

ТЕОРИЯ  
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:537.212

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДРЕЙФА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА  
В ГАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2021 г. С. А. Дубровский<sup>а,\*</sup>, Н. К. Балабаев<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>б</sup> Институт математических проблем биологии –  
филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук  
142290 Пущино, Московская область, Россия

\*e-mail: sd@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.

После доработки 09.07.2021 г.

Принята к публикации 26.07.2021 г.

Предложен новый метод молекулярной динамики для моделирования дрейфа макромолекулярного иона в газе под действием однородного электростатического поля. Метод явно учитывает все атомы системы ион–газ и поддерживает постоянную температуру газа с помощью столкновительного термостата. Метод применен к дрейфу протонированной цепи полиэтиленоксида в гелии. Скорость дрейфа, температура, размер и степень ориентации этого макромолекулярного иона определены в широком диапазоне напряженности поля. Подвижность в слабых полях согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Зависимость подвижности от напряженности поля в наиболее сильных полях близка к зависимости, предсказываемой теорией ионного транспорта. Расчетная и теоретическая зависимости температуры ионов от скорости дрейфа также близки. В сильных полях нагрев иона и растяжение, вызванное потоком газа, вынуждают полимерную цепь иона принимать развернутые конформации. Поле ориентирует диполь иона вдоль вектора напряженности поля. Сечение столкновения иона рассчитано на основе коэффициента сопротивления сферы, движущейся в разреженном газе. На него влияет как разворачивание, так и дипольная ориентация иона.

DOI: 10.31857/S2308112021060031

ВВЕДЕНИЕ

Движение ионов в газах под действием однородного электростатического поля давно привлекает пристальное внимание исследователей. Это во многом связано с развитием спектроскопии ионной подвижности (СИП), аналитического метода для разделения и определения характеристик ионизированных молекул в газовой фазе на основе их подвижности. СИП применима к широкому спектру веществ. В частности, большие полимерные молекулы могут быть проанализированы при использовании методов мягкой ионизации, таких как матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация [1, 2] и ионизация электрораспылением [3]. Традиционное применение СИП – обнаружение взрывчатых веществ, запрещенных наркотиков и токсичных соединений [4–6]. СИП также имеет множество применений в пищевой и фармацевтической промышленности [7, 8]. В качестве инструмента исследования СИП используется для идентификации и структурного анализа малых и больших молекул, включая синтетические полимеры и

биомолекулы [9], а также находит место в метаболизме, липидомике и протеомике [10].

СИП разделяет ионизированные молекулы в соответствии с их подвижностью  $K$ , определяемой как отношение  $v_d/E$  скорости дрейфа к напряженности поля. Измерения в достаточно слабых полях дают подвижность, не зависящую от напряженности поля, которую можно легко преобразовать в сечение столкновения, тесно связанное с молекулярной структурой иона. В более сильных полях подвижность является сложной функцией напряженности поля, свойств иона и параметров состояния газа, и расчет сечения столкновения затруднен. Однако в этом случае могут возникнуть дополнительные полезные возможности выявления характеристик ионов [11].

Теоретические основы интерпретации данных СИП были заложены несколько десятилетий назад [12, 13]. Они включают три основных подхода: 1) теория свободного полета (иногда называемая теорией свободного пробега) – упрощенная модель, основанная на понятии среднего времени или расстояния, пройденного между столкнове-

ниями; 2) – теория передачи импульса, которая вычисляет импульс, полученный ионом за счет наличия поля; 3) – более точная кинетическая теория, основанная на решении нескольких первых моментов уравнения Больцмана. Наиболее важные теоретические результаты обобщены в недавнем обзоре [14].

Наряду с аналитической теорией был разработан метод молекулярной динамики (МД) для моделирования движения ионов в газах под действием электростатического поля [15]. Метод был применен к атомным системам ( $K^+ - He$ ,  $K^+ - Ar$ ,  $Ba^+ - Ar$ ), и было обнаружено, что результаты моделирования согласуются с результатами кинетической теории и экспериментальными данными. Позже этот метод был распространен на молекулярные ионы, такие как  $NO^+$  [16],  $H_2O^+$  [17] и некоторые другие ионы [18], но в большинстве случаев моделирование проводилось для небольших молекулярных ионов. Недавно метод МД был использован для воспроизведения транспорта и динамики более крупных ионов, способных изменять свою конформацию, например олигопептидов [19, 20]. Чтобы учесть гибкость пептидов, была введена упрощенная молекулярная модель, которая состоит из двух связанных жестких цилиндрических тел, взаимодействующих посредством внутримолекулярного модельного потенциала.

Здесь мы представляем новый метод МД, который позволяет изучать индуцированный полем дрейф макромолекулярных ионов на атомистическом уровне. Метод имеет некоторое сходство с предложенным ранее [15], но отличается механизмом рассеяния энергии, используемым для поддержания температуры газа. В то время как в предыдущем методе ионы взаимодействуют только с образами молекул газа и поэтому газ не нагревается, в нашем методе ион взаимодействует с самими молекулами газа, и избыточная энергия газа передается на внешний столкновительный термостат. Последний подход кажется более правильным в случае макромолекулярных ионов.

В настоящей работе предложенный метод применен к протонированной цепи полиэтиленоксида (далее – ион ПЭО– $H^+$ ), дрейфующей в гелии. Такой выбор обусловлен тем, что протонированные цепи ПЭО представляют собой простой пример гибких макромолекулярных ионов и исследованы экспериментально [21–23].

Целью работы является определение скорости дрейфа, температуры, размера и степени ориентации иона ПЭО– $H^+$  в широком диапазоне напряженности поля и сравнение этих результатов с предсказаниями теории подвижности и имеющимися экспериментальными данными. В частности, рассматриваются влияние напряженности поля на подвижность и температуру иона, а также эффекты разворачивания и ориентации иона.

Кроме того, с использованием теоретического коэффициента сопротивления сферы, движущейся в разреженном газе, рассчитывается сечение столкновения иона.

## МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования экспериментов с дрейфовой трубкой макромолекулярный ион помещается в центр расчетной ячейки в форме прямоугольного параллелепипеда. Молекулы газа случайным образом размещаются в свободном объеме ячейки. В этой системе есть три типа взаимодействий: во-первых, все атомы здесь могут взаимодействовать друг с другом; во-вторых, атомы иона взаимодействуют с электрическим полем; в-третьих, молекулы газа взаимодействуют с внешним столкновительным термостатом. Последний моделируется посредством стохастических столкновений молекул газа с виртуальными частицами [24, 25]. Подчеркнем, что виртуальные частицы термостата взаимодействуют с молекулами газа, а не с ионом. С учетом этих взаимодействий траектории всех атомов в системе вычисляются путем численного интегрирования классических уравнений Ньютона. Вычисления выполняются с использованием алгоритма Верле [26] и периодических граничных условий.

Под действием сильного электрического поля ион приобретает очень высокую скорость и за несколько наносекунд преодолевает расстояние в тысячи нанометров. Чтобы избежать проблем, связанных с обработкой таких больших смещений иона, расчетная ячейка перемещается на каждом шаге моделирования в соответствии с перемещением иона. Эта процедура не приводит к ошибкам, поскольку сила и скорость атомов не изменяются для ячейки с периодическими граничными условиями при ее поступательном движении. Ячейка перемещается вдоль осей неподвижной системы отсчета так, чтобы ее центр совпал с центром масс иона. После перемещения расчетной ячейки следующий шаг траектории вычисляется в системе отсчета, связанной с ячейкой. В таком расчете молекулы газа, которые не попали в смещенную расчетную ячейку, заменяются их образами. Затем ячейка снова перемещается. Движения ячейки суммируются, и результат сохраняется в виде положения центра масс иона в стационарной системе отсчета.

Рассматривается дрейф иона ПЭО– $H^+$  в гелии. Ион представляет собой цепь полиэтиленоксида, состоящую из 80 мономерных звеньев ( $CH_3(CH_2-CH_2-O)_{80}H$ ), к которой присоединен один протон. Другими словами, это комплекс цепи ПЭО и протона. Протон  $H^+$  захватывается цепью вследствие электростатического взаимодействия с атомами кислорода цепи. Для валентных

связей цепи ПЭО используется потенциал Морзе. Он был выбран потому, что явно включает эффекты разрыва связи и позволяет моделировать фрагментацию полимерных цепей. Остальные взаимодействия в системе описываются полноатомным силовым полем PCFF [27]. Парциальные атомные заряды цепи берутся из инкрементов связей, заданных в силовом поле PCFF. Электростатические силы вычисляются без введения радиуса обрезания. Параметры потенциала Морзе и некоторых невалентных взаимодействий, а также парциальные атомные заряды приведены в нашей работе [28].

Расчетная ячейка имеет фиксированный размер  $400 \times 200 \times 200 \text{ \AA}^3$ . Она содержит один ион ПЭО– $\text{H}^+$  и 396 молекул гелия. Такое количество молекул газа соответствует давлению 769 мм рт. ст. при температуре 300 К. Начальная температура иона в большинстве расчетов равна 300 К. Температура термостата также составляет 300 К. Массы виртуальных частиц термостата равны массе молекулы газа (4 а.е.м.). Частота столкновений молекулы газа с виртуальными частицами  $0.1 \text{ пс}^{-1}$ . Столкновения с такой частотой обеспечивают постоянство температуры газа при незначительных нарушениях движения молекул газа. Напряженность поля поддерживается постоянной и находится в интервале от  $3.2 \times 10^5$  до  $8.8 \times 10^7 \text{ В/м}$ . Шаг интегрирования составляет 0.5 фс. В типичном моделировании ион достигает стационарных значений скорости дрейфа, температуры и размера за 10–15 нс. Затем статистика для этих величин собирается и усредняется еще 10–15 нс. При каждом значении напряженности поля моделирование проводится для 16 независимых реализаций исходных данных системы и взаимодействия со столкновительным термостатом. Полученные результаты усредняются. Если электрическое поле очень сильное, полимерная цепь может разорваться во время расчета. Это происходит из-за разрыва связей С–О или С–Н. Кроме того, от цепи может оторваться протон. Когда это происходит, расчет траектории прекращается.

При расчете регистрируется ряд характеристик макромолекулярного иона. К ним относятся, в частности, положение и скорость центра масс, температура, радиус инерции и расстояние между концами, а также расстояние от центра масс до протона. Одновременно записываются траектории иона, т.е. координаты всех его атомов в системе отсчета, связанной с расчетной ячейкой. Шаг регистрации 10 пс.

Температура иона ПЭО– $\text{H}^+$   $T_{ion}$  вычисляется из скоростей  $\mathbf{v}_i$  атомов иона и скорости  $\mathbf{V}_{cm}$  его центра масс как

$$T_{ion} = \frac{1}{k_B} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{N_{ion}} m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{V}_{cm})^2}{3N_{ion}} \right\rangle, \quad (1)$$

где  $m_i$  – масса атома  $i$ ,  $N_{ion}$  – общее количество атомов в ионе,  $k_B$  – постоянная Больцмана, а усреднение выполняется по интервалу траектории 10 пс. Определенная таким образом температура является внутренней температурой иона. Отметим, что при установившемся дрейфе распределение компонент скорости атомов иона в системе отсчета центра масс является максвелловским даже при высокой напряженности поля.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Результаты нашего моделирования можно сравнить с результатами двухтемпературной кинетической теории переноса ионов в газах [29, 30], которая удовлетворительно описывает влияние напряженности поля на подвижность для многих экспериментальных ситуаций [14]. Второе приближение этой теории гласит, что для ионов массы  $m$  и молекул газа массы  $M$  подвижность равна

$$K = \frac{3}{16} \left( \frac{2\pi}{\mu k_B T_{eff}} \right)^{1/2} \frac{ze(1 + \alpha(T_{eff}))}{N\Omega(T_{eff})}. \quad (2)$$

Здесь  $\mu = mM/(m + M)$  – приведенная масса,  $ze$  – заряд иона,  $e$  – элементарный заряд,  $N$  – числовая плотность газа,  $T_{eff}$  – эффективная температура, характеризующая среднюю энергию столкновения иона с молекулой газа, а  $\Omega$  – сечение столкновения (усредненный по ориентациям интеграл бинарных столкновений первого порядка, часто обозначаемый как  $\Omega_{avg}^{(1,1)}$ ). Сечение столкновения зависит от  $T_{eff}$  и потенциала взаимодействия иона с газом и может быть рассчитано численно, если потенциал известен [14]. Эффективная температура определяется как

$$T_{eff} = T + \frac{Mv_d^2}{3k_B} (1 + \beta(T_{eff})) \quad (3)$$

( $T$  – температура газа). Отметим, что эффективная температура  $T_{eff}$ , вводимая уравнением (3), является поступательной, тогда как ионная температура  $T_{ion}$ , рассчитанная из уравнения (1), – внутренней. Для многоатомных ионов в атомарном газе эти температуры должны быть одинаковыми в стационарном состоянии [13].

В уравнениях (2) и (3) коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  представляют собой небольшие поправочные члены, которые зависят от  $T_{eff}$ . В пределе слабого поля и  $\alpha$ , и  $\beta$  стремятся к нулю,  $T_{eff}$  стремится к  $T$ , и уравнение (2) становится хорошо известным

уравнением Мейсона–Шампа [13]. Это уравнение обычно используется для определения сечения столкновения по экспериментальной подвижности, измеренной при низкой напряженности поля. При более высоких напряженностях поля поправочные коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  зависят от отношения  $m/M$  массы иона к массе молекулы газа, а также от потенциала взаимодействия иона с газом [11]. Когда  $m \gg M$ , что типично для макромолекулярных ионов,  $\beta$  пренебрежимо мало, но  $\alpha$  может быть значительным. При очень больших  $E$  величина  $\alpha$  достигает 0.1 для потенциала твердой оболочки и  $\sim 0.07$ – $0.08$  для реалистичных потенциалов отталкивания.

Дополнительную информацию можно получить из сравнения результатов моделирования с теорией движения макроскопических объектов в разреженном газе [31]. В этой теории сила сопротивления, действующая на частицу, движущуюся в газовой среде, представляется как

$$F_D = c_D \frac{ANMv^2}{2} \quad (4)$$

Здесь  $c_D$  – коэффициент сопротивления,  $A$  – площадь поперечного сечения частицы,  $N$  – количество молекул газа в единице объема,  $M$  – масса молекулы газа,  $v$  – скорость частицы. В экспериментах с дрейфовой трубкой сила сопротивления  $F_D$ , приложенная к иону, уравновешивается силой  $zeE$ , действующей на ион со стороны электрического поля. Уравнение баланса определяет скорость дрейфа ионов как функцию коэффициента сопротивления

$$v_d^2 = \frac{1}{c_D} \frac{2zeE}{ANM} \quad (5)$$

Коэффициенты сопротивления были рассчитаны для ряда различных объектов, движущихся в газе с низкой плотностью. Рассматривалось как зеркальное, так и диффузное рассеяние молекул газа от поверхности объекта. В случае зеркального рассеяния составляющая импульса, параллельная поверхности объекта, сохраняется, а составляющая, перпендикулярная поверхности, меняется на противоположную. При диффузном рассеянии молекулы газа переизлучаются с поверхности нормали к поверхности [31]. Коэффициент сопротивления сферы в случае зеркального рассеяния определяется уравнением

$$c_D = \frac{2\exp(-s^2)}{\sqrt{\pi}s} \left(1 + \frac{1}{2s^2}\right) + 2 \left(1 + \frac{1}{s^2} - \frac{1}{4s^4}\right) \operatorname{erf}(s), \quad (6)$$

где  $s$  – отношение скорости сферы  $v$  к тепловой скорости молекул газа  $(2k_B T/M)^{1/2}$  (см., например, работу [32]). Этот результат относится к свободномолекулярному режиму, в котором средняя длина свободного пробега молекулы в газе на-

много больше размера сферы. Его можно использовать для описания индуцированного полем движения макромолекулярных ионов в газе, поскольку характерный размер таких ионов обычно намного меньше средней длины свободного пробега.

Уравнения (5) и (6) неявно определяют скорость дрейфа иона как функцию напряженности поля, заряда иона, площади поперечного сечения, массы молекулы газа и параметров состояния газа. Система этих уравнений может быть решена численно. Мы используем такую возможность, чтобы получить площадь поперечного сечения  $A$  из данных моделирования. В предельных случаях слабого и сильного полей система уравнений (5) и (6) имеет аналитические решения. В пределе слабого поля, когда  $s \ll 1$  и  $c_D = 16/(3\pi^{1/2}s)$ , мы приходим к формуле

$$v_d = \frac{3}{16} \left( \frac{2\pi}{Mk_B T} \right)^{1/2} \frac{zeE}{AN}, \quad (7)$$

которая совпадает с уравнением Мейсона–Шампа для случая  $m \gg M$  (макромолекулярные ионы) и  $\Omega = A$  (потенциал твердых сфер). В пределе сильного поля, когда  $s \gg 1$  и  $c_D = 2$ , получаем

$$v_d^2 = \frac{zeE}{ANM}. \quad (8)$$

Этот результат немного отличается от предсказания двухтемпературной теории для предела сильного поля в случае  $m \gg M$  и  $\Omega = A$ . Однако он точно совпадает с соответствующим результатом уточненной теории передачи импульса, которая работает лучше, когда  $m \gg M$  [33]. Учитывая, что система уравнений (5) и (6) приводит к правильным результатам при очень низкой и очень высокой напряженности поля, мы полагаем, что данные уравнения также хорошо работают в промежуточном диапазоне. Однако важно отметить, что приведенные уравнения предполагают следующее: масса иона намного больше, чем масса молекулы газа, а взаимодействия твердых сфер точно представляют реальные взаимодействия иона с газом. Хотя первое из предположений верно для макромолекулярных ионов, второе, строго говоря, неверно. По этой причине использование уравнений (5) и (6) для извлечения сечения столкновения из данных о подвижности приводит к эффективному сечению столкновения. Данная величина характеризует столкновения твердых сфер, которые в некотором смысле эквивалентны реальным столкновениям ионов с молекулами газа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Подвижность и температура дрейфующего иона ПЭО–Н<sup>+</sup>*

Здесь мы рассматриваем результаты моделирования, касающиеся влияния напряженности поля  $E$  на подвижность  $K$  и температуру  $T_{ion}$  иона ПЭО–Н<sup>+</sup>. Влияние изучено для широкого диапазона значений напряженности поля, верхний предел которого определяется началом диссоциации иона. Отношение  $E/N$  напряженности поля к числовой плотности газа в этих исследованиях находится в диапазоне от примерно 10 до примерно 3600 Тд (1 Тд =  $10^{-21}$  В м<sup>2</sup>).

В большинстве экспериментов по измерению подвижности наблюдаются два типа зависимостей  $K$  от  $E/N$  [11]. Подвижность либо монотонно уменьшается с увеличением  $E/N$ , либо сначала увеличивается, а затем уменьшается [34, 35]. Зависимости первого типа наблюдаются, когда тепловая энергия ионов и молекул газа больше глубины ямы потенциала взаимодействия иона с газом. В этом случае сечение столкновения  $\Omega$  и, следовательно,  $K$  определяется отталкивающей частью потенциала. Начальное увеличение  $K$  до максимума при конечном  $E/N$  появляется тогда, когда тепловая энергия меньше глубины потенциальной ямы и важны дальнотягущие силы притяжения. Подвижность возрастает, потому что повышение  $E/N$  приводит к увеличению энергии столкновения ионов с газом и ослабляет влияние сил притяжения [36], что, в свою очередь, приводит к уменьшению сечения столкновения. При некотором значении  $E/N$  силы притяжения становятся незначительными, и поведение  $K(E/N)$  начинает определяться отталкивающей частью потенциала взаимодействия. Для исследуемого здесь иона ПЭО–Н<sup>+</sup> зависимость подвижности от нормированной напряженности поля  $E/N$  относится ко второму типу, описанному выше (рис. 1а). При низком  $E/N$  подвижность практически не зависит от напряженности поля. С увеличением  $E/N$  подвижность сначала повышается до максимума, а затем уменьшается. Отметим, что разница между начальным и максимальным значениями  $K$  составляет около 11%, что превышает ошибку моделирования (не более 3%).

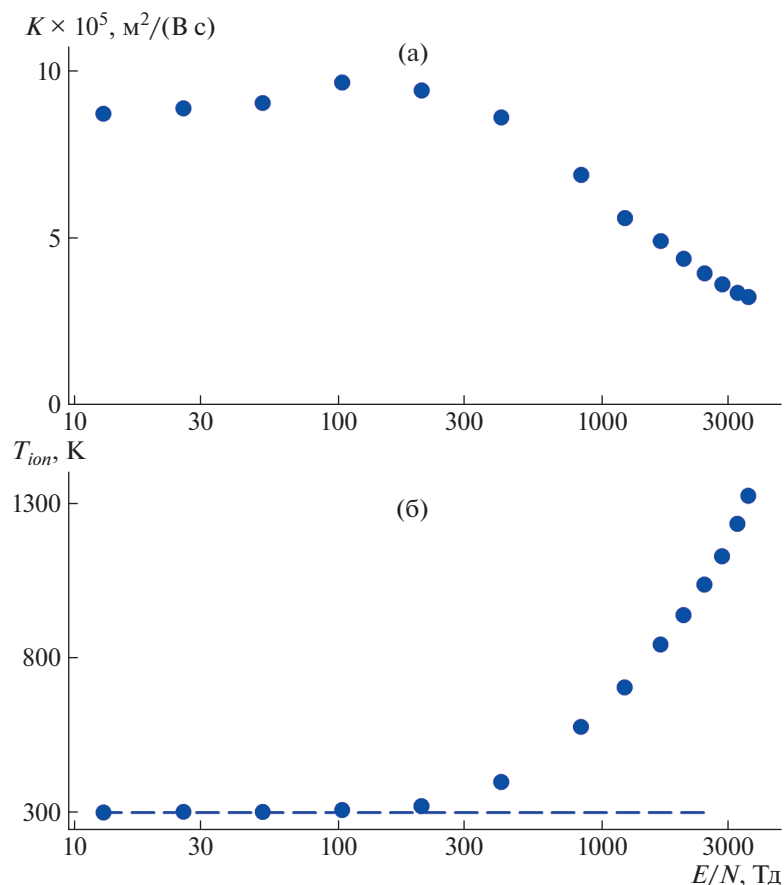
Для сравнения результатов моделирования с имеющимися экспериментальными данными рассчитаем приведенную подвижность  $K_0 = K(N/N_0)$ , где  $N_0$  – плотность газа при стандартных температуре (273.15 К) и давлении (760 мм рт. ст.). При самом низком  $E/N$  (13 Тд) приведенная подвижность  $K_0 = 8.03 \times 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/(В с). Это значение можно сравнить с данными о подвижности в гелии цепей монометилового эфира полиэтиленоксида, ионизированных Na<sup>+</sup> (ПЭО–Na<sup>+</sup>) [22]. Указанные данные включают измеренные в слабом поле

значения  $K_0$  для ряда ионов ПЭО–Na<sup>+</sup>, содержащих от 7 до 24 мономерных звеньев в цепи (они приведены во вспомогательной информации к статье). Зависимость  $K_0$  от количества мономерных звеньев хорошо описывается степенным законом с ожидаемым для полимерных глобул показателем 2/3. Экстраполяция такого закона (с коэффициентом, полученным для числа звеньев в цепи от 15 до 24) на количество звеньев, равное 80, и учет разницы температур моделирования и эксперимента приводят к  $K_0 = 8.96 \times 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/(В с). Данное значение на 12% выше, чем приведенная подвижность в слабом поле, найденная при моделировании ( $K_0 = 8.03 \times 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/(В с)). Причины такого различия в настоящее время не совсем понятны. Вклад в него может возникать из-за систематической ошибки результатов моделирования, вызванной несоответствием параметров силового поля реальным взаимодействиям иона с молекулами газа. Другая возможная причина заключается в том, что для определения подвижности иона с довольно длинной цепью были использованы экспериментальные данные для относительно короткоцепочечных ионов ПЭО. Длинноцепочечные ионы ПЭО исследованы экспериментально [23]. Однако результаты их исследования трудно сопоставить с нашими, так как в цитируемой работе дрейф ионов происходил не в гелии, а в сухом воздухе.

В самых сильных полях, изученных нами, подвижность иона ПЭО–Н<sup>+</sup> уменьшается с увеличением  $E/N$  как  $(E/N)^{-\gamma}$  с  $\gamma = 0.50 \pm 0.04$ . Это можно сравнить с тем, что предсказывает теория для предела сильного поля. В данном пределе  $K_0$ , согласно теории, пропорциональна  $(E/N)^{-\gamma}$ , где  $\gamma = 0.5$  для потенциала твердых сфер и находится в диапазоне от 0.33 до 0.40 для реальных потенциалов взаимодействия [11]. Из сравнения значений показателя степени следует, что смоделированная зависимость  $K(E/N)$  близка к ожидаемой из теории. В то же время предел сильного поля в наших расчетах не достигается. Этот предел не может быть достигнут из-за начала диссоциации иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, вызванной его нагревом.

На рис. 1б показана зависимость температуры иона  $T_{ion}$  от  $E/N$ . При низкой напряженности поля увеличение  $E/N$  не приводит к заметному повышению  $T_{ion}$ . Температура иона остается близкой к температуре газа. При напряженности поля, превышающей 300 Тд,  $T_{ion}$  быстро возрастает с увеличением  $E/N$ . Отметим, что максимальное значение подвижности наблюдается, когда температура иона еще близка к температуре газа.

Согласно уравнению (3), температура иона должна увеличиваться пропорционально квадрату скорости дрейфа до тех пор, пока напряженность поля мала. Для исследуемого иона это



**Рис. 1.** Стационарные значения подвижности (а) и температуры (б) иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 К), как функции нормированной напряженности поля. Штриховая линия – температура газа. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

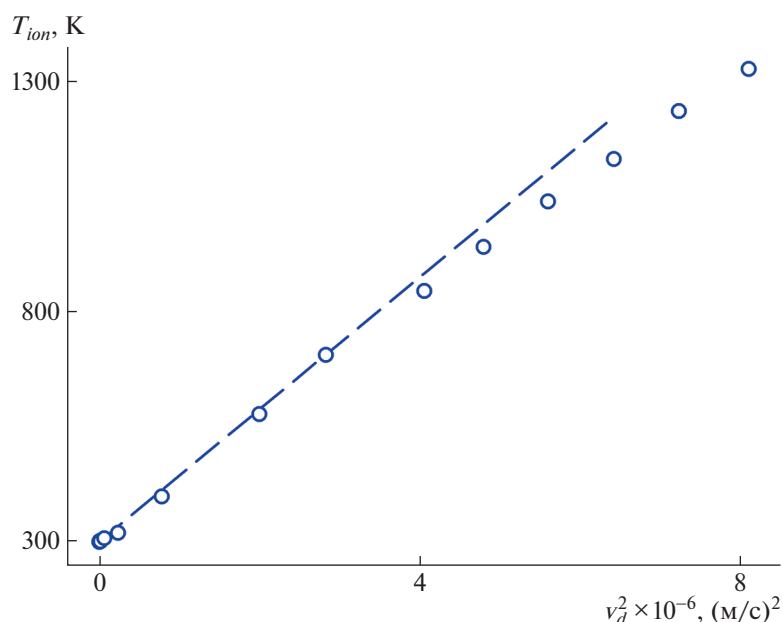
предсказание выполняется (рис. 2). Однако коэффициент пропорциональности между  $T_{ion}$  и  $v_d^2$  в слабых полях примерно на 11% ниже, чем предсказывается уравнением (3). С увеличением  $v_d^2$  (вызванным ростом  $E/N$ ) зависимость  $T_{ion}(v_d^2)$  ослабевает, ее наклон уменьшается. Это можно описать, предположив, что поправочный коэффициент  $\beta$  в уравнении (3) не равен нулю. Но двухтемпературная теория утверждает, что для макромолекулярных ионов ( $m \gg M$ )  $\beta$  близко к нулю. Таким образом, обнаруженное в наших расчетах изменение температуры иона ПЭО–Н<sup>+</sup> не полностью согласуется с двухтемпературной теорией.

#### Разворачивание и ориентация дрейфующего иона ПЭО–Н<sup>+</sup>

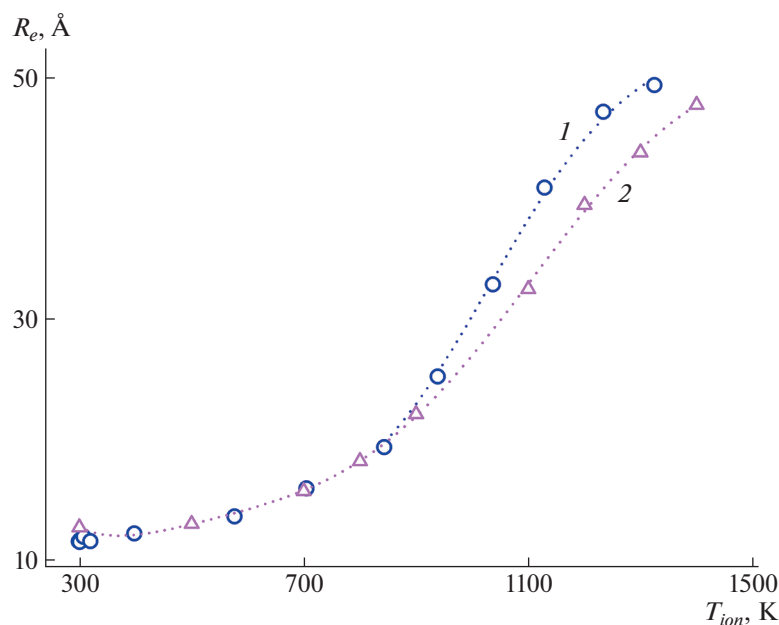
Поскольку ион ПЭО–Н<sup>+</sup> представляет собой гибкую макромолекулу, можно ожидать, что повышение его температуры приведет к увеличению его размера. Такой эффект действительно наблюдается (рис. 3). Расстояние между концами

иона ПЭО–Н<sup>+</sup>  $R_e$  возрастает с повышением температуры иона. Это отражает переход от глобулярного к развернутому состоянию макромолекулярной цепи. При максимальной температуре иона (около 1300 К)  $R_e$  становится примерно в четыре раза больше, чем при температуре газа. Столь большое изменение размера иона, очевидно, должно приводить к значительному изменению сечения столкновения и, следовательно, подвижности иона.

На рис. 3 показано, что в зависимости от  $T_{ion}$  дрейфующий в гелии ион ПЭО–Н<sup>+</sup> может иметь такой же или больший размер, что и ион, не дрейфующий в газе под действием поля. При  $T_{ion}$  менее 900 К дрейфующий и недрейфующий ионы имеют одинаковый размер. Когда температура иона выше, дрейфующий ион имеет большее расстояние между концами полимерной цепи. Наблюдаемое различие в размерах ионов можно объяснить растяжением дрейфующего иона потоком газа. Дрейфующий ион растягивается, потому что сила, действующая на него со стороны поля, прикладывается локально (в “точке” цепи



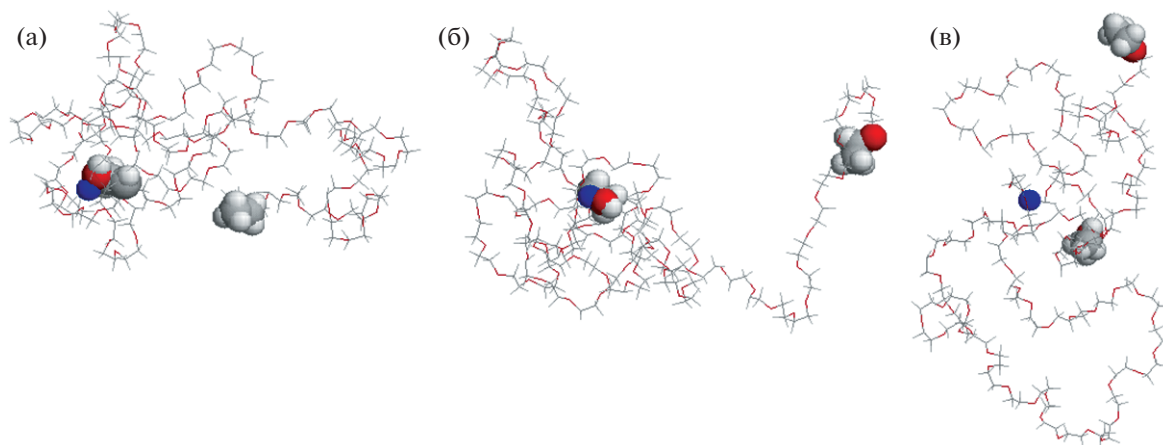
**Рис. 2.** Температура иона ПЭО–Н<sup>+</sup> как функция квадрата скорости дрейфа иона. Штриховая линия – линейная аппроксимация данных для низкой скорости дрейфа.



**Рис. 3.** Расстояние между концами полимерной цепи иона ПЭО–Н<sup>+</sup> как функция температуры иона для иона, дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 К), (1) и иона в вакууме в отсутствие электрического поля [28] (2).

ПЭО, к которой присоединен Н<sup>+</sup>), а сила сопротивления, оказываемая газом, действует по всей длине полимерной цепи. Растяжение, аналогичное растяжению иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, движущегося в газе, наблюдалось для молекул ДНК в гидродинамическом потоке, когда один конец молекулы удерживался неподвижным с помощью лазерной ловушки [37].

Снимки типичных конформаций иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, дрейфующего в гелии при напряженности поля  $5 \times 10^7 \text{ В/м}$ , представлены на рис. 4. В таких условиях температура иона составляет около 940 К. Полимерная цепь иона частично развернута. Протон, захваченный цепью, почти всегда находится у атома кислорода концевой гидроксильной группы цепи. Это связано с тем, что данный атом кислорода имеет наибольший отрицатель-



**Рис. 4.** Типичные конформации иона ПЭО–Н<sup>+</sup> при стационарном дрейфе в гелии (769 мм рт. ст., 300 К) при напряженности поля  $5 \times 10^7$  В/м. Время дрейфа 31 (а), 31,5 (б) и 32 нс (в). Протон Н<sup>+</sup> и концевые мономерные звенья цепи ПЭО показаны в виде 3D-моделей, остальная часть цепи представлена в виде проволочной модели. Протон – синий, атомы углерода и водорода – серые, а атомы кислорода – красные (см. электронную версию).

ный парциальный заряд. Иногда протон перескакивает с него на другой, который подходит достаточно близко и начинает притягивать протон. В любом случае большую часть времени протон находится на довольно большом расстоянии от центра масс полимерной цепи. Отсюда следует, что электрическое поле действует на точку цепи, не совпадающую с центром масс цепи.

Поскольку точка приложения силы, создаваемой полем, находится на некотором расстоянии от центра масс цепи, возникает крутящий момент, влияющий на вращение цепи. Крутящий момент пропорционален дипольному моменту иона ПЭО–Н<sup>+</sup>  $p = eR_+$ , где  $e$  – заряд протона,  $R_+$  – расстояние от центра масс цепи ПЭО до протона. Крутящий момент стремится ориентировать диполь вдоль поля. Диполь, расположенный параллельно электрическому полю, имеет самую низкую потенциальную энергию ( $-pE$ ), а диполь, ориентированный в противоположном направлении, – самую высокую потенциальную энергию ( $pE$ ). Разница в этих энергиях  $E_d = 2pE$  создает энергетический барьер для вращения. Когда она превышает энергию вращения иона  $E_R$ , ион перестает вращаться и начинает совершать маятниковое движение вокруг оси, перпендикулярной вектору напряженности поля  $E$ . Такой эффект (дипольная ориентация иона) может возникать в сильных полях, когда  $p$  достаточно велико [11].

Чтобы охарактеризовать степень ориентации иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, вычисляли единичный вектор  $R_{i,n}$ , направленный от центра масс к одному из концов цепи ПЭО. Компоненты данного вектора – это степени ориентации в соответствующих направлениях. Компонента  $x_{i,n}$  представляет собой степень ориентации в направлении поля, компонен-

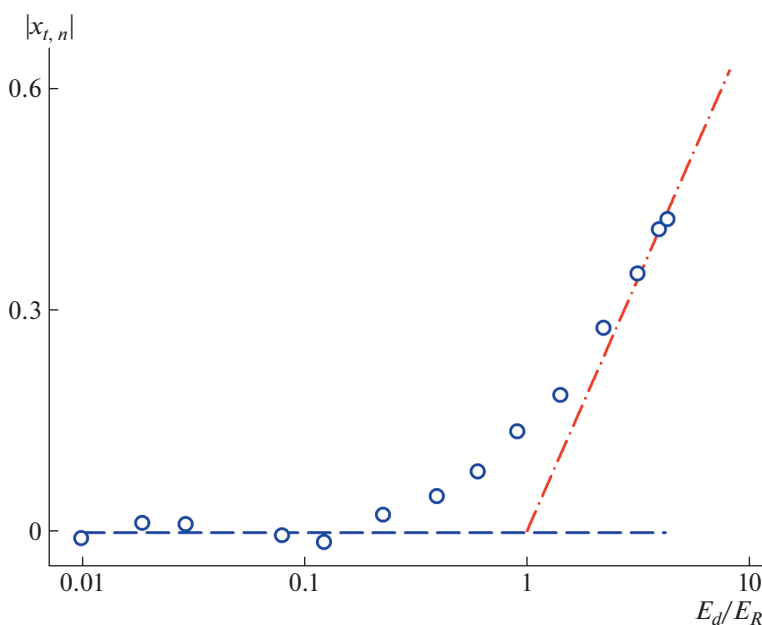
ты  $y_{i,n}$  и  $z_{i,n}$  описывают ориентацию в перпендикулярных направлениях. В слабых полях все компоненты близки к нулю, что свидетельствует о хаотичном вращении и отсутствии ориентации иона ПЭО–Н<sup>+</sup>. Повышение напряженности поля не влияет на  $y_{i,n}$  и  $z_{i,n}$ . Напротив,  $x_{i,n}$  увеличивается по абсолютной величине с повышением напряженности поля. Следовательно, ион ПЭО–Н<sup>+</sup> перестает свободно вращаться, его вращение вокруг оси, перпендикулярной вектору напряженности поля  $E$ , сначала затрудняется, а затем переходит в маятниковое движение, при котором  $x_{i,n}$  не меняет своего знака.

Степень ориентации вдоль поля  $x_{i,n}$  как функция отношения  $E_d/E_R$  дипольного энергетического барьера к энергии вращения представлена на рис. 5. Как и в теории дипольной ориентации [11], здесь энергия вращения оценивается как  $E_R = k_B T_R$ , где вращательная температура  $T_R$  принимается равной внутренней температуре иона  $T_{ion}$ . Это предполагает, что все внутренние и внешние степени свободы иона находятся в равновесии. В соответствии с теорией поле начинает ориентировать диполь иона при  $E_d$ , близком к  $E_R$ . При больших  $E_d/E_R$  значения  $x_{i,n}$  довольно велики. Данный результат свидетельствует о том, что дипольная ориентация существенно влияет на сечение столкновения и, как следствие, на подвижность иона ПЭО–Н<sup>+</sup> в сильных полях.

#### *Коэффициент сопротивления и эффективное сечение столкновения дрейфующего иона ПЭО–Н<sup>+</sup>*

Здесь мы рассматриваем влияние напряженности поля  $E$  на сечение столкновения иона ПЭО–Н<sup>+</sup>. Эффективное сечение столкновения





**Рис. 5.** Степень ориентации вдоль поля в зависимости от отношения дипольного энергетического барьера  $E_d$  к вращательной энергии  $E_R$  для иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 К). Штриховая линия показывает среднее значение  $|x_{i,n}|$  при низких напряженностях поля ( $E/N \leq 207$  Тл); штрихпунктирная линия – касательная к зависимости при больших  $E_d/E_R$ , проведенная через точку при  $E_d/E_R = 1$  и  $|x_{i,n}| = 0$ .

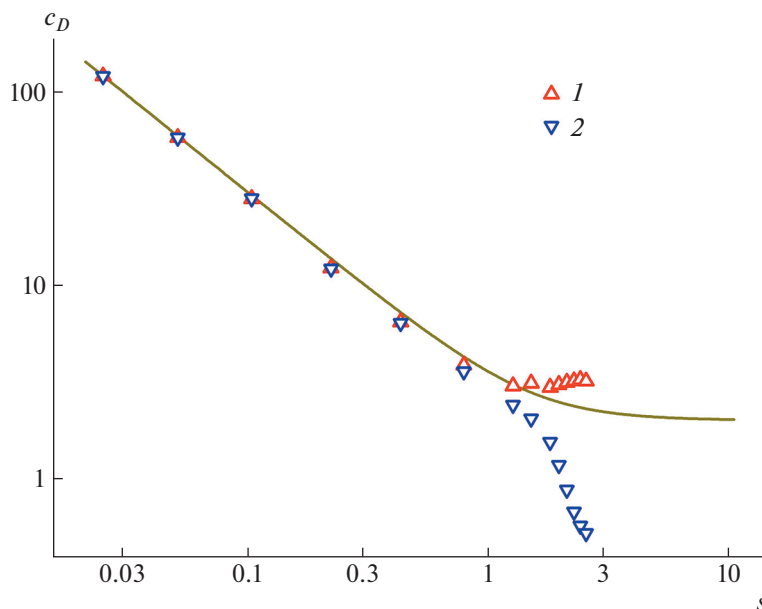
(площадь поперечного сечения  $A$ ), вычисленное из данных моделирования с использованием уравнений (5) и (6), сравнивается с сечением столкновения  $\Omega$ , полученным из двухтемпературной теории (уравнения (2)).

Рассчитанный по уравнению (6) коэффициент сопротивления  $c_D$  для сферы, движущейся в разреженном газе в условиях зеркального рассеяния (кривая) показан на рис. 6. Когда скоростное отношение  $s$  низкое,  $c_D$  уменьшается пропорционально  $1/s$ . При высоких скоростных отношениях  $c_D$  стремится к постоянному значению, равному двум. На рис. 6 также приведены коэффициенты сопротивления для иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, рассчитанные по уравнению (5) при двух различных предположениях о площади поперечного сечения  $A$ . Предполагается, что площадь поперечного сечения либо равна сечению столкновения в слабом поле  $\Omega_0$ , найденному из уравнения Мейсона–Шампа, либо изменяется в зависимости от размера иона как  $A = \Omega_0 [R_g(E/N)/R_g(0)]^2$ , где  $R_g$  – радиус инерции. При низких скоростных отношениях оба допущения приводят к коэффициентам сопротивления иона, близким к ожидаемым для сферы в разреженном газе. При высоких значениях  $s$  ни одно из этих предположений не приводит к коэффициенту сопротивления, согласующимся с предсказанными уравнением (6). Это означает, что площадь поперечного сечения иона изменяется с ростом напряженности поля, но

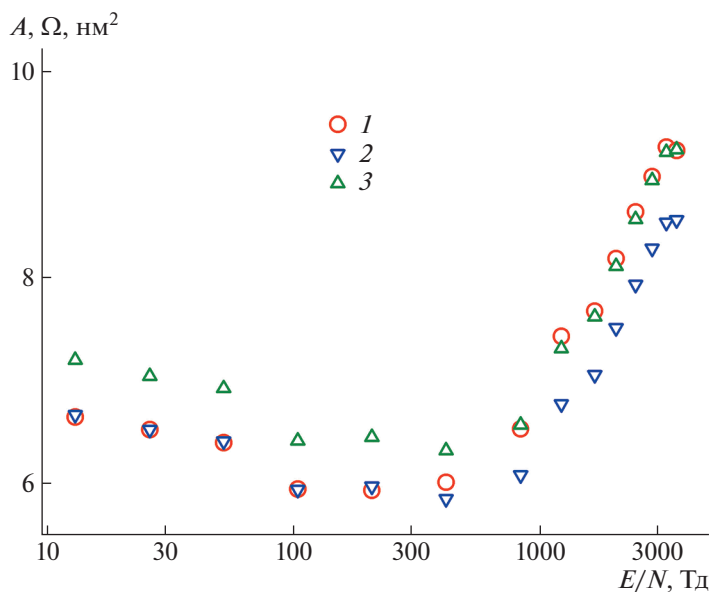
данное изменение не связано напрямую с увеличением размера иона.

На рис. 7 показана площадь поперечного сечения иона ПЭО–Н<sup>+</sup>, рассчитанная по уравнениям (5) и (6) в предположении, что  $c_D$  как функция  $s$  для иона совпадает с  $c_D$  для сферы. При наименьшем  $E/N$  площадь поперечного сечения  $A$  равна сечению столкновения в слабых полях  $\Omega_0$  (6.66 нм<sup>2</sup>). С увеличением  $E/N$  площадь поперечного сечения сначала уменьшается до минимума, а затем возрастает. Это можно объяснить следующим образом (см. также обсуждение рис. 1 выше). Площадь поперечного сечения при самом низком  $E/N$  определяется притягивающей частью потенциала взаимодействия иона с газом. Уменьшение площади поперечного сечения с увеличением  $E/N$  отражает ослабление влияния сил притяжения и повышение роли отталкивающей части потенциала. Последующее увеличение площади поперечного сечения обусловлено ростом размера иона из-за повышения его температуры. Однако следует подчеркнуть, что площадь поперечного сечения увеличивается в меньшей степени, чем  $R_g^2$ , что связано с дипольной ориентацией иона ПЭО–Н<sup>+</sup>.

Уравнение (2) вместе с равенством  $T_{\text{eff}} = T_{\text{ion}}$  позволяет вычислить отношение  $\Omega/(1 + \alpha)$  сечения столкновения к поправочному коэффициенту по данным моделирования. Значения  $\Omega$ , полу-



**Рис. 6.** Коэффициент сопротивления  $c_D$  в зависимости от скоростного отношения  $s$  для сферы, движущейся в разреженном газе в условиях зеркального рассеяния, (кривая) и для иона ПЭО– $\text{H}^+$ , дрейфующего в гелии (769 мм рт. ст., 300 К) (точки). Коэффициенты сопротивления для иона рассчитаны в двух предположениях: 1 – площадь поперечного сечения  $A$  равна сечению столкновения в слабом поле  $\Omega_0$ , 2 – площадь поперечного сечения изменяется пропорционально квадрату радиуса инерции иона.



**Рис. 7.** Площадь поперечного сечения  $A$  (1) и сечение столкновения  $\Omega$  (2, 3) как функции нормированной напряженности поля для иона ПЭО– $\text{H}^+$ . Сечение столкновения рассчитано при  $\alpha = 0$  (2) и 0.08 (3).

ченные из этого отношения при  $\alpha = 0$  и 0.08, сравниваются с площадью поперечного сечения  $A$  иона ПЭО– $\text{H}^+$  на рис. 7. Согласно теории, сечение столкновения, вычисленное из уравнения (2) при  $\alpha = 0$ , верно при низких  $E/N$ , в то время как  $\Omega$ , рассчитанное при  $\alpha = 0.08$ , близко к правиль-

ному при высоких  $E/N$ . Площадь поперечного сечения  $A$  (точки 1) близка к  $\Omega$ , вычисленному при  $\alpha = 0$  (точки 2), при низкой напряженности поля и к  $\Omega$ , рассчитанному при  $\alpha = 0.08$  (точки 3), при высокой напряженности поля. Следовательно, площадь поперечного сечения  $A$  правильно вос-

производит сечение столкновения как при низкой, так и при высокой напряженности поля. Исходя из этого, мы считаем, что она правильно представляет сечение столкновения иона ПЭО–Н<sup>+</sup> во всем диапазоне  $E/N$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы представляем новый метод молекулярно-динамического моделирования дрейфа иона в газе под действием однородного электростатического поля. Метод отличается от аналогов главным образом механизмом диссипации энергии и предназначен для полноатомного моделирования систем со многими внутренними степенями свободы, таких как макромолекулярные ионы. В качестве простого примера мы изучили дрейф протонированной цепи полиэтиленоксида в гелии и рассчитали ее скорость дрейфа, температуру, размер и степень ориентации в широком диапазоне напряженности поля. Сравнение результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными показывает, что моделирование удовлетворительно воспроизводит подвижность иона ПЭО–Н<sup>+</sup> в слабых полях. Правильность результатов моделирования подтверждается также тем, что моделируемые и теоретические зависимости подвижности от напряженности поля в наиболее сильных полях, а также моделируемые и теоретические зависимости температуры иона от скорости дрейфа близки.

Расчеты указывают на то, что в слабых и умеренных полях ион ПЭО–Н<sup>+</sup> свободно вращается, а его размер определяется его температурой. При высокой напряженности поля ион не вращается, а совершает маятниковое движение, вызванное дипольной ориентацией. На размер иона ПЭО–Н<sup>+</sup> в этих условиях влияет как его температура, так и растяжение, вызванное потоком газа. Дипольная ориентация и растяжение иона ПЭО–Н<sup>+</sup> потоком газа становятся заметными при примерно одинаковой напряженности поля.

Мы показываем, что теория движения сферы в разреженном газе точно описывает дрейф массивных ионов как при чрезвычайно низкой, так и при чрезвычайно высокой напряженности поля, когда взаимодействие ионов с газом может быть аппроксимировано потенциалом твердых сфер. Площадь поперечного сечения, рассчитанная с использованием этой теории, адекватно представляет сечение столкновения иона ПЭО–Н<sup>+</sup> при произвольной напряженности поля. Расчеты площади поперечного сечения свидетельствуют о том, что как разворачивание, так и дипольная ориентация иона ПЭО–Н<sup>+</sup> влияют на его сечение столкновения при высоких напряженностях поля.

Предложенный метод МД дает важную информацию о дрейфующем ионе, которую невозможно получить в экспериментах по подвижности. Следовательно, он может быть полезен при изучении подвижности ионов, особенно подвижности многоатомных ионов в сильных полях, которая не вполне изучена. В частности, этот метод может помочь в структурной интерпретации данных о подвижности макромолекулярных ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН на 2013–2020 гг. (проекты 0082-2019-0005 и 0017-2019-0009).

Расчеты проводились на суперкомпьютерах Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН и Объединенного суперкомпьютерного центра РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F. // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1987. V. 78. P. 53.
2. Hillenkamp F., Peter-Katalinic J. // *MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
3. Fenn B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M. *Science*. 1989. V. 246. P. 64.
4. Ehlert S., Walte A., Zimmermann R. // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. P. 11047.
5. Puton J., Namieśnik J. // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 85. P. 10.
6. Armenta S., Esteve-Turrillasa F.A., Alcalàb M. // *Anal. Methods*. 2020. V. 12. P. 1163.
7. Hernández-Mesa M., Ropartz D., García-Campaña A.M., Rogniaux H., Dervilly-Pinel G., Le Bizec B. // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 2706.
8. O'Donnell R.M., Sun X., Harrington P. // *Trends Anal. Chem.* 2008. V. 27. P. 44.
9. Lanucara F., Holman S.W., Gray C.J., Eyers C.E. // *Nature Chem.* 2014. V. 6. P. 281.
10. Chouinard C.D., Nagy G., Smith R.D., Baker E.S. // *Compr. Anal. Chem.* 2019. V. 83. P. 123.
11. Shvartsburg A.A. *Differential Ion Mobility Spectrometry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
12. McDaniel E.W., Mason E.A. *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases*. Wiley, New York, 1973.
13. Mason E.A., McDaniel E.W. *Transport Properties of Ions in Gases*. Wiley, New York, 1988.
14. Larriba-Andaluz C., Prell J.S. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2020. V. 39. P. 569.
15. Koutselos A.D. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 7216.
16. Baranowski R., Thachuk M. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 11383.
17. Chen X., Thachuk M. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 174501.
18. Lai R., Dodds E.D., Li H. // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 064109.
19. Litinas I., Koutselos A.D. // *J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 119. P. 12935.

20. *Litinas I., Koutselos A.D.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 5683.
21. *von Helden G., Wyttenbach T., Bowers M.T.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1995. V. 146/147. P. 349.
22. *Haler J.R.N., Kune C., Massonnet P., Comby-Zerbino C., Jordens J., Honing M., Mengerink Y., Far J., De Pauw E.* // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 12076.
23. *Ude S., de La Mora J.F., Thomson B.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12184.
24. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* // Mol. Simul. 1995. V. 15. P. 223.
25. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1685.
26. *Allen M.P., Tildesley D.J.* *Computer Simulations of Liquids.* Clarendon Press, Oxford, U.K., 1987.
27. *Hill J.R., Sauer J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9536.
28. *Dubrovskii S.A., Balabaev N.K.* // Polym. Sci., Ser. A. 2018. V. 60. P. 404.
29. *Viehland L.A., Mason E.A.* // Ann. Phys. 1978. V. 110. P. 287.
30. *Viehland L.A., Mason E.A.* // Ann. Phys. 1975. V. 91. P. 499.
31. *Kogan M.N.* *Rarefied Gas Dynamics.* New York: Springer Science+Business Media, 1969.
32. *Ashley H.* // J. Aeronaut. Sci. 1949. V. 16. P. 95.
33. *Siems W.F., Viehland L.A., Hill H.H.* *Analyst.* 2016. V. 141. P. 6396.
34. *Barnett D.A., Ells B., Guevremont R., Purves R.W., Viehland L.A.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2000. V. 11. P. 1125.
35. *Hickling H.L., Viehland L.A., Shepherd D.T., Soldán P., Lee E.P.F., Wright T.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 4233.
36. *Johnsen R., Tosh R., Viehland L.A.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 7264.
37. *Perkins T.T., Smith D.E., Larson R.G., Chu S.* // Science. 1995. V. 268. P. 83.