные модели рассеяния. Предложенная монте-карловская процедура моделирования длины или времени свободного пробега основана на дискретизации по времени, что естественным образом сопрягается с дискретизацией уравнений движения.

*Кл. сл.:* сечение столкновения, поляризационный потенциал, потенциал упругих шаров, подвижность, диффузия, электрогазодинамическое поле

**ВВЕДЕНИЕ**

Транспортирующие газонаполненные ионные тракты на основе радиочастотных полей с мультипольной пространственной структурой нашли широкое применение в масс-спектрометрии. Они используются в качестве промежуточной системы, соединяющей область высокого давления ионного источника (Electrospray, MALDI) с высоковакуумной областью масс-анализатора [1, 2]. Помимо высоких транспортирующих качеств такого рода устройства эффективно сжимают фазовый объем пучка, что имеет большое значение при анализе потоков заряженных частиц с большим начальным разбросом по энергиям и углам. Последнее свойство дало основание назвать эти устройства транспортирующим ионным трактом со столкновительной фокусировкой (Collisional Focusing Ion Guide, CFG) [2].

Методика транспортировки ионов радиочастотным мультиполем нашла применение и в ядерной физике для масс-анализа экзотических короткоживущих ядер с помощью ионных ловушек. Получаемые в сепараторах продуктов ядерных реакций потоки быстрых заряженных частиц с большими эмиттансами тормозятся в газовой ячейке, а затем с помощью радиочастотных квадруполов эти потоки трансформируются в пространственно сжатые низкоэнергетические ионные пучки, пригодные для анализа в ловушках [3].

Эффективный потенциал, формируемый неоднородным радиочастотным полем [4], ограничива-

ет ионы в поперечном сечении, столкновения с молекулами буферного газа приводят к диссипации начальной кинетической энергии ионов. Пучок охлаждается и стягивается к оси системы — фокусируется. Заметим, что эффективный потенциал не зависит от знака заряда иона. Это позволяет собирать и удерживать ионы разной полярности в общей области, что широко используется в газофазной химии при исследовании реакций ионов противоположной полярности, в которых по крайней мере один из реагентов является многозарядным — такого рода ионы легко образуются при электроспрей-ионизации биополимеров [5].

Для оптимизации радиочастотных мультиполей, используемых в качестве транспортирующих систем или ловушек, необходима модель динамики ионов в таких устройствах. Эта модель должна адекватно описывать траектории ионов в переменных во времени электрических полях заданной пространственной конфигурации, взаимодействие ионов с молекулами буферного газа с учетом их хаотического движения и потока газа в целом. Такая модель необходима также для интерпретации результатов масс-спектрометрического эксперимента, например для анализа причин масс-дискриминации, для их устранения или учета при обработке данных.

Адекватность модели взаимодействия означает ее пригодность и достаточную точность при описании столкновений ионов в требуемом диапазоне энергий. Этот диапазон простирается от тепловых энергий ( $\sim 10^{-2}$  эВ) до нескольких сотен эВ. По-

этому модель должна учитывать как отталкивательную ветвь потенциала взаимодействия, ответственную за столкновения при достаточно больших энергиях, так и притягивающую ветвь, определяющую рассеяние при малых энергиях.

Динамика движения ионов в радиочастотных мультиполях рассматривалась в работах [2, 6]. Однако развитые в этих работах модели, как аналитические [2], так и численные [6], основаны на концепции взаимодействия абсолютно упругих шаров. Между тем это приближение при малых энергиях справедливо лишь для достаточно больших молекул, когда сечение "жесткой сердцевины" больше сечения поляризационного взаимодействия. Для ионов средних и малых масс при небольших значениях энергии столкновения оба сечения становятся сравнимыми. Поэтому при вычислении пространственно-энергетических распределений охлажденного пучка ионов модель упругих шаров должна быть дополнена моделью поляризационного взаимодействия.

Необходимость совместного учета как поляризационного, так и взаимодействия абсолютно упругих шаров отмечалась еще в работе [7]. В работе была разработана процедура компьютерного моделирования, основанная на модели постоянной средней частоты столкновений (модель Максвелла, поляризационное взаимодействие) и на модели постоянной средней длины свободного пробега (приближение постоянного эффективного сечения, модель жесткой сферы). Комбинация этих двух моделей в рамках приближения фиктивных столкновений была предложена в работе [8]. Отметим, что приближение фиктивных столкновений позволяет учитывать в рамках единой процедуры несколько типов взаимодействия и различные типы реакций (например, помимо упругого рассеяния, фрагментацию ионов).

Приближение фиктивных столкновений оказалось эффективным при моделировании движения ионов в неоднородных электрогазодинамических полях. Развитые на его основе численные процедуры были использованы при компьютерном моделировании и исследовании газодинамических источников ионов [9, 10].

Наличие фактора времени и соответствующих параметров, его описывающих, — частота (или спектр частот) внешнего переменного во времени электрического поля — требуют анализа соотношений между этой частотой и временным параметром, характеризующим процесс взаимодействия с газом, — частотой столкновений.

В настоящей работе предложена комбинированная модель, описывающая рассеяние ионов в широкой области энергий и учитывающая единым образом взаимодействие иона с молекулой как в области отталкивания, так и в области при-

тяжения. Модель основана на приближении эффективного радиуса взаимодействия в области отталкивания и на приближении Ланжевена в области поляризационного притяжения. Модель учитывает скоростную зависимость сечений взаимодействия, позволяет вводить неизотропные модели рассеяния и применима при расчете траекторий движения ионов в неоднородных газовых потоках. Динамика ионов представляется в виде монтекарловской процедуры, включающей в себя моделирование длины или времени свободного пробега, вычисление траектории иона в неоднородном радиочастотном электрическом поле и моделирование столкновения с молекулой буферного газа. Тестирование вычислительной процедуры производится на известных результатах задачи о диффузии и дрейфе ионов в газе под действием однородного электрического поля.

### СЕЧЕНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

В приближении эффективного радиуса столкновения [13] сечение рассеяния иона на молекуле газа определяется расстоянием  $r_0$  наибольшего сближения сталкивающихся частиц, которое находится из равенства

$$V(r_0) = E, \quad (1)$$

где  $V(r)$  — потенциал взаимодействия,  $E = \mu v^2/2$  — энергия относительного движения,  $\mu = mM/(m+M)$  — приведенная масса,  $m$  — масса иона,  $M$  — масса молекулы,  $v$  — скорость относительного движения.

Если для отталкивательной ветви потенциала взаимодействия взять часто используемую аппроксимацию [12]

$$V(r) = A \exp(-r/a), \quad (2)$$

то для расстояния наибольшего сближения получаем  $r_0 = a \ln(2A/(\mu v^2))$ , и сечение  $\sigma_r$  аппроксимируется выражением

$$\sigma_r = \sigma_0 \ln^2 \left( \frac{v_0^2}{v^2} \right). \quad (3)$$

В этой формуле введены параметры  $\sigma_0 = \pi a^2$  и  $v_0^2 = 2A/\mu$ . В отличие от модели абсолютно жестких шаров сечение (3) зависит от скорости, хотя и слабо.

Приведем некоторые значения параметров из работы [12]. Для пары  $\text{Ar}-\text{O}_2$ :  $A = 14.18 \text{ кэВ}$ ,  $a = 0.240 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_0 = 0.181 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ ,  $v_0 =$

$= 3.91 \times 10^7 \text{ см/с}$ . Для пары  $\text{Ar-N}_2$ :  $A = 28.76 \text{ кэВ}$ ,  
 $a = 0.289 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_0 = 0.262 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ ,  $v_0 =$   
 $= 5.79 \times 10^7 \text{ см/с}$ .

Ветвь потенциальной кривой, соответствующая притяжению иона и молекулы с нулевым дипольным моментом, определяется поляризационным взаимодействием — взаимодействием заряда с наведенным дипольным моментом:

$$V(r) = -\frac{\alpha_p q^2}{2r^4}, \quad (4)$$

где  $\alpha_p$  — поляризуемость нейтрального атома или молекулы,  $q$  — заряд иона. Этот потенциал допускает орбитирование [13].

Сечение рассеяния на потенциале (4) обычно аппроксимируют сечением поляризационного захвата на орбиту (орбитирования), которое выражается формулой Ланжевена [13]

$$\sigma_p = \frac{2\pi q}{v} \sqrt{\frac{\alpha_p}{\mu}}. \quad (5)$$

Замечательным свойством сечения поляризационного захвата является постоянство константы скорости реакции  $\sigma_p v = \text{const}$ , которым объясняется, например, независимость подвижности ионов в газе от температуры при малых значениях величины электрического поля [11].

Если в последнем равенстве выразить сечение  $\sigma_p$  в  $\text{см}^2$ , заряд иона  $q$  в единицах элементарного заряда  $z$ , скорость  $v$  в  $\text{см/с}$ , поляризуемость  $\alpha_p$  в  $\text{Å}^3$ , приведенную массу  $\mu$  в атомных единицах массы, то получим

$$\sigma_p = \frac{2.3 \times 10^{-9} z}{v} \sqrt{\frac{\alpha_p}{\mu}}. \quad (6)$$

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Скорость иона массы  $m$  после его столкновения с молекулой массы  $M$  определяется из соотношения [14]

$$\mathbf{v}'_i = \frac{M}{m+M} v \mathbf{k} + \frac{m}{m+M} \mathbf{v}_i + \frac{M}{m+M} \mathbf{v}_M. \quad (7)$$

Здесь  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_M$ ,  $v = |\mathbf{v}|$  — скорость относительного движения,  $\mathbf{v}_{iM}$  — скорости до столкновения соответственно иона и молекулы.

Плотность вероятности распределения случайного единичного вектора рассеяния  $\mathbf{k}$  соответствует дифференциальному сечению рассеяния

и определяется потенциалом взаимодействия сталкивающихся частиц.

Для моделирования неравномерных распределений необходимо перейти в систему координат, одна из осей которой направлена вдоль вектора относительной скорости. Пусть в системе координат  $XYZ$  направление вектора относительной скорости задается полярным  $\alpha$  и азимутальным  $\beta$  углами (см. рис. 1). Тогда его компоненты суть

$$\begin{aligned} v_x &= v \sin \alpha \cos \beta, & v_y &= v \sin \alpha \sin \beta, \\ v_z &= v \cos \alpha. \end{aligned} \quad (8)$$

Для того чтобы ось  $Z$  была направлена вдоль вектора  $\mathbf{v}$ , необходимо сделать два поворота: первый — на угол  $\beta$  вокруг оси  $Z$ , второй — на угол  $\alpha$  вокруг оси  $Y'$  — нового положения оси  $Y$  (см. рис. 1).

Матрица первого поворота

$$\mathbf{O}_z(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta & 0 \\ -\sin \beta & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

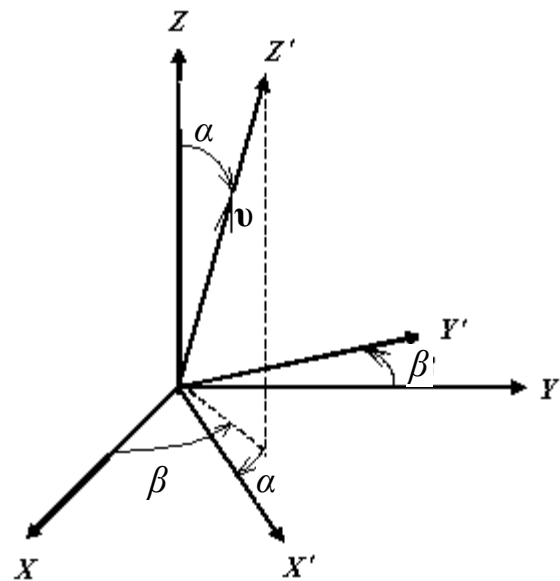


Рис. 1. Кинематика столкновения.

$XYZ$  — исходная система координат;  $\mathbf{v}$  — направление вектора относительной скорости до столкновения, задается полярным  $\alpha$  и азимутальным  $\beta$  углами;  $X'Y'Z'$  — система координат, в которой полярная ось направлена вдоль вектора относительной скорости

Матрица второго поворота

$$\mathbf{O}_{Y'}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & -\sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Пересчет координат вектора при переходе от системы  $XYZ$  к системе  $X'Y'Z'$  дается произведением матриц

$$\mathbf{O}_{Y'}(\alpha)\mathbf{O}_Z(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta & \cos \alpha \sin \beta & -\sin \alpha \\ -\sin \beta & \cos \beta & 0 \\ \sin \alpha \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Обратный переход от системы  $X'Y'Z'$  к системе  $XYZ$  производится с помощью транспонированной матрицы

$$\mathbf{O}_Z(-\beta)\mathbf{O}_{Y'}(-\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta & -\sin \beta & \sin \alpha \cos \beta \\ \cos \alpha \sin \beta & \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Компоненты единичного вектора рассеяния  $\mathbf{k}$  в преобразованной системе координат  $X'Y'Z'$  определяются полярным  $\vartheta$  и азимутальным  $\varphi$  углами:

$$\kappa_{X'} = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \kappa_{Y'} = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \kappa_{Z'} = \cos \vartheta. \quad (13)$$

Для центральных потенциалов взаимодействия между сталкивающимися частицами азимутальный угол рассеяния  $\varphi$  распределен равномерно на промежутке  $[0, 2\pi)$ . Плотность распределения полярного угла рассеяния  $\vartheta$  определяется потенциалом взаимодействия.

Для изотропного рассеяния, имеющего место, например, при столкновении абсолютно упругих шаров, дифференциальное сечение рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{a^2}{4}, \quad (14)$$

где  $a$  — радиус взаимодействия (полное сечение рассеяния —  $\pi a^2$ ),  $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ . Откуда нормированная плотность распределения полярного угла рассеяния  $\vartheta$  на промежутке  $[0, \pi)$

$$p(\vartheta) = (1/2) \sin \vartheta. \quad (15)$$

Розыгрыш случайной величины  $\xi$ , распределенной с плотностью вероятности  $p(x)$ , производится согласно лемме [15], лежащей в основе практической реализации метода статистического моделирования:

$$R = \int_{-\infty}^{\xi} p(x) dx, \quad (16)$$

где  $R$  — случайная величина, равномерно распределенная в интервале  $(0, 1)$ .

Используя (15), получаем

$$\cos \vartheta = 1 - 2R, \quad \varphi = 2\pi R. \quad (17)$$

Таким образом, согласно соотношениям (13), розыгрыш случайных компонент единичного вектора рассеяния в случае изотропного рассеяния производится по формулам

$$\left. \begin{aligned} \kappa_{Z'} &= 1 - 2R_1, \\ \kappa_{X'} &= \sqrt{1 - \kappa_{Z'}^2} \cos(2\pi R_2), \\ \kappa_{Y'} &= \sqrt{1 - \kappa_{Z'}^2} \sin(2\pi R_2), \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  — две независимые реализации равномерно распределенной на  $(0, 1)$  случайной величины.

В общем случае для произвольного центрального потенциала при моделировании полярного угла рассеяния удобнее сначала разыгрывать случайный прицельный параметр  $b$  с плотностью вероятности  $p(b) \sim b$ , а затем вычислять искомый угол  $\vartheta$  с помощью классической функции отклонения  $\vartheta = \vartheta(b)$  [16], которая в ряде важных случаев имеет простой вид. Например, для степенного потенциала  $V(r) = c/r^n$  в области малых углов

$$\vartheta(b) = \frac{c\sqrt{\pi} \Gamma((n+1)/2)}{Eb^n \Gamma(n/2)}. \quad (19)$$

Сгенерировав случайные углы рассеяния  $\vartheta$  и  $\varphi$ , мы определяем компоненты единичного вектора рассеяния  $\mathbf{k}$  в системе координат  $X'Y'Z'$  (формулы (13) или (18)), которые с помощью преобразования (12) пересчитываются в исходную систему координат  $XYZ$ . Выполнив это преобразование, из выражения (7) получаем для декартовых компонент вектора скорости иона после столкновения:

$$\left. \begin{aligned} \dot{v}_{iX} &= \frac{m}{m+M}v_{iX} + \\ &+ \frac{M}{m+M}(\kappa_X v_Z \cos \beta - \kappa_Y v \sin \beta + \kappa_Z v_X + v_{MX}), \\ \dot{v}_{iY} &= \frac{m}{m+M}v_{iY} + \\ &+ \frac{M}{m+M}(\kappa_X v_Z \sin \beta + \kappa_Y v \cos \beta + \kappa_Z v_Y + v_{MY}), \\ \dot{v}_{iZ} &= \frac{m}{m+M}v_{iZ} + \\ &+ \frac{M}{m+M}(-\kappa_X v_{XY} + \kappa_Z v_Z + v_{MZ}). \end{aligned} \right\} (20)$$

Здесь учтены соотношения (8) для вектора относительной скорости и введено обозначение  $v_{XY} = v \sin \alpha$ .

Таким образом, зная компоненты векторов скорости иона и молекулы до столкновения, с помощью соотношения (20) можно вычислить компоненты вектора скорости иона после столкновения. При этом скорость молекулы до столкновения разыгрывается как случайная величина, декартовы компоненты которой в нашей модели распределены по нормальному закону с постоянным смещением  $\mathbf{u}$ , описывающим скорость потока газа в целом:

$$(v_M)_j = \sqrt{\frac{kT}{M}}N_j + u_j, \quad j = x, y, z, \quad (21)$$

где  $N_j$  — три независимые реализации случайной нормально распределенной величины с нулевым средним и единичной дисперсией. Такая процедура соответствует максвелловскому распределению молекул газа по скоростям при температуре  $T$ .

Полагая, что  $M$  задана в атомных единицах массы,  $T$  — в градусах Кельвина, а скорость — в см/с, получаем

$$(v_M)_j = 91.2 \times 10^2 \sqrt{\frac{T}{M}}N_j, \quad j = x, y, z. \quad (22)$$

Следующим важным этапом моделирования столкновения является розыгрыш времени или длины свободного пробега. Случайная величина — число столкновений иона с молекулами газа за определенный промежуток времени или на определенном отрезке длины траектории (в зависимости от используемой параметризации) представляет собой пуассоновский процесс, вообще говоря, неоднородный для неоднородного ЭГД-поля.

Моменты времени  $0 < t_1 < t_2 < \dots$  или соответственно координаты точек  $0 < s_1 < s_2 < \dots$  столкновений образуют поток событий [17]. События, которые происходят по альтернативным сценариям (рассеяние на отталкивательной ветви потенциала взаимодействия и рассеяние на притягивающей ветви), можно трактовать как суперпозицию соответствующих потоков событий, и для моделирования длины или времени свободного пробега использовать соответствующие процедуры, приведенные, например, в [17]. В настоящей работе используется другой подход, основанный на дискретизации процесса движения во времени, естественным образом вытекающий из процедуры дискретизации по времени уравнений движения.

Вероятность того, что время  $t$  между столкновениями лежит в интервале  $(0, \tau)$ , определяет функцию распределения случайной величины  $\tau$  — времени свободного пробега между столкновениями:

$$P(0 < t < \tau) = F(\tau) = 1 - \exp \left\{ -\int_0^\tau \bar{v}(t) dt \right\}, \quad (23)$$

где  $\bar{v} = n\sigma(v)v$  — средняя частота столкновений;  $n$  — концентрация молекул или атомов среды;  $v$  — скорость относительного движения сталкивающихся частиц;  $\sigma(v)$  — сечение столкновения, зависящее от относительной скорости. Интегрирование в соотношении (23) проводится вдоль траектории иона, вдоль которой изменяются, вообще говоря, концентрация молекул и скорость иона  $v_i$ .

Вероятность того, что расстояние  $s$  между столкновениями лежит в интервале  $(0, \lambda)$ , определяет функцию распределения случайной величины  $\lambda$  — длины свободного пробега между столкновениями:

$$P(0 < s < \lambda) = F(\lambda) = 1 - \exp \left\{ -\int_0^\lambda \frac{ds}{\bar{\lambda}(s)} \right\}, \quad (24)$$

где  $\bar{\lambda} = 1/(n\sigma(v))$  — средняя длина свободного пробега. Интегрирование в соотношении (24) также проводится вдоль траектории иона.

При вычислении средней частоты столкновений или средней длины свободного пробега в качестве сечения столкновения  $\sigma(v)$  в соотношениях (23) и (24) необходимо брать наибольшее по величине сечение  $\sigma_r$  или  $\sigma_p$ .

Соотношение (16) может быть переписано в виде

$$F(\tau) = R \quad \text{или} \quad F(\lambda) = R, \quad (25)$$

в котором функции распределения даются формулами (23) и (24).

Для генерирования случайных величин  $\tau$  и  $\lambda$  необходимо разрешить уравнения (25) относительно случайных величин  $\tau$  и  $\lambda$ . Очевидно, это возможно в случаях, когда постоянны среднее время между столкновениями  $\bar{\tau} = 1/\bar{\nu}$  (постоянна средняя частота столкновений) или средняя длина свободного пробега:

$$\bar{\tau} = \text{const} \quad \text{или} \quad \bar{\lambda} = \text{const}. \quad (26)$$

И мы получаем в первом случае

$$\tau = -\bar{\tau} \ln R \quad (27)$$

и во втором

$$\lambda = -\bar{\lambda} \ln R. \quad (28)$$

В случае постоянной концентрации молекул газа первый случай (в литературе он получил название "модель Максвелла") реализуется при условии  $\sigma(v)v = \text{const}$ . Этому условию удовлетворяет сечение поляризационного захвата (5), которое адекватно описывает рассеяние ионов на нейтральных, не обладающих дипольным моментом молекулах при малых энергиях (от тепловых до нескольких эВ).

В случае постоянной концентрации молекул газа второй случай — постоянна средняя длина свободного пробега — реализуется при условии  $\sigma(v) = \text{const}$ , т. е. при условии независимости сечения взаимодействия от энергии иона (в литературе он получил название "модель абсолютно упругих шаров"). Это условие удовлетворительно выполняется, когда столкновение определяется близкими отталкивательными силами (отталкивательной ветвью потенциала взаимодействия).

В реальной ситуации концентрация молекул газа может иметь большие градиенты. Однако если рассматривать движение иона на достаточно малых промежутках  $\Delta s$ , на которых выполняется условие

$$\Delta s \ll n/|\nabla n|, \quad (29)$$

эту концентрацию можно считать постоянной.

Если, кроме того,  $\Delta s \ll \bar{\lambda}$ , из соотношения (24) следует, что вероятность столкновения на этом промежутке

$$P(\Delta s) = \Delta s/\bar{\lambda}. \quad (30)$$

Если оперировать не длиной промежутка, а временем движения по нему  $\Delta t$  и если выполняется условие  $\Delta t \ll \bar{\tau}$ , то из соотношения (23) следует, что вероятность столкновения на этом промежутке

$$P(\Delta t) = \Delta t/\bar{\tau}. \quad (31)$$

В развитой нами процедуре обе модели — и модель Максвелла, и модель абсолютно жестких шаров — объединены в единый алгоритм. Расчет траектории иона производится на малом промежутке как по времени, так и по расстоянию. На данном промежутке берется локальное значение концентрации молекул газа и вычисляются значения среднего времени  $\bar{\tau}$  и средней длины пробега  $\bar{\lambda}$  между столкновениями. Далее из двух значений вероятности столкновения (30) или (31) выбирается наибольшая

$$P_{\text{coll}} = \max(P(\Delta s), P(\Delta t)), \quad (32)$$

и разыгрывается столкновение с вероятностью попадания равномерно распределенной на (0,1) случайной величины  $R$  в промежутки  $(0, P_{\text{coll}})$ .

### РАСЧЕТ ТРАЕКТОРИЙ

В соответствии с принятой моделью в промежутке между столкновениями ион движется только под действием электрического поля. Уравнение движения в терминах безразмерного времени  $\zeta = \Omega t$ ,  $\Omega = 2\pi f$ , где  $f$  — частота внешнего электрического поля:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{d\zeta^2} = \mathbf{A}(\mathbf{r}, \zeta). \quad (33)$$

В частности, для квадрупольного радиочастотного потенциала в плоскости  $(x, y)$  и постоянного во времени однородного электрического поля, направленного вдоль оси  $Z$ :

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = (U_0 - V_0 \cos(\Omega t))(x^2 - y^2)/r_0^2 - E_z z; \quad (34)$$

$$A_x = -\left(\frac{a_2}{4} - \frac{q_2}{2} \cos \zeta\right)x, \quad A_y = \left(\frac{a_2}{4} - \frac{q_2}{2} \cos \zeta\right)y, \quad (35)$$

$$A_z = \frac{q}{m\Omega^2} E_z,$$

где

$$a_2 = 8 \frac{qU_0}{m\Omega^2 r_0^2}, \quad q_2 = 4 \frac{qV_0}{m\Omega^2 r_0^2} \quad (36)$$

есть стандартные обозначения параметров в квадрупольной масс-спектрометрии. Переменные в уравнении (33) для потенциала (34) разделяются.

Динамика ионов в переменном во времени квадрупольном потенциале в бесстолкновительном режиме полностью определяется параметрами  $a_2$  и  $q_2$  (36), а не отдельными значениями величин  $m$ ,  $\Omega$ ,  $r_0$ ,  $U_0$  и  $V_0$ . Эти законы подобия нару-

шаются, если в рассмотрение вводятся столкновения с молекулами газа. В этом случае появляются еще два масштаба: средняя длина свободного пробега  $\bar{\lambda}$  и средняя частота столкновений  $\bar{\nu}$ , что приводит к дополнительным параметрам задачи

$$\eta = \bar{\lambda}/r_0, \quad \gamma = \bar{\nu}/f. \quad (37)$$

Первый из этих параметров характерен для задач, в которых преобладают столкновения при достаточно больших энергиях, когда рассеяние определяется потенциалом "жесткой сердцевины" и определенное значение имеет средняя длина свободного пробега. Второй параметр характерен для задач, в которых преобладают столкновения при малых энергиях, когда рассеяние определяется поляризационным потенциалом и определенное значение имеет частота столкновений.

Уравнение движения (33) в работе интегрировалось методом Верле в скоростной форме [18]: для  $(n+1)$ -го шага по времени  $\zeta_{n+1} = (n+1)h$  имеем:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{n+1} &= \mathbf{r}_n + \mathbf{v}_n h + \mathbf{A}_n h^2 / 2, \\ \mathbf{A}_{n+1} &= \mathbf{A}(\mathbf{r}_{n+1}, \zeta_{n+1}), \\ \mathbf{v}_{n+1} &= \mathbf{v}_n + (\mathbf{A}_n + \mathbf{A}_{n+1}) / 2. \end{aligned} \quad (38)$$

Шаг интегрирования выбирается из двух условий.

1) Достаточное число точек дискретизации на временном периоде —  $h \ll 2\pi$ .

2) Мала вероятность столкновения на выбранном шаге  $P(\Delta t) \ll 1$ . Откуда следует

$$h \ll \Omega/\bar{\nu}. \quad (39)$$

Поскольку типичные значения  $\Omega \ll 10^6$  рад·с<sup>-1</sup>, а, например, при давлении буферного газа 1 Торр  $\bar{\nu} \ll 10^7$  с<sup>-1</sup>, то это условие является довольно жестким. Кроме того, при выборе шага интегрирования необходимо учесть условие (29), накладываемое газодинамическими параметрами задачи.

Алгоритм Верле обладает вторым порядком точности при минимальных затратах машинного времени, что очень важно при статистическом моделировании физических процессов.

Обратимся теперь к рассмотрению движения в квадрупольном чисто динамическом поле без статической компоненты ( $U_0 = 0$ ). При условии  $q_2 \ll 1$  (адиабатическое приближение) движение заряженной частицы в поперечной плоскости может быть представлено в виде быстрых осцилляций с частотой  $f$ , наложенных на синусоидальные колебания в поле эффективного потенциала [4]

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{eff}} &= \frac{qV_0^2}{m\Omega^2} \frac{r^2}{r_0^4} = \frac{1}{4} q_2 V_0 \frac{r^2}{r_0^2}, \\ r^2 &= x^2 + y^2, \end{aligned} \quad (40)$$

который является потенциалом гармонического осциллятора. Частота колебаний  $F$  в поле этого потенциала пропорциональна частоте внешнего поля  $f$

$$F = \frac{q_2}{2\sqrt{2}} f. \quad (41)$$

Модуль динамической составляющей поперечного поля для квадрупольного потенциала не зависит от азимутального угла и дается простым соотношением

$$E_D = 2V_0 \frac{r}{r_0^2}. \quad (42)$$

Параметром  $q_2$  определяется амплитуда быстрых осцилляций

$$a_\Omega = \frac{qE_D}{m\Omega^2} = \frac{1}{2} q_2 r. \quad (43)$$

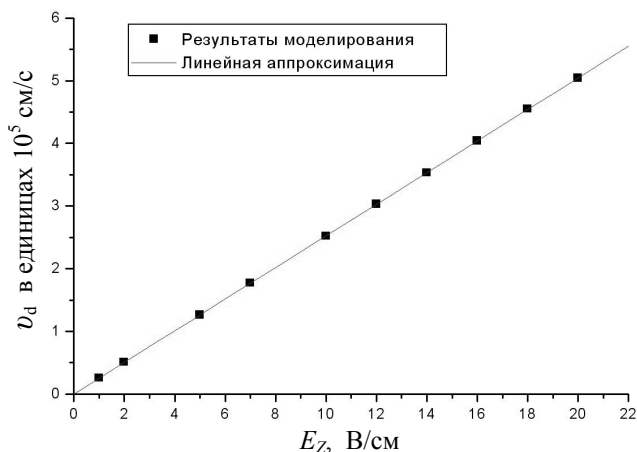
За время  $\bar{\tau}$  между столкновениями ион сдвигается в поперечной плоскости на

$$\lambda = \frac{qE_D}{m} \frac{\bar{\tau}^2}{2}.$$

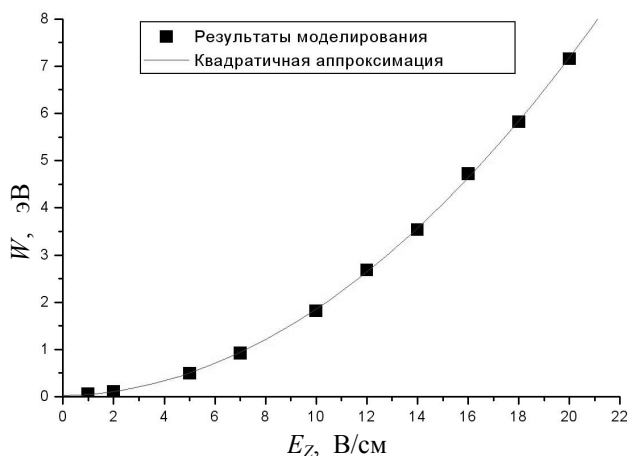
Отношение амплитуды быстрых осцилляций к величине этого сдвига

$$\frac{a_\Omega}{\lambda} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\bar{\nu}^2}{f^2} = \frac{1}{2\pi^2} \gamma^2. \quad (44)$$

Таким образом, при  $\bar{\nu} < f$  имеем  $\lambda > a_\Omega$  — одно столкновение иона с молекулами буферного газа происходит в среднем за несколько быстрых осцилляций. Наоборот, при  $\bar{\nu} > f$   $\lambda < a_\Omega$  — за период быстрых осцилляций происходит несколько столкновений. Интересна переходная область, когда  $\bar{\nu} \approx f$ , и можно ожидать появления особенностей, возможно, резонансных в свойствах рассматриваемой системы. Данный вопрос требует дополнительного исследования. Заметим, что движение ионов в ЭГД-полях носит дробный характер. Оно состоит в чередовании промежутков времени свободного (без столкновений) движения в электрическом поле и промежутков времени взаимодействия (столкновений) с молекулами, которые на много порядков меньше первых, т. е. могут рассматриваться точечными во временном масштабе. Именно этим обстоятельством можно



**Рис. 2.** Дрейфовая скорость  $v_d$  ионов в случае поляризованного взаимодействия для  $m = 28$ ,  $M = 28$  в зависимости от величины напряженности продольного поля  $E_z$



**Рис. 3.** Средняя энергия  $W$  ионов в случае поляризованного взаимодействия для  $m = 28$ ,  $M = 28$  в зависимости от величины напряженности продольного поля  $E_z$

объяснить дополнительный разогрев ионов в радиочастотном поле, который связан со случайным характером распределения моментов времени столкновений ионов с молекулами в пределах периода изменения внешнего поля.

### ТЕСТИРОВАНИЕ

Тестирование процедуры моделирования движения ионов в газе под действием электрического поля проводилось как с точки зрения столкновительной динамики, так и с точки зрения динамики в переменном электрическом поле.

В первом случае моделировался дрейф ионов в газе молекул  $N_2$  ( $M = 28$  а.е., поляризуемость  $\alpha_p = 1.76 \text{ \AA}^3$ ) под действием продольного однородного и постоянного во времени электрического поля:  $\mathbf{E}_s = (0, 0, E_z)$ ,  $\mathbf{E}_D = \mathbf{0}$ . Варьировалась величина продольной составляющей поля  $E_z$  и вычислялись дрейфовая скорость ионов  $v_d = \langle v_z \rangle$  и соответственно коэффициент подвижности  $k = v_d / E_z$ , средняя энергия ионов  $W = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ , а также коэффициенты поперечной и продольной диффузии

$$\begin{aligned} D_{\perp} &= \langle x^2 + y^2 \rangle / (4t_d), \\ D_{\parallel} &= \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle / (2t_d). \end{aligned} \quad (45)$$

Здесь и далее символ  $\langle \dots \rangle$  означает среднее по ансамблю частиц, полученное в результате компьютерного моделирования в фиксированный момент времени дрейфа  $t_d$ . Отметим, что результаты моделирования с хорошей точностью удовлетворяют условию эргодичности: средняя по времени z-компонента скорости отдельного иона (скорость дрейфа) равна средней скорости по ансамблю  $\langle v_z \rangle$ .

Результаты представлены на рис. 2, 3 и в таблице для поляризованного потенциала и на рис. 4, 5 для потенциала абсолютно упругих шаров.

В случае чисто поляризованного потенциала ряд вычисленных значений дрейфовой скорости с высокой точностью (погрешность менее 1%) аппроксимируется прямой (см. рис. 2), и, следовательно, коэффициент подвижности не зависит от напряженности электрического поля. Его значение с большой точностью соответствует известному выражению для подвижности в случае поляризованного потенциала [7]

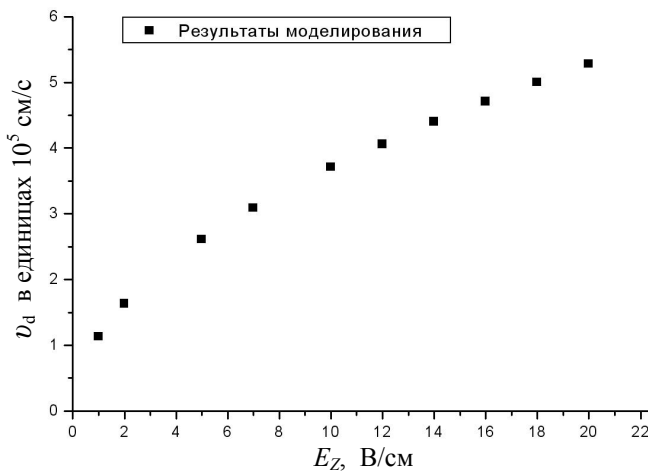
$$k = \frac{q}{\mu \bar{v}}, \quad (46)$$

где, как и выше,  $q$  — заряд иона,  $\mu$  — приведенная масса,  $\bar{v}$  — средняя частота столкновений. Наилучшая аппроксимация достигается при таких значениях шага дискретизации уравнений движения по времени, при которых вероятность столкновения на данном временном шаге менее 0.1.

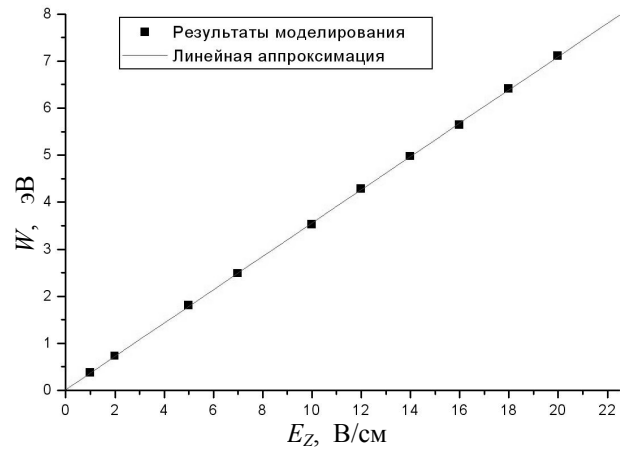


Значения параметров задачи, полученные в результате компьютерного эксперимента по моделированию движения ионов с массами  $m = 1, 28$  и  $133$  а.е.м. в газе молекул  $N_2$  при  $p = 1$  мм рт. ст. и  $T = 300$  К (концентрация молекул  $n = 3.22 \times 10^{16}$  см $^{-3}$ )

Характеристика	$m = 1$			$m = 28$			$m = 133$		
$E_z, \text{В/см}$	2	10	20	2	10	20	2	10	20
$D_{\square}^w, 10^2 \times \text{см}^2/\text{с}$	2.50	9.75	31.2	0.566	0.805	1.47	0.480	0.620	0.985
$D_{\square}, 10^2 \times \text{см}^2/\text{с}$	2.63	9.72	28.3	0.640	0.867	1.49	0.507	0.633	0.963
$D_{\perp}^w, 10^2 \times \text{см}^2/\text{с}$	2.52	9.06	29.5	0.573	0.680	0.933	0.458	0.499	0.604
$D_{\perp}, 10^2 \times \text{см}^2/\text{с}$	2.56	9.07	27.5	0.628	0.701	0.974	0.485	0.517	0.619
$k, 10^3 \times \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	8.87	9.03	8.96	2.32	2.39	2.39	1.85	1.88	1.87



**Рис. 4.** Дрейфовая скорость  $v_d$  ионов в случае потенциала взаимодействия упругих шаров для  $m = 28, M = 28$  в зависимости от величины напряженности продольного поля  $E_z$



**Рис. 5.** Средняя энергия  $W$  ионов в случае потенциала взаимодействия упругих шаров для  $m = 28, M = 28$  в зависимости от величины напряженности продольного поля  $E_z$

Значения средней энергии  $W$  в зависимости от напряженности электрического поля для чисто поляризационного потенциала взаимодействия с высокой точностью (погрешность менее 1 %) допускают квадратичную аппроксимацию (см. рис. 3) и соответствуют соотношению Ванье для средней энергии дрейфующих ионов [11]

$$W^w = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} (m + M) v_d^2. \quad (47)$$

В таблице представлены рассчитанные по результатам компьютерного моделирования в соответствии с формулами (45) коэффициенты поперечной и продольной диффузии для ряда масс ионов и значений напряженности электрического поля. Для сравнения там же приведены значения

коэффициентов диффузии, рассчитанных в соответствии с соотношениями Ванье [11]:

$$\begin{aligned} D_{\perp}^w &= \frac{v_d}{a} \langle v_x^2 \rangle = \frac{v_d}{2a} \langle v_{xy}^2 \rangle, \\ D_{\square}^w &= \frac{v_d}{a} (\langle v_z^2 \rangle - v_d^2) = \frac{v_d}{a} \langle (v_z - v_d)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (48)$$

Здесь  $a = qE_z/m$  — ускорение иона под действием электрического поля. Наши расчеты соответствуют этим выражениям в пределах относительной погрешности, меньшей 10 %.

В таблице приведены также полученные в результате компьютерного моделирования значения коэффициентов подвижности. Экспериментальные значения коэффициентов подвижности и диффузии в пределе нулевого поля [11], пересчитанные

для  $p=1$  мм рт.ст., составляют: 1) для  $N_2^+$  в  $N_2$  —  $k=0.152 \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $D=39.7 \text{ см}^2/\text{с}$ ; 2) для  $Cs^+$  в  $N_2$  —  $k=0.185 \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $D=47.7 \text{ см}^2/\text{с}$ .

Для тяжелых ионов соответствие с экспериментом отличное. Для ионов  $N_2^+$ , дрейфующих в  $N_2$ , в реальном эксперименте присутствует резонансная перезарядка. В нашем компьютерном эксперименте резонансная перезарядка не моделировалась, что, естественно, приводит к более высоким значениям рассчитанных коэффициентов подвижности и диффузии по сравнению с экспериментальными данными. Однако наши значения близки к имеющимся в литературе (см., например, [11]) экспериментальным данным для близких по массе ионам, которые не испытывают резонансной перезарядки при столкновении с молекулой  $N_2$ . Например, подвижность  $Na^+$  в  $N_2$  при  $p=1$  мм рт.ст. составляет  $0.22 \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Зависимости дрейфовой скорости и средней энергии ионов от величины электрического поля в случае потенциала взаимодействия абсолютно упругих шаров представлены на рис. 4 и 5. Средняя энергия дрейфующих ионов линейно зависит от  $E_z$ , дрейфовая скорость растет пропорционально  $\sqrt{E_z}$ , соответственно коэффициент подвижности убывает обратно пропорционально  $\sqrt{E_z}$  в полном соответствии с теоретическими представлениями [11].

Комбинированная модель взаимодействия — отталкивание на малых расстояниях в соответствии с потенциалом (2) в приближении эффективного радиуса взаимодействия (3) и притяжение на больших расстояниях в соответствии с поляризационным потенциалом (4) в приближении Ланжевена (5) — тестировалась на примере моделирования дрейфа ионов с массами  $m=28, 133$  и  $1000$  а.е.м. в газе молекул  $N_2$ . Для этих ионов константа скорости поляризационного захвата  $\sigma_p v$  при столкновении с молекулой  $N_2$  составляет соответственно  $8.26 \times 10^{-10}$ ,  $6.43 \times 10^{-10}$  и  $5.82 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Для давления  $p=1$  Торр (концентрация молекул  $n=3.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) формула (46) дает следующие значения подвижности:  $k=2.3 \times 10^3$ ,  $1.8 \times 10^3$  и  $1.6 \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  соответственно. Наши расчеты дали  $k=2.7 \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для  $m=28$  при  $E_z \leq 100 \text{ В/см}$ ;  $k=2.1 \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для  $m=133$  при  $E_z \leq 70 \text{ В/см}$  и  $k=1.7 \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для  $m=1000$  при  $E_z \leq 40 \text{ В/см}$ . При больших значе-

ниях напряженности электрического поля, как показывает контроль характера столкновений, предусмотренный в программе, доля поляризационных столкновений начинает убывать, растет доля столкновений, обусловленных отталкивательной ветвью потенциала взаимодействия. Наблюдается заметное отклонение вычисленных значений подвижности от значений, даваемых формулой (46), — подвижность начинает убывать обратно пропорционально  $\sqrt{E_z}$ .

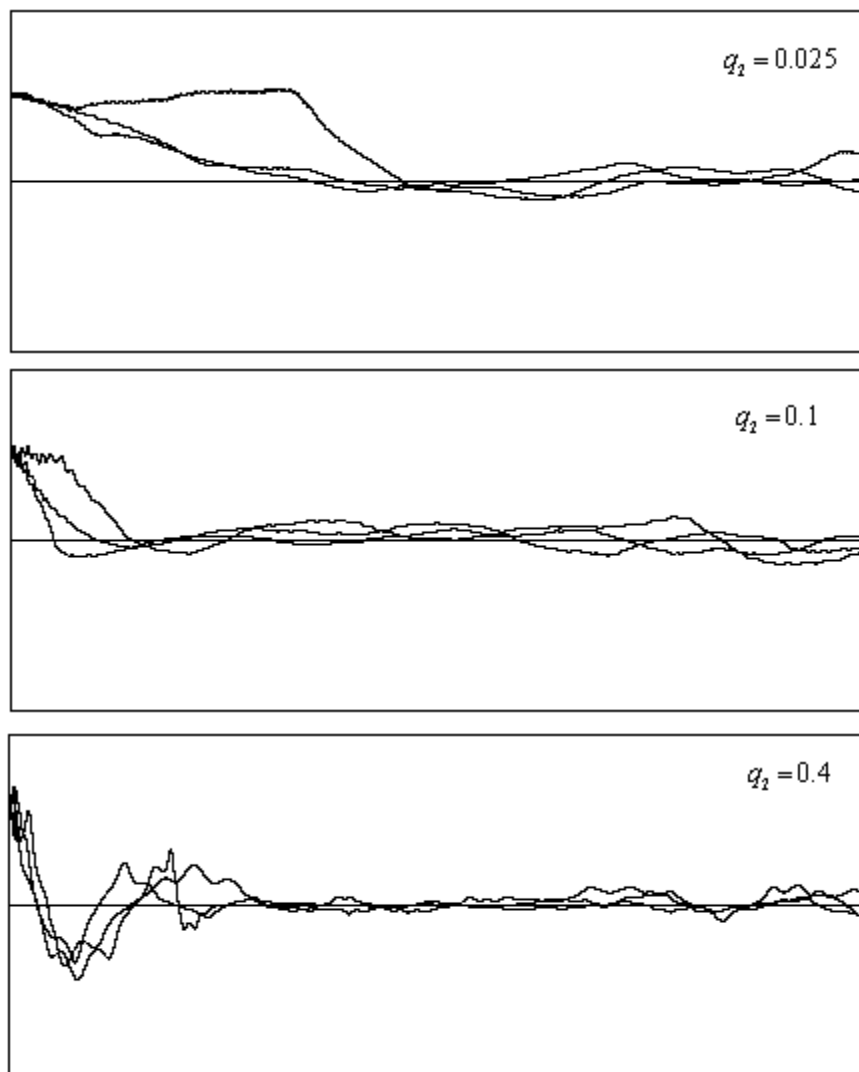
Таким образом, предложенная процедура дает значения подвижности с относительной погрешностью, меньшей 20 %. Для чисто поляризационного взаимодействия в области малых напряженностей электрического поля погрешность меньше 1 %.

С точки зрения динамики иона в высокочастотном электрическом поле тестирование предложенной процедуры и ее программной реализации проводилось на основании исследования устойчивости движения иона в квадрупольном радиочастотном поле.

На рис. 6 представлены траектории ионов, стартующих из одной точки в поперечной плоскости квадрупольного радиочастотного поля. Ионы дрейфуют под действием продольного постоянного поля в буферном газе. Отчетливо наблюдается фокусировка ионов — стягивание к оси квадрупольного поля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны и протестированы процедуры компьютерного моделирования движения ионов в неоднородных переменных во времени электрогазодинамических полях. Процедуры основаны на комбинированной модели взаимодействия ионов с молекулами газа, описывающей рассеяние ионов в широкой области энергий и учитывающей единым образом взаимодействие иона с молекулой как в области отталкивания в приближении эффективного радиуса, так и в области притяжения в приближении Ланжевена для поляризационного потенциала. Тестирование процедур проводилось на основе вычисления коэффициентов подвижности и диффузии. Полученные в результате компьютерного моделирования значения коэффициентов подвижности при малых напряженностях электрического поля удовлетворяют соотношению Ванье для чисто поляризационного потенциала с относительной погрешностью, меньшей 1 %, значения коэффициентов диффузии — с относительной погрешностью, меньшей 10 %. Рассчитанные значения удовлетворительно совпадают с имеющимися экспериментальными данными.



**Рис. 6.** Траектории ионов в квадрупольном поле ( $U_0 = 0$ ,  $V_0 = 598$  В) для  $m = 133$ ,  $M = 28$ ,  $n = 0.322 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ( $p = 0.1$  Торр,  $\bar{v} = 0.207 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ ).

Приложено продольное поле  $E_z = 20$  В/см. Область дрейфа  $0 \leq Z \leq 10$  см,  $r_0 = 2$  см, точка старта  $r = 1$  см. Варьируется параметр  $q_2$  (36)

Правильно передается переход от поляризационного потенциала (независимость коэффициентов подвижности от напряженности электрического поля) к потенциалу отталкивания (убывание обратно пропорционально  $\sqrt{E_z}$ ).

Разработанные модели и соответствующие вычислительные процедуры позволяют вводить не изотропные модели рассеяния (анизотропный потенциал взаимодействия) и применимы при расчете траекторий движения ионов в неоднородных газовых потоках и в переменных во времени неоднородных электрических полях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Douglas D.J., French J.B. Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992. Vol. 3. P. 398–408. Doi: 10.1016/1044-0305(92)87067-9.
2. Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G. A collisional focusing ion guide for coupling an atmospheric pressure ion source to a mass spectrometer // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 1997. Vol. 124. P. 112–119. Doi: 10.1016/S0168-583X(97)00068-2.
3. Schwarz S., Bollen G., Lawton D., Lofy P. et al. The low-energy-beam and ion-trap facility at NSCL/MSU // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2003. Vol. 204. P. 507–511. Doi: 10.1016/S0168-583X(97)00068-2.

4. Gerlich D. Inhomogeneous RF fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions // *Adv. Chem. Phys.* 1998. Vol. 82. P. 1–176. Doi: 10.1002/9780470141397.ch1.
5. Reid G.E., Wells J.M., Badman E.R., McLuckey S.A. Performance of a quadrupole ion trap mass spectrometer adapted for ion/ion reaction studies // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 222. P. 243–258. Doi: 10.1016/S1387-3806(02)00984-3.
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. Щербаков А.П. Численное моделирование транспортировки ионных пучков в электрогазодинамических полях // *Научное приборостроение*. Л.: Наука, 1988. С. 46–55.
8. Бородинов А.Г., Щербаков А.П. О моделировании процесса формирования ионного пучка в газодинамических источниках ионов // *Научное приборостроение*. Л.: Наука, 1990. С. 10–14.
9. Бородинов А.Г., Веренчиков А.Н., Щербаков А.П. Исследование транспортировки ионов в газодинамических системах // *ЖТФ*. 1991. Т. 61, № 6. С. 1–7.
10. Бородинов А.Г., Огородников А.К., Щербаков А.П. Исследование транспортировки ионов в газодинамических источниках и оптимизация системы формирования и фокусировки пучка // *Научное приборостроение*. 1993. Т. 3, № 2. С. 79–85.
11. Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
12. Леонас В.Б. Исследование короткодействующих межмолекулярных сил // *УФН*. 1972. Т. 107, № 1. С. 29–56.
13. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: Мир, 1967. 832 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Механика*. М.: Наука, 1973. 208 с.
15. Ермаков С.М. Метод Монте-Карло и смежные вопросы. Изд. 2-е. М.: ГРФМЛ "Наука", 1975. 472 с.
16. Щербаков А.П. Методы компьютерного моделирования процессов атомного рассеяния в задачах научного приборостроения // *Научное приборостроение*. 2003. Т. 13, № 1. С. 14–23. URL: <http://213.170.69.26/mag/2003/full1/Art2.pdf>.
17. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. В 2-х томах. Т. 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 738 с.
18. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. 176 с.

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

Контакты: Щербаков Анатолий Петрович,  
[anpshch@yandex.ru](mailto:anpshch@yandex.ru)

Материал поступил в редакцию: 14.10.2016

## SIMULATION OF ION-MOLECULE COLLISIONS IN INHOMOGENEOUS TIME-DEPENDENT ELECTROGASDYNAMIC FIELDS

A. P. Scherbakov

*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia*

Computer based procedures have been developed and tested to simulate the ion motion in inhomogeneous time-dependent electrogasdynamic fields. Procedures are based on combined model of ion-molecule collision. This combined approach takes into account both repulsive and attractive region of the interaction potential and correctly describes the ion scattering over a wide range of collision energies. Models and computational procedures developed enable to introduce the anisotropic modes of scattering. Monte Carlo simulation of free path length or free time is based on time discretization technique, which is well combined with discretization of motion equations.

*Keywords:* collision cross section, mobility, diffusion, polarization potential, hard sphere potential, electrogasdynamic field

### REFERENCES

1. Douglas D.J., French J.B. Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1992, vol. 3, pp. 398–408. Doi: 10.1016/1044-0305(92)87067-9.
2. Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G. A collisional focusing ion guide for coupling an atmospheric pressure ion source to a mass spectrometer. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, 1997, vol. 124, pp. 112–119. Doi: 10.1016/S0168-583X(97)00068-2.
3. Schwarz S., Bollen G., Lawton D., Lofy P., Morrissey D.J., Ottarson J., Ringle R., Schury P., Sun T., Varentsov V., Weissman L. The low-energy-beam and ion-trap facility at NSCL/MSU. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*, 2003, vol. 204, pp. 507–511. Doi: 10.1016/S0168-583X(97)00068-2.
4. Gerlich D. Inhomogeneous RF fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions. *Adv. Chem. Phys.*, 1998, vol. 82, pp. 1–176. Doi: 10.1002/9780470141397.ch1.
5. Reid G.E., Wells J.M., Badman E.R., McLuckey S.A. Performance of a quadrupole ion trap mass spectrometer adapted for ion/ion reaction studies. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 222, pp. 243–258. Doi: 10.1016/S1387-3806(02)00984-3.
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, pp. 155–174. Doi: 10.1016/S1387-3806(02)00960-0.
7. Scherbakov A.P. [Numerical modeling of transportation of ionic bunches in electrogasdynamic fields]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], Leningrad, Nauka Publ., 1988, pp. 46–55. (In Russ.).
8. Borodinov A.G., Scherbakov A.P. [About modeling of process of formation of an ionic bunch in gasdynamic sources of ions]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], Leningrad, Nauka Publ., 1990, pp. 10–14. (In Russ.).
9. Borodinov A.G., Verenchikov A.N., Scherbakov A.P. [Research of transportation of ions in gasdynamic systems]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of technical physics], 1991, vol. 61, no. 6, pp. 1–7. (In Russ.).
10. Borodinov A.G., Ogorodnikov A.K., Scherbakov A.P. [Research of transportation of ions in gasdynamic sources and optimization of system of formation and focusing of a bunch]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 1993, vol. 3, no. 2, pp. 79–85. (In Russ.).
11. Mason E., McDaniel E.W. *Transport Properties of Ions in Gases*. Wiley, 1976 (Russ. ed.: Mack-Daniel' I., Mezon E. *Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazah*. Moscow, Mir Publ., 1976. 422 p.).
12. Leonas V.B. [Research of short-range intermolecular forces]. *UFN* [Advances in Physical Sciences], 1972, vol. 107, no. 1, pp. 29–56. (In Russ.).
13. McDaniel E. *Collision Phenomena in Ionized Gases*. New York, Wiley, 1964 (Russ. ed.: Mack-Daniel' I. *Processy stolknovenij v ionizovannyh gazah*. Moscow, Mir Publ., 1967. 832 p.).
14. Landau L.D., Lifshic E.M. *Mekhanika* [Mechanics]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 208 p. (In Russ.).
15. Ermakov S.M. *Metod Monte-Karlo i smezhnye voprosy* [Monte Carlo method and related issues]. Second Edition. Moscow, Nauka Publ., 1975. 472 p. (In Russ.).
16. Scherbakov A.P. [Computer simulation of atom scattering as applied to problems of scientific instrumentation]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2003, vol. 13, no. 1, pp. 14–23. URL: <http://213.170.69.26/mag/2003/full1/Art2.pdf>. (In Russ.).
17. Feller W. *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*. Vol. 2. Second Edition. Wiley, 1983. 704 p. (Russ. ed.: Feller V. *Vvedenie v teoriyu veroyatnostej i ee prilozheniya*. Vol. 2. Translation from English. Moscow, Mir Publ., 1984. 738 p.).
18. Heerman D.W. *Computer simulations methods in theoret-*

*ical physics*. Springer-Verlag, 1986 (Russ. ed.: Heerman D.V. *Metody komp'yuternogo ehksperimenta v teoreticheskoj fizike*. Moscow, Nauka Publ., 1990. 176 p.).

Contacts: *Scherbakov Anatoliy Petrovich*,  
anpshch@yandex.ru

Article received in edition: 14.10.2016