
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 537.534.7, 537.291

© И. В. Курнин

**УНИВЕРСАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА
ДИНАМИКИ ИОНОВ В ПЛОТНОМ ГАЗЕ
И СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ**

Представлена расчетная модель, позволяющая моделировать динамику ионов в плотном газе в электрических полях. Метод основан на комбинации направленного движения иона в вязкой среде и диффузионной составляющей. Сравнение результатов тестовых расчетов, полученных с помощью предложенного метода, с результатами, полученными по модели с учетом индивидуальных столкновений ионов с молекулами газа и модифицированной статистической диффузионной модели, показывает применимость метода в широком диапазоне давлений газа и величин поля.

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

ВВЕДЕНИЕ

Приборы, основанные на методе ион-дрейфовой спектроскопии (ИДС) и спектроскопии приращенной ионной подвижности (СПИП), в настоящее время находят применение в самых разнообразных областях [1]. Работа при атмосферном давлении является одной из характерных особенностей таких приборов. При этом напряженности электрического поля дрейфа в случае ИДС или знакопеременного поля в случае СПИП могут достигать значительных величин. Поэтому для разработки и выбора оптимальных параметров работы таких приборов представляется важным иметь простую и надежную вычислительную модель, адекватно описывающую данные условия.

С увеличением давления газа растет частота столкновений иона с молекулами газа, и использование столкновительной модели, учитывающей каждый акт столкновения, приводит к значительному замедлению расчетного времени. Для моделирования дрейфа ионов при атмосферном давлении существует так называемая статистическая диффузионная модель (statistical diffusion simulation (SDS)) [2], реализация которой представлена в качестве пользовательской программы к пакету SIMION 8.0 [3]. Модель учитывает диффузию иона в плотном газе и посредством коэффициента подвижности его движение в электрическом поле. Расчет большого числа реальных столкновений заменяется данными статистических распределений, связывающими перемещение иона за единицу времени с числом столкновений. Значение коэффициента подвижности при нормальных условиях в SDS-модели в общем случае опре-

деляется задаваемой массой иона согласно полуэмпирической формуле и не зависит от напряженности электрического поля. В [4] при моделировании динамики ионов в спектрометре приращенной ионной подвижности зависимость коэффициента подвижности от напряженности электрического поля задавалась в явном виде, исходя из экспериментальных данных. В работе [5] был предложен модифицированный вариант SDS-модели, в которой новое представление времени между столкновениями иона с частицами газа точно соответствует поляризационному механизму взаимодействия в слабых полях и при этом определяет зависимость коэффициента подвижности от скорости иона в сильных электрических полях, что позволяет корректно описывать движение иона в плотном газе при наличии таких полей.

Однако SDS-модель реализована на языке Lua, что ограничивает ее использование в ранних версиях SIMION, которые не поддерживают данный язык. Кроме того, ее программный текст довольно объемный, содержится в нескольких файлах с прилагаемой таблицей статистических распределений по массовым диапазонам ионов, что затрудняет ее оперативное использование при моделировании конкретных экспериментальных условий. При этом в прилагаемой к пакету SDS-модели значение коэффициента подвижности задается постоянным и никак не зависит от напряженности электрического поля.

В настоящей работе представлена модель, которая позволяет моделировать динамику ионов в плотном газе и сильных электрических полях. Модель реализована в виде пользовательской prg-программы к пакету SIMION, что дает возмож-

ность проводить моделирование и в ранних версиях пакета SIMION, в которых SDS-модель не поддерживается. Предлагаемая модель проста и удобна и при этом дает надежные результаты, совпадающие с результатами, получаемыми по модифицированной SDS-модели.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Уравнение движения иона в плотной неподвижной среде при наличии электрического поля записывается как [6]

$$d \mathbf{v}_i / dt + (\mu / m_i) \mathbf{v}_i / \tau = Z e \mathbf{E} / m_i, \quad (1)$$

где $\mathbf{v}_i$ — скорость иона, m_i — масса иона, $\mu = m_i m_g / (m_i + m_g)$ — приведенная масса, m_g — масса молекулы газа, e — элементарный заряд, Z — кратность ионизации, $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, τ — среднее время между столкновениями. Движущийся под действием электрического поля ион сталкивается с молекулами окружающей газовой среды. В результате столкновений его энергия изменяется, и в общем случае хаотического газового движения она убывает. Таким образом, в уравнении движения (1) появляется член, описывающий изменение скорости движения иона вследствие столкновений. В зависимости от скорости иона его столкновения с молекулами газа происходят по разным механизмам. При малых энергиях механизм столкновений определяется поляризационным притяжением. Для поляризационного взаимодействия определенной характеристикой процесса, не зависящей от относительной скорости сталкивающихся частиц, является средняя частота столкновений $\nu_{col} = 1 / \tau_p = N \sigma_p v_{rel}$, т. к. в этом случае сечение столкновения σ_p определяется формулой Ланжевена:

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

где v_{rel} — относительная скорость движения иона и молекулы газа, α — поляризуемость нейтрального атома или молекулы (значение поляризуемости молекулы азота — $1.76 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$), N — концентрация молекул газа. В результате время между столкновениями иона с молекулами газа, характеризующее поляризационным механизмом взаимодействия, выражается как

$$\tau_p = 1 / (2 \pi e N (\alpha / \mu)^{1/2}). \quad (3)$$

Тогда из (1) получаем, что скорость иона в постоянном электрическом поле равна

$$v_i = Z e E \tau_p / \mu \quad (4)$$

и, следовательно, коэффициент подвижности иона, который является коэффициентом пропорциональности между скоростью дрейфа иона и на-

пряженностью электрического поля, не зависит от напряженности поля:

$$K = K_p = Z e \tau_p / \mu. \quad (5)$$

При больших энергиях столкновение определяется отталкивательной ветвью потенциала взаимодействия. В этом случае работает так называемая модель твердых сфер, и характеристикой процесса, которая не зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц и остается постоянной, является средняя длина свободного пробега

$$\lambda = 1 / (N \sigma_{HS}), \quad (6)$$

где $\sigma_{HS} = \pi d^2$ — сечение столкновения, отвечающее модели твердых сфер, d — диаметр молекулы. Время между столкновениями соответственно будет равно $\tau_{HS} = \lambda / v_{rel} = 1 / (N \sigma_{HS} v_{rel})$. Полагая окружающий газ покоящимся, находим, что скорость дрейфа иона в постоянном электрическом поле в этом случае равна

$$v_i = (Z e E \lambda / \mu)^{1/2}. \quad (7)$$

Откуда следует выражение для коэффициента подвижности иона в представлении модели твердых сфер: $K = K_{HS} = (Z e \lambda / (E \mu))^{1/2}$. Т. е. величина коэффициента подвижности иона уменьшается с ростом напряженности электрического поля.

Таким образом, по мере увеличения энергии иона происходит переход от поляризационного механизма столкновений к механизму столкновений, определяемому моделью твердых сфер. И соответственно коэффициент подвижности иона сначала постоянен, а затем при увеличении напряженности электрического поля начинает уменьшаться. В работе [5] было предложено представление времени между столкновениями иона с частицами газа, которое точно соответствует поляризационному механизму взаимодействия в слабых полях, и при этом учитывается зависимость коэффициента подвижности от скорости иона в сильных электрических полях. Данное представление времени между столкновениями имеет вид $\tau = \tau_p / (1 + ((v_i - v_{iT}) \tau_p / \lambda)^2)^{1/2}$, где v_{iT} — тепловая скорость иона. Коэффициент подвижности в этом представлении имеет вид:

$$K = \frac{Z \cdot e \cdot \tau_p}{\mu \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{(v_i - v_{iT}) \cdot \tau_p}{\lambda} \right)^2}}. \quad (8)$$

При незначительности внешних сил, когда скорость иона сравнивается с тепловой скоростью, вклад от столкновений по модели твердых сфер минимальный, и зависимость $K(E)$ почти точно выходит на поляризационный уровень при E , стремящемся к нулю.

Связь между коэффициентами подвижности и диффузии определяется известным соотношением Эйнштейна [6]:

$$D = K k_B T / (Ze), \quad (9)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, коэффициент подвижности K подставляется в виде (8). Значения коэффициента диффузии различаются относительно направления дрейфа иона. В поперечном движении направлении коэффициент диффузии определяется через коэффициент подвижности (5), получаемый из (8) при малых полях, в продольном направлении коэффициент диффузии определяется через коэффициент подвижности (8) с соответствующей скоростью иона v_i . Среднеквадратичное смещение иона за временной интервал Δt имеет вид [6]:

$$\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 = 6D \Delta t. \quad (10)$$

Откуда через соотношение Эйнштейна (9) с коэффициентом подвижности (8) находятся случайные покомпонентные смещения иона за временной интервал Δt , обусловленные диффузией. Таким образом, общее движение иона представляет собой движение иона в электрическом поле, на которое накладывается диффузионное смещение.

ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

Представленная модель для расчета динамики ионов в плотном газе и сильных электрических полях реализована в виде пользовательской rpg-программы к пакету SIMION. Программа, реализованная в rpg-формате, а не на языке программирования Lua, позволяет проводить моделирование и в ранних версиях пакета SIMION, в которых SDS-модель не поддерживается. В настоящей модели движение ионов полностью определяется и контролируется программой, т. е., исходя из считываемой пространственно-временной структуры поля и положения рассматриваемого иона, производится перемещение иона в новое положение за временной шаг Δt согласно описанной выше физической модели.

Используем точное решение уравнения (1). В предположении, что напряженность электрического поля на временном интервале $\Delta t = t_2 - t_1$ и пространственном отрезке, определяемом скоростью иона и Δt , постоянна, точное решение уравнения (1) на данном временном интервале, имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(t_2) = & \mathbf{V}(t_1) \cdot \exp(-(t_2 - t_1) / \tau) + \\ & + K \cdot \mathbf{E} \cdot (1 - \exp(-(t_2 - t_1) / \tau)), \end{aligned} \quad (11)$$

где $\mathbf{V}(t_1)$ — скорость иона на момент времени t_1 , $\tau = m_i \tau_p / \mu$ — характеристическое время затухания

движения. SIMION здесь используется как "движок": программа считывает пространственно-временную структуру поля в месте нахождения иона и перемещает его согласно модели в новое положение. Соответственно перемещение иона покомпонентно определится как $\mathbf{V}(t) \cdot \Delta t$. Величина перемещения иона определяет выбор временного шага, обеспечивающего необходимую точность: чем круче пространственная структура поля и/или выше частота его колебаний, тем меньший шаг по времени задается для достижения требуемой точности расчета. При дрейфе иона в постоянном электрическом поле члены с экспонентами сокращаются, и скорость дрейфа постоянна и равна произведению $K(E) \cdot \mathbf{E}$, где $K(E)$ представляется согласно (8). Поскольку движение иона полностью контролируется программой, в выражении коэффициента подвижности (8) необходимо подставить модельную скорость иона. Выражение для модельной скорости иона берется в виде (4), когда энергия иона отвечает поляризационному механизму столкновений, и в виде (7) при увеличении энергии.

Диффузия иона в газе учитывается следующим образом. Генерируются три случайных числа κ_x , κ_y , κ_z , посредством которых определяются величины покомпонентных смещений так, чтобы выполнялось равенство (10). А именно: выражение для диффузионного смещения, например, по координате x будет иметь вид

$$\Delta x = (6D\Delta t)^{1/2} \cdot \kappa_x / (\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2)^{1/2}. \quad (12)$$

И так для каждой пространственной компоненты. В результате движение иона за время шага представляется смещением под действием электрического поля, на которое накладывается диффузионное смещение. На следующем временном шаге данный цикл повторяется.

ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ

Тестирование настоящей модели выполнялось сравнением результатов расчетов, проведенных с помощью столкновительной, учитывающей индивидуальные столкновения ионов с молекулами газа модели и модифицированной модели статистической диффузии [5]. В частности, проводилось сравнение зависимостей коэффициента подвижности от напряженности тянущего электрического поля. Для этого моделировалось движение ионов разных масс в воздухе на фиксированной длине в постоянном электрическом поле. Полученные зависимости для значений давления 1 и 10 Торр представлены на рис. 1, а, б, соответственно. Приведенные графики показывают хорошее совпадение результатов расчетов для рассмотренных значений давлений.

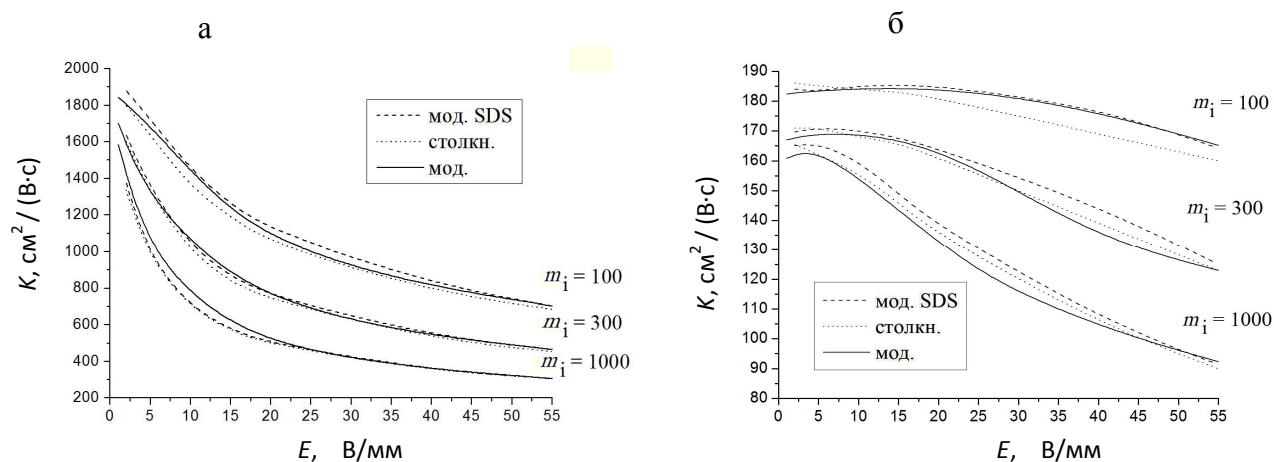


Рис. 1. Зависимости коэффициента подвижности ионов разных масс в воздухе от напряженности поля, рассчитанные по предлагаемой модели.

а — при давлении 1 Торр, б — 10 Торр; для сравнения приведены зависимости, рассчитанные по столкновительной модели и модифицированной модели статистической диффузии [5]

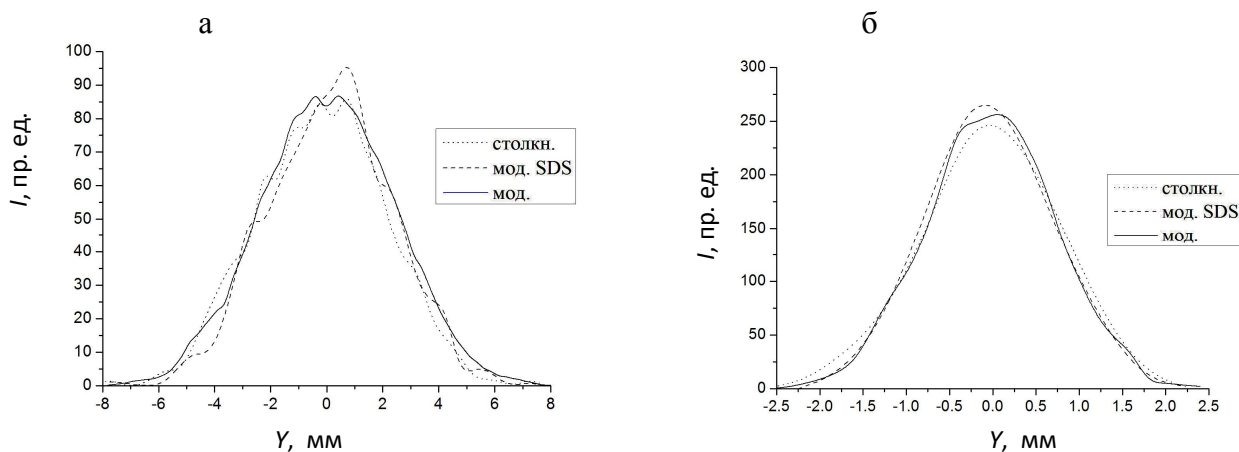


Рис. 2. Пространственные распределения ионов массы 1000 а.е.м., рассчитанные по предлагаемой модели через 1 мс при свободной диффузии из сферы с начальным диаметром 0.02 мм.

Давление воздуха: а — 1 Торр, б — 10 Торр. Для сравнения приведены распределения, рассчитанные по столкновительной модели и модифицированной модели статистической диффузии [5]

Для проверки диффузионной компоненты 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 расчетов также сравнивались с ионными распределениями, полученными по столкновительной модели и модифицированной модели статистической диффузии, данными в [5] (рис. 2). Приведенные на момент времени 1 мс распределения практически совпадают при обоих значениях давления газа, что свидетельствует об адекват-

ности предложенной модели. Кроме того, на рис. 3 приведены плотности распределения по радиусу ионов массы 1000 а.е.м. на моменты времени 0.3, 0.6 и 1 мс при свободной диффузии из сферы с начальным диаметром 0.02 мм при давлении воздуха 10 Торр. Полученные кривые хорошо согласуются.

Таким образом, предложенная модель позволяет корректно моделировать динамику ионов в плотном газе и сильных электрических полях в широком диапазоне параметров.

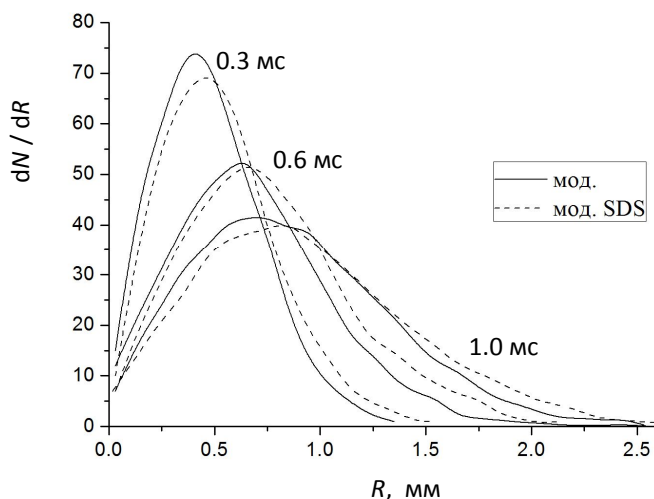


Рис. 3. Пространственные плотности распределения ионов массы 1000 а.е.м. на моменты времени 0.3, 0.6 и 1 мс при свободной диффузии из сферы с начальным диаметром 0.02 мм при давлении воздуха 10 Торр, рассчитанные по предлагаемой модели и по модифицированной модели статистической диффузии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная модель предназначена для расчета движения ионов в плотном газе и сильных электрических полях. В отличие от, например, модели SDS в ней используется новое представление времени между столкновениями иона с частицами газа, которое точно соответствует поляризационному механизму взаимодействия в слабых полях и при этом определяет зависимость коэффициента подвижности от скорости иона в сильных электрических полях. Через коэффициент подвижности выражается диффузия. Благодаря этому, модель корректно описывает движение иона в плотном газе при наличии таких полей.

Модель реализована в виде пользовательской prg-программы к пакету SIMION, что дает возможность проводить моделирование и в ранних версиях пакета SIMION, в которых SDS-модель не поддерживается. Движение иона полностью контролируется программой, поскольку на малом временном интервале (временном шаге) используется точное решение уравнения движения иона в поле при постоянных параметрах, на которое накладывается диффузионное смещение.

Результаты расчетов по данной модели сравнивались с результатами, полученными при использовании столкновительной модели и модифицированной SDS-модели. Сравнение зависимостей коэффициента подвижности от напряженности тянущего электрического поля для ионов разных масс при различных давлениях газа показывает хорошее согласие. Также совпадают и размеры ионного облака при свободной диффузии ионов. Что показывает, что предлагаемая модель адек-

ватно описывает моделируемые явления и дает надежные расчетные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H. Jr Ion mobility spectrometry, 3rd edn., CRC Press, Boca Raton, 2013. 428 p.
2. Appelhans A.D., Dahl D.A. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. // International Journal of Mass Spectrometry. 2005. Vol. 244, no. 1. P. 1–14.
3. Manura D., Dahl D.A. SIMION 8.0 User's Manual. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
4. Prasad S., Tang K., Manura D., Papanastasiou D., Smith R.D. Simulation of ion motion in FAIMS through combined use of SIMION and modified SDS // Anal. Chem. 2009. Vol. 81, no. 21. P. 8749–8757. Doi: 10.1021/ac900880v.
5. Курнин И.В., Явор М.И.. Модель движения в вязкой среде со статистической диффузией для расчета динамики ионов в плотном газе и сильных электрических полях // Научное приборостроение. 2015. Т. 25, № 3. С. 29–34.
URL: <http://213.170.69.26/mag/2015/abst3.php#abst4>.
6. Мак-Даниэль И., Мэзон Д. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976, 422 с.

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

Контакты: Курнин Игорь Васильевич,
igor.kurnin@gmail.com

Материал поступил в редакцию 8.06.2018

MODEL FOR SIMULATION OF ION DYNAMICS IN A DENSE GAS AND STRONG ELECTRIC FIELDS

I. V. Kurnin

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

A model that allows to simulate the dynamics of ions in a dense gas and in strong electric fields is presented. The method is based on a combination of the directed motion of an ion in a dense gas with adding diffusion component. The mobility coefficient based on the frequency of ion-molecular collisions depending on ion velocities is used. Through this mobility coefficient a coefficient of diffusion is described. Comparison of the results of test calculations obtained with the help of the proposed method with the results obtained from the model taking into account individual ion-molecular collisions and a modified statistical diffusion model shows good accuracy of the method over a wide range of gas pressures and electric field strengths.

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

REFERENCES

1. Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H. Jr. *Ion mobility spectrometry*. 3rd edn. USA, CRC Press, Boca Raton, 2013. 428 p.
2. Appelhans A.D., Dahl D.A. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, vol. 244, no. 1, pp. 1–14. Doi: 10.1016/j.ijms.2005.03.010.
3. Manura D., Dahl D.A. *SIMION 8.0 User's Manual*. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
4. Prasad S., Tang K., Manura D., Papanastasiou D., Smith R.D. Simulation of ion motion in FAIMS through combined use of SIMION and modified SDS. *Anal. Chem.*, 2009, vol. 81, no. 21, pp. 8749–8757. Doi: 10.1021/ac900880v.
5. Kurnin I.V., Yavor M.I. [Model of motion in a viscous media with a statistic diffusion for calculation of ion dynamics in a dense gas and strong electric fields]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no. 3, p. 29–34. (In Russ.). URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2015/abst3.php#abst4>.
6. Mak-Daniehl I., Mezon D. *Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazah* [Mobility and diffusion of ions in gases]. Moscow, Mir Publ., 1976, 422 p. (In Russ.).

Contacts: Kurnin Igor' Vasil'evich,
igor.kurnin@gmail.com

Article received in edition 8.06.2018