

УДК 537.534.7

© А. П. Щербаков, 2019

О ПРОЦЕДУРЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАССЕЯНИЯ
НА СУПЕРПОЗИЦИИ ДВУХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Получены простые выражения для классического сечения рассеяния на суперпозиции отталкивательного потенциала абсолютно упругой сферы и потенциала притяжения вида $V(r) = -\gamma/r^n$, ($n > 2$). Эти выражения представлены в виде аналитических функций от энергии относительного движения в двух областях ее изменения. Развитая процедура моделирования столкновения хорошо сочетается с дискретизацией уравнений движения заряженной частицы в электрическом поле. Описан соответствующий алгоритм в рамках метода статистического моделирования Монте-Карло. Намечены пути обобщения предложенной модели на случай анизотропного потенциала отталкивания.

Кл. сл.: сечение столкновения, поляризационный потенциал, потенциал упругих шаров, суперпозиция потенциалов

ВВЕДЕНИЕ

Спектрометрия ионной подвижности (Ion Mobility Spectrometry — IMS), особенно в сочетании с масс-спектрометрией (IMS-MS), оказалась мощным универсальным методом изучения структуры биомолекул в газовой фазе [1–3]. Важным этапом применения метода IMS-MS является широкое математическое моделирование с целью установления связи получаемых в экспериментах значений сечений столкновения со структурой биомолекул [3, 4]. Утверждается [3], что сечение рассеяния является в высшей степени информативным параметром и что IMS-MS имеет огромное практическое значение для структурной биологии. Структурные исследования с помощью IMS-MS основаны на сравнении экспериментально измеренных транспортных сечений с сечениями, рассчитанными для модельных структур [5]. Основная трудность в применении IMS-MS — длительность процесса сопоставления экспериментальных данных со структурами и моделями.

Разработан широкий спектр алгоритмов для расчетов транспортных сечений для модельных теоретических структур. Среди них наиболее распространенными являются проекционное приближение (projection approximation) [6–9], приближение локальной вероятности столкновения (local collision probability approximation) [10], траекторные методы (trajectory methods) [11], метод расчета сечений рассеяния с использованием представлений о поверхностях фиксированной постоянной электронной плотности (Scattering on Electron Density Isosurfaces — SEDI) [12], воспроизводящих, по мнению авторов, форму молекулы. Эти методы

обладают разной степенью адекватности и точности, но все они требуют больших вычислительных (включая временные) ресурсов. Поэтому нам представляется полезным использовать для предварительного качественного анализа простые модельные представления о потенциале взаимодействия молекулярного иона с молекулой буферного газа.

К числу таких моделей относится, например, сочетание отталкивательного потенциала абсолютно упругой сферы на малых расстояниях, ответственного за рассеяние при больших энергиях, с поляризационным потенциалом притяжения на больших расстояниях, ответственным за рассеяние при малых энергиях. Такие модели были с успехом использованы в задачах компьютерного моделирования процессов транспортировки ионов в неоднородных электрогазодинамических полях, включая поля, переменные во времени [13, 14]. Развитые в этих работах вычислительные процедуры позволяют вводить в рассмотрение неізотропные модели рассеяния, что особенно актуально для задач протеомики, в которых потенциал взаимодействия не является сферически симметричным.

В упомянутых работах [13, 14] критерием перехода при росте энергии столкновения от модели постоянной средней частоты столкновений $\bar{\nu} = N\sigma_p(v)$, $v = \text{const}$, справедливой для поляризационного потенциала, к модели постоянной средней длины свободного пробега $\bar{\lambda} = 1/N$, $\sigma_a = \text{const}$, справедливой для потенциала абсолютно упругой сферы, было условие $\sigma_p(v) < \sigma_a$. В этих соотношениях $\sigma_p(v)$ — сечение поляризационного захвата, убывающего с ростом энергии столкнове-

ния; $\sigma_a = \pi a^2$ — сечение рассеяния на абсолютно упругой сфере радиуса a ; N — концентрация молекул буферного газа; v — относительная скорость. Указанное условие вытекает из рассмотрения каждого из потенциалов отдельно и не учитывает их совместное действие, например, фокусировку рассеиваемых частиц на упругую сферу.

В настоящей работе рассматривается классическая задача о рассеянии частицы полем суперпозиции двух потенциалов: отталкивательного потенциала абсолютно упругой сферы и потенциала притяжения вида $V(r) = -\gamma/r^n$, $n > 2$. При $n = 4$ имеем потенциал взаимодействия точечного заряда и наведенного дипольного момента — поляризационный потенциал. Эта задача не допускает аналитического решения, однако анализ потенциальных кривых взаимодействия позволяет получить оценки для сечения рассеяния.

СЕЧЕНИЕ РАССЕЙЯНИЯ

Итак, эффективная потенциальная энергия такой системы при $r > a$ с учетом центробежного члена имеет вид [15]

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{b^2 E}{r^2} - \frac{\gamma}{r^n}. \quad (1)$$

Здесь b — прицельный параметр, E — энергия относительного движения. При заданной энергии E семейство кривых эффективной потенциальной энергии параметризовано значением прицельного параметра b . Ход этих кривых при различных значениях прицельного параметра схематично изображен на рис. 1. Вертикальными прямыми показан потенциал абсолютно упругой сферы (бесконечно высокий потенциальный барьер) при различных значениях ее радиуса a .

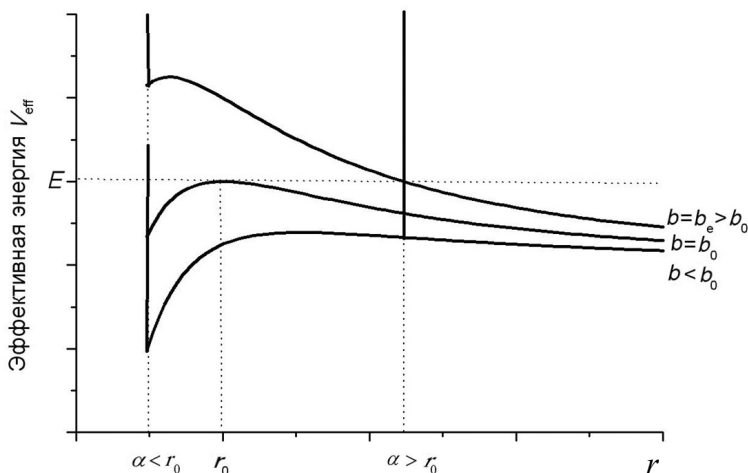


Рис. 1. Семейство кривых эффективной потенциальной энергии для различных значений прицельного параметра b . Вертикальные прямые — потенциал абсолютно упругой сферы радиуса a

Обозначим через b_0 то значение прицельного параметра, при котором $V_{\text{eff}}(r)$ в точке максимума r_0 касается прямой $V_{\text{eff}}(r) = E$. Легко показать, что

$$r_0 = \left(\frac{(n-2)\gamma}{2E} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

$$b_0^2 = \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{n}} \left(\frac{n\gamma}{2E} \right)^{\frac{2}{n}}. \quad (3)$$

При $b = b_0$ начинается орбитирование (падение на центр) в потенциале $V(r) = -\gamma/r^n$, $n > 2$ [15]. Падают на центр все частицы с прицельными параметрами $b \leq b_0$.

Заметим, что выбор сечения орбитирования в качестве сечения рассеяния на поляризационном потенциале равносильно отбрасыванию вкладов в сечение всех прицельных параметров $b > b_0$. При этом ограничиваются рассеянием на углы, большие минимального [16]

$$\theta_{\min} = \frac{\gamma \sqrt{\pi} \Gamma((n+1)/2)}{E b_0^n \Gamma(n/2)}. \quad (4)$$

Ограничение снизу рассматриваемой области углов рассеяния необходимо при классическом описании рассеяния на нефинитном (простирающемся до бесконечности) потенциале [17], поскольку полное классическое сечение без ограничения области изменения углов рассеяния обращается в бесконечность. При квантовом описании полное сечение конечно и для нефинитных, достаточно быстро убывающих на бесконечности потенциалов [18], в частности, при $n > 2$.

Для любого значения радиуса a абсолютно упругой сферы всегда найдется значение энергии E_0 , при которой точка максимума кривой эффективной потенциальной энергии совпадает с радиусом сферы ($r_0 = a$), а прямая $E = \text{const}$ касается кривой в этой точке (см. рис. 1). А именно, как следует из соотношения (2),

$$E_0 = \gamma \frac{n-2}{2a^n}. \quad (5)$$

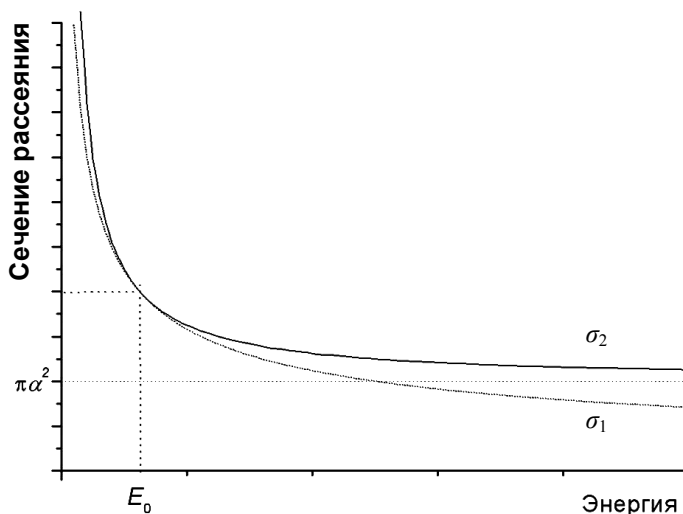
Причем $a > r_0$ при $E > E_0$ и $a < r_0$ при $E < E_0$.

Если $E < E_0$, то $a < r_0$, и абсолютно упругой сферы достигают и рассеиваются на ней частицы с прицельными параметрами $b < b_0$ (см. рис. 1). Сечение рассеяния таких частиц есть сечение орбитирования

$$\sigma_1 = \pi b_0^2 = \pi \left(\frac{n}{n-2} \right)^{\frac{n-2}{n}} \left(\frac{n\gamma}{2E} \right)^{\frac{2}{n}}. \quad (6)$$

Если $E > E_0$, то $a > r_0$, и абсолютно упругой сферы достигают и рассеиваются на ней частицы с прицельными параметрами $b < b_c$ (см. рис. 1), где b_c — то значение прицельного параметра, при котором $V_{\text{eff}}(a) = E$. Получаем $b_c^2 = a^2 + \gamma/(Ea^{n-2})$ и сечение рассеяния

$$\sigma_2 = \pi b_c^2 = \pi a^2 \left(1 + \frac{\gamma}{Ea^n} \right). \quad (7)$$



Это сечение больше сечения рассеяния на отдельной абсолютно упругой сфере $\sigma_a = \pi a^2$ из-за притяжения в потенциале $V(r) = -\gamma/r^n$. При $E \rightarrow \infty$ $\sigma_2 \rightarrow \sigma_a = \pi a^2$.

Таким образом, полное классическое сечение рассеяния на суперпозиции двух потенциалов на углы, большие θ_{\min} , представляется аналитическими выражениями в двух областях изменения энергии относительного движения:

$$\sigma(E) = \begin{cases} \sigma_1(E) & \text{при } E < E_0, \\ \sigma_2(E) & \text{при } E > E_0, \end{cases} \quad (8)$$

где $\sigma_1(E)$ и $\sigma_2(E)$ даются формулами (6) и (7) соответственно. Ход этих кривых схематически представлен на рис. 2. В точке $E = E_0$ происходит их касание.

Для поляризационного потенциала ($n = 4$) имеем

$$\begin{aligned} \sigma_1(E) &= 2\pi \sqrt{\frac{\gamma}{E}}, \\ \sigma_2 &= \pi a^2 \left(1 + \frac{\gamma}{Ea^4} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

ПРОЦЕДУРА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Встраивание процедуры моделирования столкновений в процедуру дискретизации уравнений движения иона во внешнем поле [14] по времени проводится в следующей последовательности.

Рис. 2. Ход кривых зависимостей сечений $\sigma_1(E)$ и $\sigma_2(E)$ от энергии относительного движения E . Полное классическое сечение рассеяния на суперпозиции двух потенциалов дается кривой $\sigma_1(E)$ при $E < E_0$ и кривой $\sigma_2(E)$ при $E > E_0$

Пусть задан шаг интегрирования уравнений движения Δt .

– Вычисляется значение энергии E_0 по формуле (5).

– В рассматриваемой точке пространства с координатой \mathbf{r} и с локальной концентрацией молекул буферного газа $N(\mathbf{r})$ разыгрываются с помощью монте-карловской процедуры (процедура подробно описана в работе [14]) значения относительной скорости v и энергии относительного движения E . Вычисляется сечение столкновения по формулам (8) и определяется средняя локальная частота столкновений в рассматриваемой точке $\bar{v}(\mathbf{r}) = N(\mathbf{r})\sigma(E)v$. С вероятностью $P = \bar{v}(\mathbf{r})\Delta t$ на рассматриваемом шаге интегрирования моделируется рассеяние иона на молекуле газа, результаты которого принимаются за новые начальные условия интегрирования уравнений движения.

– Если уравнения движения параметризованы длиной траектории s и задан шаг интегрирования Δs , то вероятность столкновения на рассматриваемом шаге вычисляется по формуле $P = N(\mathbf{r})\sigma(E)\Delta s$.

Представленная модель в рамках метода статистического моделирования (метода Монте-Карло) естественным образом обобщается на случай потенциала отталкивания, не обладающего сферической симметрией. Для этого можно, например, принять параметр модели a случайной величиной, распределенной на некотором промежутке (a_1, a_2) с плотностью вероятности $p(a)$, отвечающей форме отталкивательной сердцевины потенциала. В частности, для эллиптической формы можно предложить следующий алгоритм генерирования случайной величины a . Пусть φ — равномерно распределенная на промежутке $[0, 2\pi)$ случайная величина, тогда для случайной величины a имеем $a = \sqrt{a_1^2 \cos^2 \varphi + a_2^2 \sin^2 \varphi}$. Варьируя параметры a_1 и a_2 (полуоси эллипса), меняем его эксцентриситет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены простые выражения в виде функций от энергии относительного движения для классического сечения рассеяния атомной частицы на суперпозиции отталкивательного потенциала абсолютно упругой сферы и потенциала притяжения вида $V(r) = -\gamma/r^n$, ($n > 2$).

Описан алгоритм встраивания процедуры моделирования столкновений в процедуру интегрирования уравнений движения иона во внешнем поле в рамках метода статистического моделирования. Намечены пути обобщения представленной модели на случай потенциала отталкивания, не обладающего сферической симметрией. Полученные выражения позволяют строить быстрые и эффективные процедуры моделирования движения ионов в электрогазодинамических полях, включая неоднородные и зависящие от времени поля в широком диапазоне значений напряженности поля и концентраций газа.

Работа выполнена в рамках государственного задания 075-00780-19-00 по теме № 0074-2019-0009 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabelica V., Marklund E. Fundamentals of ion mobility spectrometry // Current opinion in chemical biology. 2018. Vol. 42. P. 51–59. DOI: 10.1016/j.cbpa.2017.10.022
2. Dixit S.M., Polasky D.A., Ruotolo B.T. Collision induced unfolding of isolated proteins in the gas phase: past, present, and future // Current opinion in chemical biology. 2018, Vol. 42. P. 93–100. DOI: 10.1016/j.cbpa.2017.11.010
3. Marklund E.G., Degiacomi M.T., Robinson C.V., Baldwin A.J., Benesch J.L. Collision cross sections for structural proteomics // Structure. 2015. Vol. 23. P. 791–799. DOI: 10.1016/j.str.2015.02.010
4. Lei T., McLean J.R., McLean J.A., Russell D.H. A collision cross-section database of singly-charged peptide ion // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2007. Vol. 18. P. 1232–1238. DOI: 10.1016/j.jasms.2007.04.003
5. Young M.N., Bleiholder C. Molecular structures and momentum transfer cross sections: the influence of the analyte charge distribution // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2017. Vol. 28. P. 619–627. DOI: 10.1007/s13361-017-1605-3
6. Bleiholder C., Wyttenbach T., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (I). Method // International journal of mass spectrometry. 2011. Vol. 308, is. 1. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.ijms.2011.06.014
7. Bleiholder C., Contreras S., Do T.D., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (II). Model parameterization and definition of empirical shape factors for proteins // International journal of mass spectrometry. 2013. Vol. 345–347. P. 89–96. DOI: 10.1016/j.ijms.2012.08.027

8. Anderson S.E., Bleiholder C., Brocker E.R., Stang P.J., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (III). Application to supramolecular coordination-driven assemblies with complex shapes // *International journal of mass spectrometry*. 2012. Vol. 330–332. P. 78–84. DOI: 10.1016/j.ijms.2012.08.024
9. Bleiholder C., Contreras S., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (IV). Application to polypeptides // *International journal of mass spectrometry*. 2013. Vol. 354–355. P. 275–280. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.06.011
10. Bleiholder C. A local collision probability approximation for predicting momentum transfer cross sections // *The analyst*. 2015. Vol. 140, is. 20. P. 6804–6813. DOI: 10.1039/c5an00712g
11. Mesleh M.F., Hunter J.M., Shvartsburg A.A., Schatz G.C., Jarrold M.F. Structural information from ion mobility measurements: effects of the long-range potential // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, is. 40. P. 16082–16086. DOI: 10.1021/jp961623v
12. Alexeev Y., Fedorov D.G., Shvartsburg A.A. Effective ion mobility calculations for macromolecules by scattering on electron clouds // *J. Phys. Chem A*. 2014. Vol. 118, is. 34. P. 6763–6772. DOI: 10.1021/jp505012c
13. Баврина О.О., Щербаков А.П. О некоторых оценках для критерия начала фрагментации молекулярных ионов в электрогазодинамических полях // *Научное приборостроение*. 2013. Т. 23, № 2. С. 67–72. URL: <http://iairas.ru/mag/2013/abst2.php#abst8>
14. Щербаков А.П. Процедура моделирования столкновений ионов с молекулами в неоднородных переменных во времени электрогазодинамических полях // *Научное приборостроение*. 2016. Т. 26, № 4. С. 64–76. URL: <http://iairas.ru/mag/2016/abst4.php#abst6>
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Механика*. М.: Наука, 1973. 208 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://iairas.ru/mag/2003/abst1.php#abst2>
17. Мак-Даниель И. *Процессы столкновений в ионизованных газах*. М.: Мир, 1967. 832 с.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика*. Т. III. *Квантовая механика*. М.: Наука, 1974. 752 с.

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

Контакты: Щербаков Анатолий Петрович,
anpshch@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 22.12.2019

SIMULATION OF SCATTERING ON THE SUPERPOSITION OF TWO POTENTIALS

A. P. Shcherbakov

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

Simple expressions are obtained for cross section of classical scattering by combination of repulsive hard sphere potential of an absolutely elastic sphere and attractive long-range potential of the form $V(r) = -\gamma/r^n$, ($n > 2$). These expressions are given in terms of analytical functions of the energy of relative motion in two regions of relative collision energy variation. The developed procedure of scattering simulation is well combined with discretization of equation of charged particle motion in electric field. The proper algorithm is described in the framework of Monte Carlo based simulation. The extension of developed model to the case of anisotropic core repulsive potential is suggested.

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

REFERENCES

1. Gabelica V., Marklund E. Fundamentals of ion mobility spectrometry. *Current opinion in chemical biology*, 2018, vol. 42, pp. 51–59. DOI: 10.1016/j.cbpa.2017.10.022
2. Dixit S.M., Polasky D.A., Ruotolo B.T. Collision induced unfolding of isolated proteins in the gas phase: past, present, and future. *Current opinion in chemical biology*, 2018, vol. 42, pp. 93–100. DOI: 10.1016/j.cbpa.2017.11.010

3. Marklund E.G., Degiacomi M.T., Robinson C.V., Baldwin A.J., Benesch J.L. Collision cross sections for structural proteomics. *Structure*, 2015, vol. 23, pp. 791–799. DOI: 10.1016/j.str.2015.02.010
4. Lei T., McLean J.R., McLean J.A., Russell D.H. A collision cross-section database of singly-charged peptide ion. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2007, vol. 18, pp. 1232–1238. DOI: 10.1016/j.jasms.2007.04.003
5. Young M.N., Bleiholder C. Molecular structures and momentum transfer cross sections: the influence of the analyte charge distribution. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2017, vol. 28, pp. 619–627. DOI: 10.1007/s13361-017-1605-3
6. Bleiholder C., Wyttenbach T., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (I). Method. *International journal of mass spectrometry*, 2011, vol. 308, is. 1, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.ijms.2011.06.014
7. Bleiholder C., Contreras S., Do T.D., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (II). Model parameterization and definition of empirical shape factors for proteins. *International journal of mass spectrometry*, 2013, vol. 345–347, pp. 89–96. DOI: 10.1016/j.ijms.2012.08.027
8. Anderson S.E., Bleiholder C., Brocker E.R., Stang P.J., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (III): Application to supramolecular coordination-driven assemblies with complex shapes. *International journal of mass spectrometry*, 2012, vol. 330–332, pp. 78–84. DOI: 10.1016/j.ijms.2012.08.024
9. Bleiholder C., Contreras S., Bowers M.T. A novel projection approximation algorithm for the fast and accurate computation of molecular collision cross sections (IV). Application to polypeptides. *International journal of mass spectrometry*, 2013, vol. 354–355, pp. 275–280. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.06.011
10. Bleiholder C. A local collision probability approximation for predicting momentum transfer cross sections. *The analyst*, 2015, vol. 140, is. 20, pp. 6804–6813. DOI: 10.1039/c5an00712g
11. Mesleh M.F., Hunter J.M., Shvartsburg A.A., Schatz G.C., Jarrold M.F. Structural information from ion mobility measurements: effects of the long-range potential. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, is. 40, pp. 16082–16086. DOI: 10.1021/jp961623v
12. Alexeev Y., Fedorov D.G., Shvartsburg A.A. Effective ion mobility calculations for macromolecules by scattering on electron clouds. *J. Phys. Chem A*, 2014, vol. 118, is. 34, pp. 6763–6772. DOI: 10.1021/jp505012c
13. Bavrina O. O., Shcherbakov A. P. [About some estimations for criterion of onset of molecular ions fragmentation in electrodynamic fields]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2013, vol. 23, no. 2, pp. 67–72. (In Russ.)
URL: <http://iairas.ru/en/mag/2013/full2/Art8.pdf>
14. Scherbakov A. P. [Simulation of ion-molecule collisions in inhomogeneous time-dependent electrodynamic fields]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2016, vol. 26, no. 4, pp. 64–76. (In Russ.)
DOI: 10.18358/np-26-4-i6476
15. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Mekhanika* [Mechanics]. Moscow, Nauka, 1973. 208 p. (In Russ.)
16. Shcherbakov 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. (In Russ.)
URL: <http://iairas.ru/en/mag/2003/full1/Art2.pdf>
17. McDaniel E.W. *Collision phenomena in ionized gases*. Wiley, 1964. 783 p. (Russ. ed.: Mak-Daniel' I. *Processy stolknovenij v ionizovannyh gazah*. Moscow, Mir Publ., 1967. 832 p.)
18. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika. T. III. Kvantovaya mekhanika* [Theoretical physics. T. III. Quantum mechanics]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 752 p. (In Russ.)

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

Article received by the editorial office on 19.12.2019