

УДК 537.534.7

© О. О. Баврина, А. П. Щербаков

О НЕКОТОРЫХ ОЦЕНКАХ ДЛЯ КРИТЕРИЯ НАЧАЛА ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В ЭЛЕКТРОГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Получены аналитические оценки для константы скорости диссоциации молекулярных ионов при их движении в газовой среде под действием сильного электрического поля. Учитывается отличие распределения ионов по скоростям от максвелловского распределения. Этот учет может быть реализован на основе эффективной ионной температуры, зависящей от величины напряженности электрического поля. Проведены оценки для числа фрагментирующих столкновений на заданном промежутке дрейфа, позволяющие оценить величину критического поля, при котором начинается процесс фрагментации.

Кл. сл.: фрагментация, столкновение, электрогазодинамическое поле

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие ионов с молекулами газовой среды широко используется в современной масс-спектрометрии. Метод столкновительной ячейки оказался эффективным в получении информации о структуре молекул, а также в исследовании многокомпонентных смесей.

С возникновением масс-спектрометрии ЭРИАД (разновидности электроспрея, Electrospray Ionization — ESI) [1] появилась возможность управляемой фрагментации молекул в области совмещения газового потока и электрического поля (область электрогазодинамического поля) путем варьирования напряжения между соплом и скиммером системы ионообразования и формирования пучка ионов. Метод ЭРИАД с использованием управляемой фрагментации оказался перспективным в элементном и изотопном анализе [2].

Интерес к процессам фрагментации молекул в электрогазодинамических полях повысился в последнее время в связи с развитием исследований сложных биоорганических молекул (белки, протеины, липиды, углеводороды и т. д.) в системах, совмещающих спектрометр ионной подвижности и масс-спектрометр (Ion Mobility Spectrometry—Mass Spectrometry, IMS—MS) [3, 4].

Все эти новые тенденции в развитии экспериментальных методов исследования биоорганических молекул делают актуальным построение математических моделей процессов транспорта и фрагментации молекулярных ионов в электрогазодинамических полях различной структуры.

В настоящей статье рассматривается задача о критериях начала фрагментации молекулярных

ионов в электрогазодинамических полях, образованных потоками спутного газа и электрическими полями, в условиях больших градиентов как газодинамических, так и электрических параметров.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Хорошо известно, что скорости ионно-молекулярных реакций сильно зависят от величины электрического поля. Если предположить, что фрагментация молекулярного иона происходит, когда кинетическая энергия относительного движения, набираемая ионом на длине свободного пробега, превышает энергию связи E_0 , то для величины напряженности электрического поля ε , начиная с которой эта связь начинает разрываться, получаем следующую оценку:

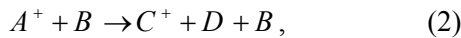
$$\varepsilon \geq \frac{m + M}{M} \frac{E_0 N \sigma}{e}, \quad (1)$$

где m и M — массы иона и молекулы спутного газа соответственно; N — число молекул в единице объема; σ — сечение столкновения иона с молекулой; e — величина элементарного заряда.

В данной оценке не учитывается распределение молекул и ионов по скоростям, которое в сильном электрическом поле может сильно отличаться от максвелловского. Не учитывается также энергетическая зависимость сечения фрагментации молекулярного иона. Кроме того, эта оценка выполнена для фрагментации в результате конкретного единичного столкновения. Нас же будут интересовать оценки для критерия фрагментации на определенном промежутке дрейфа.

В общем случае вероятность диссоциации (фрагментации) молекулярного иона, дрейфующего в буферном газе под действием электрического поля, определяется неравновесной функцией распределения иона по энергетическим состояниям [5]. Последняя является решением основного кинетического уравнения — линейного интегродифференциального уравнения, описывающего изменение функции распределения по энергиям в результате мономолекулярного превращения [6]. Спутный газ при этом играет роль активатора. Решение этого уравнения представляется очень сложным и является основной задачей теории мономолекулярных реакций [7].

С целью получения простых зависимостей константы скорости диссоциации от напряженности электрического поля с учетом распределения ионов и молекул по скоростям представим процесс диссоциации в виде бимолекулярной реакции иона с молекулой спутного газа



константа скорости которой определяется в терминах функций распределения скоростей ионов и нейтральных молекул:

$$\kappa = \int f(\mathbf{v}_i) \varphi(\mathbf{v}_B) \sigma_d(v_r) v_r d^3 v_i d^3 v_B, \quad (3)$$

где $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_B$ — скорость относительного движения;

$$\varphi(\mathbf{v}_B) = \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{M v_B^2}{2kT} \right) — \quad (4)$$

максвелловская функция распределения молекул по скоростям; $f(\mathbf{v}_i)$ — неизвестная функция распределения ионов по скоростям; $\sigma_d(v_r)$ — сечение диссоциации.

Для модели твердой сферы взаимодействия иона с молекулой газа ($\sigma = \text{const}$) безразмерным параметром задачи является отношение энергии, набираемой ионом на длине свободного пробега, пропорциональной отношению ε/N (размерному параметру, принятому в теории подвижности ионов в газах [8]), к тепловой энергии молекул газа:

$$\delta = \frac{e\varepsilon}{N\sigma} / kT. \quad (5)$$

Для модели Максвелла (среднее время между столкновениями $\tau = \text{const}$) таким параметром является отношение энергии, набираемой ионом за время свободного пролета τ , пропорциональное $(\varepsilon/N)^2$, к тепловой энергии молекул газа

$$\delta = \frac{(e\varepsilon\tau)^2}{2m} / kT. \quad (6)$$

Основной вклад в интеграл (3) при достаточно больших значениях параметра δ дает область изменения направления скорости иона вблизи направления напряженности электрического поля ε . Поэтому в качестве функции распределения $f(\mathbf{v}_i)$ в выражении (3) можно взять асимптотическое решение уравнения Больцмана для ионов в сильном поле, полученное в работе [9] (см. также [10]) для различных моделей сечения взаимодействия ионов с молекулами газа.

1. Для модели твердой сферы ($\sigma = \text{const}$):

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\delta} \right)^{1/2} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2kT} - \frac{1}{\delta} \frac{m v_z^2}{2kT} \right\} 2\theta(v_z), \quad (7)$$

$\theta(v_z)$ — функция Хевисайда.

2. Для модели Максвелла, в которой $\sigma \sim 1/v_r$ и среднее время между столкновениями $\tau = (N v_r \sigma)^{-1} = \text{const}$:

$$f(v_z) \equiv \iint f(\mathbf{v}) d v_x d v_y = \\ = \frac{m}{2e\varepsilon\tau} \exp \left\{ -\frac{m v_z}{e\varepsilon\tau} + \frac{m kT}{2(e\varepsilon\tau)^2} \right\}. \quad (8)$$

В формулах (7) и (8) ось Z выбрана вдоль направления поля ε .

2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ И ЧИСЛО ФРАГМЕНТИРУЮЩИХ СТОЛКНОВЕНИЙ. ОСНОВНЫЕ ОЦЕНКИ

Рассмотрим случай $\sigma = \text{const}$. Подставляя распределение (4) и (7) в формулу (3) и проводя интегрирование по скоростям молекулы газа, получаем:

$$\kappa = \frac{\mu}{2\pi kT} \left(\frac{\mu}{2\pi kT_i} \right)^{1/2} \times \\ \times \int d^3 v \exp \left\{ -\frac{\mu(v_x^2 + v_y^2)}{2kT} - \frac{\mu v_z^2}{2kT_i} \right\} v \sigma_d(v), \quad (9)$$

где $\mu = \frac{mM}{m+M}$ — приведенная масса.

В формуле (9) введена эффективная ионная температура

$$T_i = \frac{m}{m+M} \left(T + \frac{M}{m} \frac{e\varepsilon}{N\sigma k} \right) = \frac{m}{m+M} T \left(1 + \frac{M}{m} \delta \right), \quad (10)$$

учитывающая вклад электрического поля в кинетическую энергию иона.

При больших значениях параметра δ (сильное поле) можно считать, что скорость иона направлена вдоль оси Z и $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \approx v_z$. Проведя в выражении (8) интегрирование по переменным v_x и v_y , получаем

$$\kappa = \frac{1}{(2\pi\mu kT_i)^{1/2}} \int_0^\infty dE \sigma_d(E) \exp\left(-\frac{E}{kT_i}\right). \quad (11)$$

В качестве сечения диссоциации $\sigma_d(E)$ возьмем выражение, обычно используемое для сечения реакции, имеющей энергетический порог [11]:

$$\begin{aligned} \sigma_d(E) &= \sigma_0 (1 - E_0/E)^\nu & \text{при } E > E_0 \\ \text{и } \sigma_d(E) &= 0 & \text{при } E \leq E_0, \end{aligned} \quad (12)$$

где E_0 — энергетический порог реакции.

Тогда интегрирование в выражении (11) может быть проведено до конца, и константа скорости диссоциации выразится через вырожденную гипергеометрическую функцию $\Psi(a, b, z)$ [12]:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{E_0 \sigma_0}{(2\pi\mu kT_i)^{1/2}} \times \\ &\times \Gamma(1+\nu) \Psi(1+\nu, 2, E_0/kT_i) \exp\left(-\frac{E_0}{kT_i}\right). \end{aligned} \quad (13)$$

Фактор $\exp(-E_0/kT_i)$ соответствует фактору Аррениуса—Больцмана в равновесной кинетике [11]. Он содержит в отличие от классической формулы эффективную температуру, зависящую от напряженности электрического поля.

Рассмотрим случай $\nu = 0$, означающий, что в качестве сечения диссоциации взята "ступенчатая" функция

$$\sigma_d = \sigma_0, \text{ при } E > E_0 \text{ и } \sigma_d = 0 \text{ при } E \leq E_0. \quad (14)$$

Тогда

$$\kappa = \sigma_0 \left(\frac{kT_i}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0}{kT_i}\right). \quad (15)$$

Число фрагментирующих столкновений на промежутке (z_0, z)

$$n = \int_{z_0}^z v(s) \frac{ds}{v_d(s)} = \int_{z_0}^z N(s) \kappa(s) \frac{ds}{v_d(s)}, \quad (16)$$

где $v = N\kappa$ — частота фрагментирующих столкновений, v_d — скорость дрейфа ионов в газе под действием электрического поля.

В случае сильного поля, когда $\delta \gg 1$ и эффективная температура (10) в основном определяется величиной поля

$$T_i \approx \frac{M}{m+M} \frac{e\varepsilon}{kN\sigma},$$

а для величины дрейфовой скорости можно взять соотношение [8]

$$v_d = \frac{1}{(\mu M)^{1/4}} \left(\frac{e\varepsilon}{N\sigma} \right)^{1/2},$$

используя соотношение (15) для константы скорости фрагментирующих столкновений, из выражения (16) получаем

$$\begin{aligned} n &= \sigma_0 \frac{(\mu M)^{1/4}}{(2\pi m)^{1/2}} \times \\ &\times \int_{z_0}^z N(s) \exp\left\{ -\frac{m+M}{M} \frac{E_0 N(s) \sigma}{e\varepsilon(s)} \right\} ds. \end{aligned} \quad (17)$$

В качестве условия начала фрагментации можно принять условие $n > 1$. Это условие вместе с выражением (17) решает в принципе задачу об определении порогового значения величины электрического поля, начиная с которого происходит разрыв связи с энергией связи E_0 на промежутке (z_0, z) , если известны пространственные распределения концентрации молекул газа $N(z)$ и электрического поля $\varepsilon(z)$.

2. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ

2.1. Свободно расширяющаяся газовая струя, однородное электрическое поле

Согласно этим условиям,

$$\begin{aligned} N(z) &= AN_0 (d_*/z)^2 & \text{при } z > z_0, \\ \varepsilon(z) &= \text{const}. \end{aligned} \quad (18)$$

В качестве значения z_0 берут расстояние от критического сечения сопла (диаметр d_*), начиная с которого истечение газа соответствует истечению из точечного источника, обычно $z_0 \approx 3d_*$ [13].

В этом случае число фрагментирующих столк-

новений, вычисленное по формуле (17), может быть выражено через функцию ошибок:

$$n = \sigma_0 \frac{\mu^{3/4} M^{1/4}}{2m} \left(\frac{e\varepsilon}{E_0} \frac{N(z_0) z_0^2}{2\sigma} \right)^{1/2} \times \{ \Phi(a) - \Phi(az_0/z) \}, \quad (19)$$

$$\text{где } a = \left(\frac{m+M}{M} \frac{E_0 N(z_0) \sigma}{e\varepsilon} \right)^{1/2} = \left(\frac{E_0}{kT_i(z_0)} \right)^{1/2},$$

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt.$$

При $a \ll 1$, что соответствует приближению очень сильного поля, получаем

$$n = \sigma_0 \frac{(\mu M)^{1/4}}{(2\pi m)^{1/2}} N(z_0) z_0 \left(1 - \frac{z_0}{z} \right), \quad (20)$$

или

$$n = \sigma_0 \frac{(\mu M)^{1/4}}{(2\pi m)^{1/2}} N(z_0) \frac{z_0}{z} \Delta = \frac{(\mu M)^{1/4}}{(2\pi m)^{1/2}} \frac{z_0}{z} \frac{\Delta}{\lambda_0}, \quad (21)$$

где $z = z_0 + \Delta$, $\lambda_0 = (N(z_0) \sigma_0)^{-1}$ — длина свободного пробега по отношению к фрагментации в начальной области струи.

Отметим, что в этом случае n не зависит ни от

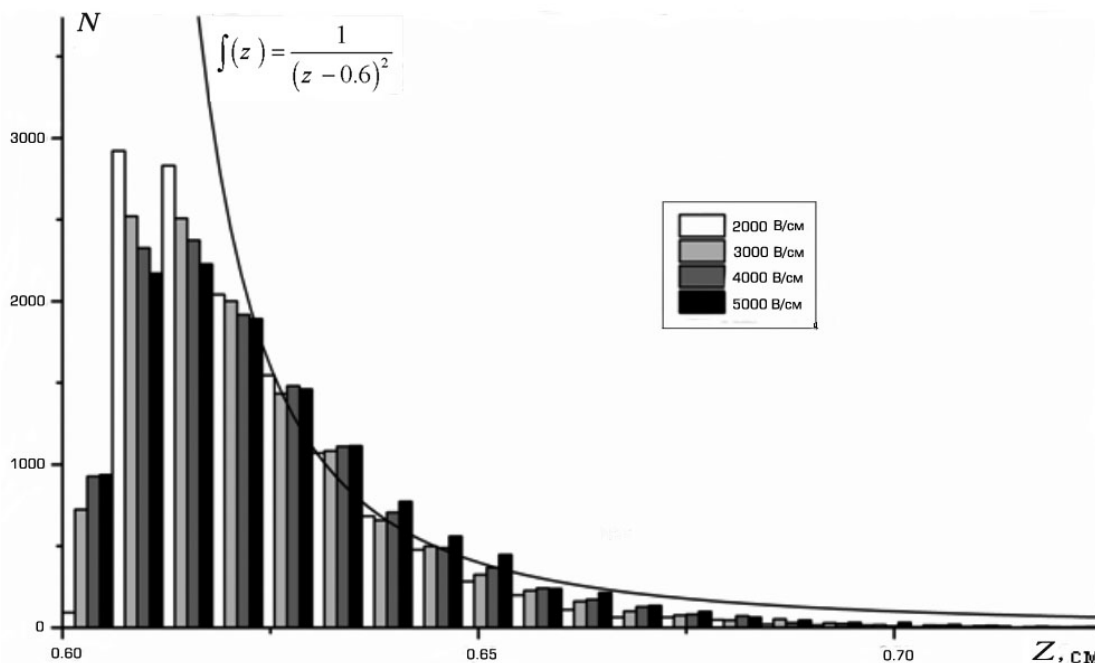
величины электрического поля, ни от энергии связи. Соотношения (20) и (21) соответствуют (с точностью до множителя) простой оценке числа столкновений с фрагментацией

$$n = \int_{z_0}^z \frac{ds}{\lambda_0(s)} = \int_{z_0}^z N(s) \sigma_0 ds = AN_0 d_*^2 \sigma_0 \int_{z_0}^z \frac{ds}{s^2} = \sigma_0 N(z_0) z_0 \left(1 - \frac{z_0}{z} \right),$$

в которой не учитывается скоростное распределение как молекул газа, так и фрагментирующих ионов.

Подобное асимптотическое поведение числа фрагментирующих столкновений на промежутке дрейфа в свободно расширяющейся струе подтверждается результатами компьютерного моделирования. Они представлены на рисунке, где приведены рассчитанные методом статистического моделирования гистограммы распределения координаты точки фрагментации для ряда значений напряженности электрического поля.

Значения остальных параметров: масса молекулы иона $m = 100$ а.е.м.; масса молекулы газа $M = 28$ а.е.м.; диаметр критического сечения газовой струи $d_* = 0.2$ см; $z_0 = 0.6$ см; $N(z_0) = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³; $kT(z_0) = 0.02$ эВ; $\sigma = 10^{-15}$ см². Для указанных значений параметров и при $\varepsilon = 2000$ В/см получаем



Распределение z -компоненты точки фрагментации для диапазона сильных полей

$e\varepsilon/N(z_0)\sigma = 100$ эВ. Параметр задачи (5) много больше единицы — $\delta = 5 \cdot 10^3$.

Из рисунка видно, что в пределах статистической погрешности вычислительного эксперимента распределения действительно не зависят от величины электрического поля, а "хвост" распределения аппроксимируется обратноквадратичной зависимостью от z -компоненты координаты точки фрагментации в полном соответствии с соотношением (20), из которого следует, что плотность распределения координат точек фрагментации $dn/dz \sim 1/z^2$.

2.2. Однородный газовый поток, однородное электрическое поле

Условия:

$$N = \text{const}, \quad \varepsilon = \text{const}. \quad (22)$$

$$n = \frac{(\mu M)^{1/4}}{(2\pi m)^{1/2}} \sigma_0 N \Delta \exp\left(-\frac{E_0}{kT_i}\right). \quad (23)$$

Условие начала фрагментации $n > 1$ и выражение (23) для n дают следующее значение пороговой величины электрического поля:

$$\varepsilon \geq \frac{m+M}{M} \frac{E_0 N \sigma}{e} \left/ \ln \left\{ \frac{(\mu M)^{1/4}}{(2\pi m)^{1/2}} \frac{\Delta}{\lambda_0} \right\} \right., \quad (24)$$

что отличается от элементарной оценки (1) наличием логарифмического члена в знаменателе, учитывающего длину промежутка дрейфа в однородном электрогазодинамическом поле.

ВЫВОДЫ

1. Получены аналитические оценки для критерия начала фрагментации молекулярных ионов при их движении в газовой среде под действием электрического поля. А именно, получены выражения для константы скорости диссоциации, а также для числа фрагментирующих столкновений на заданном промежутке дрейфа в предположении сильного поля, когда распределение ионов по скоростям значительно отличается от максвелловского теплового распределения.

2. Предложенные выражения позволяют оценить величину критического поля, при котором начинается процесс фрагментации в заданной газовой среде и при заданном распределении электрического поля, а также при заданных свойствах иона (масса, сечение столкновений, порог диссоциации).

3. Рассмотрены предельные случаи и получены простые оценки для критерия начала фрагментации в сильных полях для некоторых конфигураций электрогазодинамического поля: однородный газовый поток—однородное электрическое поле и свободно расширяющаяся сверхзвуковая газовая струя—однородное электрическое поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении — метод масс-спектрометрического анализа биологических веществ // ДАН СССР. 1984. Т. 277. С. 379–383.
2. Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А. и др. Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного анализа // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4, № 1. С. 11–18.
3. Baker E.S., Tang K., Danielson W.F. et al. Simultaneous fragmentation of multiple ions using IMS drift time dependent collision energies // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2008. V. 19. P. 411–419.
4. Becker C., Fernandez-Lima F.A., Gillig K.J. et al. A novel approach to collision-induced dissociation (CID) for ion mobility — mass spectrometry experiments // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2009. V. 20. P. 907–914.
5. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 456 с.
6. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
7. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 224 с.
8. Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
9. Rebertus F. An investigation of the asymptotic behavior of the velocity distribution of drifting ions // Chem. Phys. Letters. 1972. V. 17. P. 486–488.
10. Александров Н.Л., Напартович А.П., Охримовский А.М. Перенос ионов в газе и слабоионизованной неравновесной плазме в изменяющемся электрическом поле // ЖЭТФ. 1996. Т. 109, вып. 2. С. 405–417.
11. Кинетические процессы в газах и в плазме. Сборник статей / Под ред. А. Хохштина. М.: Атомиздат, 1972. 368 с.
12. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Гипергеометрическая функция. Функции Лежандра. М.: Наука, 1973. 296 с.
13. Ashkenas H.A., Sherman F.S. The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels // Proc. Fourth Intern. Symposium on Rarefied Gas Dynamics. Academic Press, N.Y., 1966. V. 2. P. 84–105.

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

Контакты: Щербаков Анатолий Петрович,
anpshch@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 27.09.2012

ABOUT SOME ESTIMATIONS FOR CRITERION OF ONSET OF MOLECULAR IONS FRAGMENTATION IN ELECTROGASDYNAMIC FIELDS

O. O. Bavrina, A. P. Shcherbakov

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg

Analytical estimations are obtained for rate constant of molecular ions dissociation at their motion in a gas medium under strong electric field. Deviation of ions velocity distribution from Maxwell thermal distribution is considered. This can be made in terms of effective ion temperature depending on electric field strength. Theoretical estimates obtained enable to evaluate the number of ion fragmentation collisions in the drift length and make it possible to estimate the field strength of fragmentation onset.

Keywords: fragmentation, collision, electrogasdynamic field