——— ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ——

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ДРЕЙФОВОЙ ТРУБКОЙ

© 2022 г. С. А. Дубровский^{а,*}, Н. К. Балабаев^b

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

^b 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 18.05.2022 г. После доработки 17.06.2022 г. Принята к публикации 30.06.2022 г.

Методом молекулярной динамики промоделирован дрейф однократно протонированных полиэтиленоксидов в гелии под действием электростатического поля. Полимерные цепи являются длинными, от 40 до 160 мономерных звеньев. Напряженность поля находится в диапазоне от $\sim 10^5$ до $\sim 10^7$ В/м, давление газа изменяется от ~ 0.5 до ~ 6 атм. Подвижность ионов получена из рассчитанной скорости дрейфа. Приведенная подвижность примерно постоянна во всех полях, кроме самых сильных, и не зависит от давления газа. Увеличение длины полимерной цепи приводит к ожидаемому снижению подвижности. Сечение столкновения рассчитано в простейшем приближении с использованием найденной в моделировании температуры иона в качестве эффективной температуры, характеризующей энергию столкновений иона с газом. Границы применимости этого приближения определены с помощью площади поперечного сечения иона, полученной из коэффициента сопротивления. В отличие от размера иона сечение столкновения уменьшается с ростом температуры иона, что согласуется с экспериментальными результатами для ряда однозарядных олигомеров. Обсуждаются причины данного эффекта. Охарактеризовано влияние случайной диффузии ионов на моделируемую скорость дрейфа и подвижность.

DOI: 10.31857/S2308112022700110

введение

Эксперимент с дрейфовой трубкой представляет собой классический метод спектрометрии ионной подвижности (СИП), который позволяет разделять и характеризовать ионизированные молекулы в газовой фазе на основе их подвижности. СИП обычно используется для обнаружения взрывчатых веществ, запрещенных наркотиков и токсичных соединений [1–3], а также применяется в пищевой и фармацевтической промышленности [4, 5]. Наряду с малыми молекулами объектами исследования в СИП являются большие молекулы, в том числе биомолекулы [6] и синтетические полимеры [7]. Эксперименты с дрейфовой трубкой включают введение ионов в трубку. заполненную буферным газом (например, Не), где ионы дрейфуют вдоль оси трубки под действием постоянного электрического поля. Для экспериментов необходимо получение газообразных ионов из анализируемого вещества. Для ионизации больших полимерных молекул без повреждения используют методы мягкой ионизации,

форму иона. Сечение столкновения содержит информацию о структуре иона, представляющую значительный интерес. Эту информацию можно извлечь, сравнивая экспериментальное сечение

дрейфа и подвижность ионов.

такие как матричная лазерная десорбция/ионизация [8, 9] и ионизация электрораспылением [10].

Результатами экспериментов являются скорость

движность может быть точно преобразована в се-

чение столкновения, которое отражает размер и

столкновения с теоретическими значениями,

рассчитанными для возможных геометрий иона

[11, 12]. Чтобы вычислить сечение столкновения,

необходимо сгенерировать набор возможных гео-

метрий иона. Возможные конформации иона мо-

гут быть созданы либо квантовыми, либо класси-

ческими методами. Однако такой априорный на-

бор конформаций иона может быть недостаточно

репрезентативным. В него могут не входить неко-

торые конформации, реализующиеся при дрейфе

и оказывающие существенное влияние на сече-

Когда поле достаточно слабое, измеренная по-

ние столкновения. Данная проблема может быть устранена путем прямого моделирования индуцированного полем дрейфа иона в газе. Прямое моделирование дрейфа ионов в газе с расчетами сечений столкновений выполнено R. Lai с сотрудниками [13]. Однако это было сделано только для малых ионов.

В настоящей работе проведено прямое моделирование дрейфа ионов в газе для больших полимерных ионов. Рассмотрены длинные однократно протонированные цепи полиэтиленоксида. Условия дрейфа (напряженность поля и давление газа) меняются в широких пределах. Цель работы — охарактеризовать поведение ионов в экспериментах с дрейфовой трубкой, вычислить их сечения столкновения и найти условия дрейфа, при которых полученные данные о подвижности и сечении столкновения являются точными.

ТЕОРИЯ

Здесь мы приводим результаты теории подвижности ионов, необходимые для интерпретации данных моделирования. Кроме того, здесь описывается подход к оценке эффективного сечения столкновения по моделируемому коэффициенту сопротивления.

В эксперименте с дрейфовой трубкой ион движется в буферном газе вдоль направления электрического поля и достигает постоянной скорости дрейфа v_d . Подвижность иона *К* определяется как отношение скорости дрейфа v_d к напряженности поля $E - v_d/E$. Независимо от наличия электрического поля ион участвует в диффузии. Коэффициент диффузии *D* и подвижность иона с зарядом *q* связаны соотношением Эйнштейна [14, 15]

$$D = K \frac{k_{\rm B}T}{q},\tag{1}$$

где $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Диффузия иона в буферном газе может привести к ошибкам в измерении скорости дрейфа. В экспериментах влияние диффузии минимизируется за счет усреднения скоростей дрейфа большого числа ионов. Однако оно может быть важным при молекулярно-динамическом моделировании. В частности, влияние диффузии является значительным при моделировании дрейфа ионов при малых напряженностях поля, когда скорость дрейфа мала и время дрейфа недостаточно велико. Погрешность, связанную с диффузией, можно оценить, сравнив диффузионное смещение иона со смещением, индуцированным полем. Диффузионное смещение иона вдоль направления поля за время *t* равно

$$x_{diff} = (2Dt)^{1/2} \tag{2}$$

Смещение, вызванное полем, равно $x_{t,i,0} = v_i t$

$$c_{drift} = v_d t \tag{3}$$

Отсюда следует, что диффузия играет незначительную роль при

$$v_d^2 t \gg 2D \tag{4}$$

Результаты СИП часто интерпретируют в рамках двухтемпературной кинетической теории переноса ионов в газах [16, 17], которая удовлетворительно описывает влияние напряженности поля на подвижность в не слишком сильном поле [18].

Согласно этой теории, подвижность зависит от T_{eff} – эффективной температуры, характеризующей среднюю энергию столкновения иона с молекулой газа. Во втором приближении этой теории для ионов массы *m* и молекул газа массы *M* подвижность равна

$$K = \frac{3}{16} \left(\frac{2\pi}{\mu k_{\rm B} T_{eff}} \right)^{1/2} \frac{ze \left(1 + \alpha \left(T_{eff} \right) \right)}{N\Omega \left(T_{eff} \right)}$$
(5)

Здесь $\mu = mM/(m + M)$ – приведенная масса, *ze* – заряд иона, *e* – элементарный заряд, *N* – числовая плотность газа, Ω – сечение столкновения. Эффективная температура определяется как

$$T_{eff} = T + \frac{M v_d^2}{3k_{\rm B}} \left(1 + \beta \left(T_{eff}\right)\right),\tag{6}$$

где T — температура газа. В случае стационарного дрейфа многоатомных ионов в атомарном газе эффективная температура T_{eff} должна быть равна T_{ion} , температуре иона, связанной с внутренними колебаниями и внутренними вращениями [15]. В пределе слабого поля T_{eff} равно температуре газа T, и формула (5) совпадает с уравнением Мейсона—Шампа [15], которое обычно используется для определения сечения столкновения Ω по подвижности, измеренной при малых напряженностях поля.

Члены $\alpha(T_{eff})$ и $\beta(T_{eff})$ в уравнениях (5) и (6) – небольшие поправки. В пределе слабого поля они равны нулю. При более высоких напряженностях поля α и β зависят от отношения m/M массы иона к массе молекулы газа, а также от потенциала взаимодействия ион-газ [11]. Когда $m \gg M$, т.е. для макромолекулярных ионов, β пренебрежимо мало, но α может быть значительным. При очень высоких *E* значение α достигает 0.1 для потенциала твердой оболочки и ~0.07–0.08 для реалистичных потенциалов отталкивания.

Результаты экспериментов с дрейфовой трубкой также можно интерпретировать с помощью коэффициента сопротивления c_D , который связывает силу сопротивления F_D , действующую на объект, движущийся в разреженном газе, с пло-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 64 № 5 2022

щадью поперечного сечения объекта A [19, 20]. Для частицы, движущейся со скоростью v в газе, состоящем из молекул массы M, сила сопротивления равна [21]

$$F_D = c_D \frac{ANMv^2}{2} \tag{7}$$

 $(N - число молекул газа в единице объема). Для дрейфующего иона сила сопротивления <math>F_D$ уравновешивается силой *zeE*, действующей со стороны электрического поля. Равенство $F_D = zeE$ определяет c_D как функцию площади поперечного сечения иона, заряда иона, напряженности поля, скорости дрейфа и параметров газа,

$$c_D = \frac{2zeE}{ANMv_d^2}.$$
(8)

Коэффициенты сопротивления рассчитаны для ряда различных объектов, движущихся в разреженном газе. Коэффициент сопротивления сферы задается уравнением

$$c_D = \frac{2\exp(-s^2)}{\sqrt{\pi s}} \left(1 + \frac{1}{2s^2}\right) + 2\left(1 + \frac{1}{s^2} - \frac{1}{4s^4}\right) \operatorname{erf}(s) \quad (9)$$

Здесь *s* — отношение скорости сферы к тепловой скорости молекул газа $(2k_{\rm B}T/M)^{1/2}$ (см., например, работу [22]). Этот результат относится к свободномолекулярному режиму, в котором длина свободного пробега газа намного больше размера сферы. Предполагается также, что отражение молекул газа от поверхности шара зеркальное, т.е. параллельная поверхности шара компонента импульса сохраняется, а компонента, перпендикулярная поверхности, меняет знак.

Численное решение системы уравнений (8) и (9) позволяет найти площадь поперечного сечения иона A по данным СИП. Полученную таким образом площадь сечения можно рассматривать как эффективное сечение столкновения в случае ионов, масса которых много больше массы молекул газа ($m \gg M$) [20]. Площадь поперечного сечения A совпадает с сечением столкновения Ω , рассчитанным по уравнению Мейсона–Шампа в пределе слабого поля, и адекватно представляет сечение столкновения при высоких напряженностях поля.

МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Эксперименты с дрейфовой трубкой моделируются с использованием предложенного нами ранее метода молекулярной динамики [20]. Все атомы иона и молекулы газа учитываются в явном виде, а температура газа поддерживается постоянной с помощью столкновительного термостата, описанного в работе [23, 24]. Макромолекулярный ион помещается в центр расчетной ячейки в форме прямоугольного параллелепипеда (рис. 1). Молекулы газа случайным образом размещаются в свободном объеме ячейки. Используются периодические граничные условия. Дрейф иона в газе вызывается приложением к нему однородного электростатического поля. Ячейка моделирования смещается на каждом шаге моделирования в соответствии со смещением иона так, чтобы центр ячейки совпадал с центром масс иона. Молекулы газа, не попавшие в смещенную ячейку моделирования, заменяются их изображениями. Каждый следующий шаг траектории рассчитывается в системе отсчета, связанной со смещенной ячейкой.

Метод, используемый для поддержания температуры газа, несколько изменен. В ячейке моделирования область вблизи дрейфующего иона освобождается от регулирования температуры. В этой области молекулы газа не взаимодействуют с виртуальными частицами термостата и могут свободно сталкиваться с атомами иона. Вне данной области столкновения молекул газа с частицами термостата (с частотой 10 nc^{-1}) эффективно поддерживают постоянство температуры газа. Область, свободная от регулирования температуры, включает молекулы газа в пределах 15 Å от любого атома иона. Указанное расстояние выбрано таким образом, чтобы все молекулы газа, взаимодействующие с атомами иона, попадали в зону, свободную от регулирования температуры. При взаимодействии молекул Не с макроионом действуют только силы Ван-дер-Ваальса. Они становятся пренебрежимо малыми на расстоянии 10.5 Å. Выбор большего расстояния (15 Å) дополнительно гарантирует от крайне редкой ситуации возврата к иону еще нетермализованной молекулы Не вследствие столкновения с другой молекулой Не. Меньшие и большие расстояния, такие как 11 и 20 Å, были взяты в тестовых расчетах, но существенных различий в результатах моделирования не наблюдалось.

Объектами моделирования являются однократно протонированные цепи ПЭО, т.е. ионыаддукты, образованные из протона и цепей ПЭО за счет заряд-дипольных взаимодействий. Протон Н⁺ образует комплекс с цепью ПЭО за счет электростатических взаимодействий в основном с атомами кислорода цепи. Поскольку цепь гибкая, протон одновременно взаимодействует с несколькими (в среднем тремя) атомами кислорода цепи. Так как атомы кислорода цепи конкурируют друг с другом, протон может перемещаться по цепи, переходя с одного места на другое. Из-за такого движения начальное положение протона на цепи не влияет на результаты моделирования. Большую часть времени протон находится у атома кислорода концевой гидроксильной группы цепи. Это связано с тем, что парциальный заряд у



Рис. 1. ХУ-проекция ячейки моделирования, содержащей один ион PEO160 $-H^+$ и 396 молекул гелия, при $E = 1.47 \times 10^7$ В/м и времени дрейфа 50 нс. Молекулы газа в области, ограниченной штриховой линией, не взаимодействуют с виртуальными частицами термостата. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

данного атома кислорода (-0.5233e) выше по абсолютной величине, чем у других атомов кислорода цепи (-0.2266e). Отметим, что гидроксильная группа находится только на одном конце цепи, а на другом конце цепи – метильная группа. Далее моделируемые комплексы обозначаются как ионы ПЭО $N_{\rm m}$ -H⁺, где $N_{\rm m}$ – число мономерных звеньев в цепи ПЭО (от 40 до 160). Газ, в котором дрейфует ион, – гелий.

Для валентных связей цепи ПЭО используется потенциал Морзе. Он был выбран потому, что он позволяет моделировать разрыв связей и фрагментацию полимерной цепи. Разрыв связей С-О или С-Н в цепи ПЭО может произойти при моделировании дрейфа иона в сильных полях. В частности, такие события часто происходят для ПЭО40— H^+ при напряженности поля 5.4 × 10⁷ В/м и давлении газа 769 мм рт. ст., когда ион достигает высокой скорости и нагревается до температуры порядка 1200 К и выше. Другие взаимодействия в системе описываются полноатомным силовым полем PCFF [25]. Парциальные заряды атомов 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 заряды атомов приведены в нашей работе [26].

Ячейка моделирования содержит один ион П ΘON_m —H⁺ и 396 молекул гелия. Она имеет фиксированный размер, поэтому плотность газа в ней постоянна. Самая длинная сторона ячейки имеет длину 400 Å. Длина двух других сторон выбрана

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 64

так. чтобы при температуре. поддерживаемой термостатом (300 К), давление газа составляло около 384, 769, 1538 или 4613 мм рт. ст. Она составляет 282.84, 200.00, 141.42 и 81.65 Å соответственно. Для макроионов с разной длиной цепи используются ячейки одинакового размера. Минимальный размер ячейки всегда намного (как минимум в 3 раза) больше размера макроиона. Объемная доля полимера в ячейке моделирования низкая и лежит в диапазоне от $\sim 10^{-3}$ до $\sim 5 \times 10^{-3}$ в зависимости от длины полимерной цепи. Первоначально полимерная цепь моделируемого иона находится в равновесном состоянии, соответствующем температуре 300 К. Это состояние является глобулярным. Центр масс цепи расположен в центре ячейки моделирования.

Напряженность электрического поля, поддерживаемая постоянной во время моделирования, находится в диапазоне от 1.6×10^5 до 4×10^7 В/м. При каждом значении напряженности поля моделирование проводится для 16 независимых реализаций начальных данных системы и взаимодействия со столкновительным термостатом. Полученные результаты усредняются. Во всех расчетах шаг интегрирования по времени составляет 0.5 фс.

В ходе моделирования регистрируется ряд характеристик иона. К ним относятся положение и скорость центра масс, температура, а также радиус инерции и расстояние между концами цепи ПЭО. Температура иона T_{ion} вычисляется из скоростей v_i атомов иона и скорости его центра масс V_{cm} как

Nº 5

2022

$$T_{ion} = \left\langle \sum_{i=1}^{N_{ion}} m_i (v_i - V_{cm})^2 \right\rangle / (3N_{ion}k_{\rm B}), \qquad (10)$$

где m_i — масса атома i, N_{ion} — общее число атомов в ионе, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, усреднение, указанное угловыми скобками, производится по интервалу траектории 10 пс.

Моделирование проводится в течение 22–86 нс. Более продолжительное моделирование выполняется для более низких давлений газа и более длинных цепей ПЭО иона ПЭО N_m —H⁺. Ион достигает дрейфовой скорости, сравнимой с его стационарной скоростью дрейфа, за 8–60 нс. Затем статистика для скорости дрейфа и других характеристик иона собирается и усредняется 14– 50 нс. Несколько большее время (10–76 нс) требуется для достижения температуры иона, сравнимой с его стационарной температуры. В связи с этим статистические данные по температуре иона собираются и усредняется и усредняется и усредняется и усредняется для достижения температуры иона, сравнимой с его стационарной температурой. В связи с этим статистические данные по температуре иона собираются и усредняются 5–25 нс.

Теоретически для больших почти сферических ионов время релаксации t_{rel} , необходимое для достижения стационарной скорости дрейфа, должно возрастать как $m^{1/3}$ с ростом массы иона m [11]. При этом оно должно быть обратно пропорционально давлению газа. Время релаксации t_{rel} оценивали путем подгонки зависимости скорости дрейфа от времени t к функции $f(t) = a(1 - \exp(-bt))$. Для иона ПЭО100–H⁺ при давлении газа 384, 769 и 4613 мм рт. ст. t_{rel} составляет 36, 16 и 3.1 нс соответственно. Отсюда следует, что t_{rel} меняется с давлением газа P как $t_{rel} \sim P^{l}$, где $l = -0.97 \pm 0.07$, что согласуется с теорией. Для ионов с разной длиной цепи ПЭО при P = 769 мм рт. ст. величина t_{rel} растет с m несколько слабее, чем предсказывает теория, как m^{k} , где $k = 0.19 \pm 0.03$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подвижность ионов ПЭОЛ_т-H⁺

Для облегчения сравнения подвижности ионов при различных давлениях газа результаты моделирования представлены здесь в терминах приведенной подвижности, определяемой как $K_0 = K(N/N_0)$, где N_0 – числовая плотность газа при стандартной температуре и давлении (2.687 × 10²⁵ м⁻³). Согласно кинетической теории подвижности [15], при низких давлениях газа, когда преобладают бинарные столкновения, приведенная подвижность не должна зависеть от концентрации газа N. Она определяется отношением E/N напряженности поля $E \kappa N$, а не значениями E и N по отдельность поля не очень велика и дипольная ориентация иона незначительна [11].

Приведенная подвижность K_0 иона ПЭО100– Н⁺ при четырех различных давлениях газа от 384 до 4613 мм рт. ст. показана на рис. 2а. Как и предсказывает теория, приведенные подвижности для различных давлений газа практически совпадают во всем исследованном диапазоне E/N. При умеренных E/N (от 10 до 430 Тд; 1 Тд = 10^{-21} В м²) среднее значение K_0 примерно постоянно, (6.32 ± ± 0.04) × 10^{-5} м²/(В с). Отклонения K_0 от среднего значения небольшие, их среднее и максимальное значения составляют 3 и 8% соответственно. При более высоком E/N приведенная подвижность уменьшается с увеличением E/N. Это характерно для многих ионов [11].

Отклонения К₀ от среднего значения увеличиваются с уменьшением Е/N. Как показывают данные для давления газа 1538 мм рт. ст., они становятся довольно большими при Е/N менее 10 Тд. Наблюдаемые отклонения, по-видимому, связаны с ошибкой, вызванной диффузией ионов, которая увеличивается с уменьшением E/N из-за понижения скорости дрейфа. Чтобы проверить данное предположение, мы оценили диффузионное и вызванное полем смещения иона, используя уравнения (2) и (3) и коэффициенты диффузии, рассчитанные на основе найденных в моделировании подвижностей. Сравнение смещений показывает, что, например, для иона ПЭО100– Н⁺ при давлении газа 769 мм рт. ст. относительная ошибка, обусловленная диффузией, увеличивается с 4.5 до 24.9% при уменьшении *E/N* от 141 до 26 Тд. Полученный результат подтверждает идею о том, что неопределенность в моделируемой подвижности связана со случайной диффузией иона. Рассчитанные ошибки диффузии значительно превышают приведенные выше неопределенности в подвижности. Однако данное различие не меняет сделанного вывода. Это связано с тем, что ошибки диффузии определяются для одного моделирования, а ошибки подвижности соответствуют усреднению результатов 16 некоррелированных моделирований. Усреднение результатов многих некоррелированных моделирований значительно снижает ошибку подвижности.

На рис. 2а видно, что результаты моделирования, полученные при давлении газа 4613 мм рт. ст., близки к результатам, полученным при значительно более низком давлении газа (384 мм рт. ст.). Отсюда следует, что многократные столкновения иона с молекулами газа не оказывают существенного влияния на моделируемую скорость дрейфа при давлении 4613 мм рт. ст. Таким образом, можно заключить, что кинетическая теория подвижности может быть использована для описания моделируемого дрейфа ионов ПЭО N_m -H⁺ в гелии при давлении газа до 4613 мм рт. ст.



Рис. 2. Зависимости приведенной подвижности в гелии от нормированной напряженности поля для $\Pi \ni O100 - H^+$ при давлении газа 4613 (*1*), 1538 (*2*), 769 (*3*) и 384 мм рт.ст. (*4*) (a), а также для $\Pi \ni O40 - H^+$ (*1*), $\Pi \ni O60 - H^+$ (*2*), $\Pi \ni O100 - H^+$ (*3*), $\Pi \ni O120 - H^+$ (*4*) и $\Pi \ni O160 - H^+$ (*5*) при 769 мм рт. ст. (б). Температура газа 300 К. Штриховыми линиями показаны средние значения K_0 в областях E/N, где K_0 приблизительно постоянна.

Приведенные подвижности ионов П $\ni ON_m - H^+$ с различной длиной полимерной цепи показаны на рис. 26. Представленные здесь зависимости $K_0(E/N)$ идентичны по виду. В определенном диапазоне E/N приведенная подвижность каждого иона постоянна. Среднее значение K_0 в данном диапазоне показано штриховой линией. При более высоких E/N величина K_0 уменьшается с ростом E/N. Увеличение длины цепи ПЭО приводит к уменьшению подвижности. В основном это обусловлено увеличением размера иона и его сечения столкновения. Поскольку все исследуемые

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А том 64 № 5 2022



Рис. 3. Зависимость температуры иона T_{ion} от эффективной температуры $T_{eff}^{(0)}$, рассчитанной по формуле (6) при $\beta = 0$, для ПЭО40–H⁺ (1), ПЭО60–H⁺ (2), ПЭО100–H⁺ (3–6), ПЭО120–H⁺ (7) и ПЭО160–H⁺ (8), дрейфующих в гелии. Давление газа 769 (1, 2, 4, 7, 8), 384 (3), 1538 (5) и 4613 мм рт. ст. (6). Температура газа 300 К. Сплошной линией показано равенство $T_{ion} = T_{eff}^{(0)}$.

ионы массивны ($m \gg M$), зависимость K_0 от приведенной массы незначительна. Разброс значений K_0 при средних напряженностях поля увеличивается с уменьшением длины цепи ПЭО. Причина в том, что коэффициент диффузии иона возрастает с увеличением его подвижности. Чем больше коэффициент диффузии, тем больше диффузионное смещение и, следовательно, ошибка в скорости дрейфа, связанная с диффузией.

*Температура ионов ПЭО*N_m-H⁺

При стационарном дрейфе ионы термализуются, т.е. их внутренние, вращательные и поступательные моды находятся в равновесии при одной температуре [11, 15]. В слабых полях, в которых скорости дрейфа малы по сравнению с тепловыми скоростями молекул газа, температура иона совпадает с температурой газа. В более сильных полях, когда скорости дрейфа умеренны, все внутренние и внешние степени свободы ионов еще находятся в равновесии, но последнее характеризуется эффективной температурой, определяемой уравнением (6), где поправочный член β равен нулю. Данная температура (обозначаемая ниже как $T_{eff}^{(0)}$) выше, чем температура газа T. В еще более сильных полях поправочный член β может быть значительным, и его следует учитывать при расчете эффективной температуры T_{eff} по уравнению (6).

Корреляция между температурой иона T_{ion} , рассчитанной по уравнению (10), и эффективной температурой $T_{eff}^{(0)}$ показана на рис. 3. Точки данных для разных давлений газа и разных значений длины цепей ПЭО перекрываются, следовательно корреляция является общей для всех исследованных ионов и давлений газа. Это согласуется с тем, что T_{ion} равна эффективной температуре, которая не зависит от давления газа и параметров иона. При малых напряженностях поля, когда $T_{eff}^{(0)}$ ненамного превышает температуру газа ($T_{eff}^{(0)} - T < 13$ K), T_{ion} совпадает с $T_{eff}^{(0)}$ с точностью до 2.4 K (0.8%). С увеличением *E* повышаются как T_{ion} , так и $T_{eff}^{(0)}$, но T_{ion} растет медленнее и отклоняется от $T_{eff}^{(0)}$ в меньшую сторону. При максимальных исследованных напряженностях поля, когда среднее значение $T_{eff}^{(0)}$ составляет около 28 K (5.6%).

Отклонение T_{ion} от $T_{eff}^{(0)}$ можно объяснить тем, что поправочный член β увеличивается по абсолютной величине с ростом напряженности поля,



Puc. 4. Сечение столкновения $\Omega^{(0)}$, рассчитанное по формуле (5) при $\alpha = 0$, в зависимости от температуры иона T_{ion} для ПЭО40–H⁺ (1), ПЭО60–H⁺ (2), ПЭО100–H⁺ (3), ПЭО120–H⁺ (4) и ПЭО160–H⁺ (5). Давление газа 769 мм рт. ст. Штриховые линии – описание данных методом наименьших квадратов.

в результате чего T_{eff} становится меньше, чем $T_{eff}^{(0)}$. Такое объяснение предполагает, что поправочный член β составляет около –0.13 при самых высоких изученных напряженностях поля. Однако теория предсказывает [11], что для массивных ионов ($m \gg M$) величина β пренебрежимо мала. Следовательно, наблюдаемое поведение T_{ion} не совсем соответствует ожидаемому.

Сечение столкновения ионов ПЭОМ_т-H⁺

Сечение столкновения может быть извлечено из найденной в моделировании подвижности с помощью уравнения (5), в котором T_{eff} заменена на T_{ion} , заданную уравнением (10), и поправочный член α полагается равным нулю. Рассчитанное таким образом сечение столкновения (обозначаемое ниже как $\Omega^{(0)}$) можно рассматривать как начальное приближение, правильное при малых напряженностях поля. Значения Ω⁽⁰⁾ для ионов ПЭО*N_m*-H⁺ с различной длиной полимерной цепи показаны на рис. 4. Представленные здесь результаты относятся к давлению газа 769 мм рт. ст. Для каждого из ионов $\Omega^{(0)}$ имеет максимум при самой низкой температуре иона и уменьшается с повышением T_{ion} . Такое поведение можно понять, если принять во внимание, что T_{ion} равна эффективной температуре T_{eff}, характеризующей энергию столкновения иона с молекулой

газа. Когда энергия столкновения мала по сравнению с глубиной потенциала взаимодействия иона с газом, дальнодействующие силы притяжения вносят значительный вклад в сечение столкновения. По мере увеличения T_{eff}, т.е. энергии столкновения, влияние сил притяжения уменьшается, и процесс столкновения все больше определяется отталкивающей частью потенциала взаимодействия. При этом рассеяние происходит все ближе и ближе к центру атома, и сечение столкновения становится меньше [11, 27]. Отметим, что наблюдаемое поведение сечения столкновения не связано с уменьшением размера иона при повышении T_{ion}. Как будет показано ниже, размер иона увеличивается с температурой иона. Результаты, представленные на рис. 4, согласуются с экспериментально наблюдаемым влиянием температуры газа на сечение столкновения [28, 29], которое, по существу, эквивалентно влиянию поля [15].

Сечение столкновения $\Omega^{(0)}$ увеличивается с ростом длины полимерной цепи иона (рис. 4). Зависимость $\Omega^{(0)}$ от числа звеньев $N_{\rm m}$ в цепи ПЭО хорошо подчиняется степенному закону. Показатель степени здесь составляет 0.76 \pm 0.02 и 0.736 \pm \pm 0.002 при 300 и 350 К соответственно. Полученные значения показателя степени несколько выше 2/3, показателя степени, ожидаемого для больших почти сферических ионов одной и той

2022



Рис. 5. Относительное отклонение сечения столкновения $\Omega^{(0)}$ от площади поперечного сечения *A* в зависимости от температуры иона T_{ion} для ПЭО40–H⁺ (1), ПЭО60–H⁺ (2), ПЭО100–H⁺ (3), ПЭО120–H⁺ (4) и ПЭО160–H⁺ (5). Давление газа 769 мм рт. ст. Сплошная линия – описание данных методом наименьших квадратов.

же плотности. Возможными причинами такого несоответствия являются отклонения формы иона от сферической при малой длине цепей ПЭО и зависимость плотности иона от *N_m*.

Когда T_{ion} намного выше температуры газа, $\Omega^{(0)}$ может быть неточным, поскольку поправочный член α не мал. Отклонение $\Omega^{(0)}$ от точного сечения столкновения Ω можно оценить, используя площадь поперечного сечения иона A, рассчитанную с помощью уравнений (8) и (9) из найденного в моделировании коэффициента сопротивления. Как отмечено в разделе Теория, площадь поперечного сечения A адекватно характеризует Ω .

Относительное отклонение $\Omega^{(0)}$ от A, которое по сути является оценкой поправочного коэффициента α, приведено на рис. 5. Точки данных для цепей ПЭО разной длины перекрываются, следовательно отклонение практически одинаково для всех исследованных ионов. Это свидетельствует о том, что оно в основном определяется эффективной температурой, т.е. энергией столкновения. Когда *T*_{ion} близка к температуре газа, отклонение $\Omega^{(0)}$ от *A* мало. С повышением температуры иона отклонение увеличивается и достигает примерно 6.4% при T_{ion} , равной 500 К. Отклонение $\Omega^{(0)}$ от Aне превышает 2% при температуре иона ниже 350 К. Таким образом, $\Omega^{(0)}$ является достаточно точной оценкой сечения столкновения Ω, когда T_{ion} превышает температуру газа не более чем на

50 К. Данное условие можно выразить через скорость дрейфа как $v_d \leq 560$ м/с. Последнее получается из уравнения (6), в котором $\beta = 0$, в предположении, что $T_{eff}^{(0)} \approx T_{ion}$.

Размер и конформация ионов ПЭОN_m-H⁺

В отличие от сечения столкновения размер моделируемых ионов увеличивается с ростом их температуры. Отсюда следует, что зависимость сечения столкновения от температуры иона (рис. 4) не связана с изменением размера иона. Изменение размера иона является небольшим (рис. 6). При повышении температуры иона от 300 до 475 К радиус инерции иона R_g увеличивается на 7.1–9.5%, а среднеквадратический радиус инерции R_g^2 – на 15–20%. Степень расширения выше для ионов с более короткой полимерной цепью.

Зависимость R_g^2 от числа звеньев в цепи ПЭО N_m хорошо согласуется со степенным законом. Показатель степени в нем составляет 0.702 ± 0.005 и 0.671 \pm 0.006 при 300 и 475 К соответственно. При $T_{ion} = 475$ К показатель степени в пределах погрешности совпадает с показателем 2/3, ожидаемым для сферических ионов одинаковой плотности. При $T_{ion} = 300$ К он несколько превышает 2/3. Приведенные результаты указывают на



Рис. 6. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции цепи ПЭО от температуры иона T_{ion} для ПЭО40–H⁺ (1), ПЭО60–H⁺ (2), ПЭО100–H⁺ (3), ПЭО120–H⁺ (4) и ПЭО160–H⁺ (5). Штриховые линии – описание данных методом наименьших квадратов.

то, что полимерная цепь иона $\Pi \Theta ON_m - H^+$ находится в глобулярном состоянии в условиях дрейфа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе моделируется поведение длинных однократно протонированных полиэтиленоксидов при дрейфе в гелии под действием электрического поля. Напряженность поля и давление газа изменяются в широких пределах. Как и ожидалось, получаемая в моделировании приведенная подвижность иона не зависит от давления газа и уменьшается с увеличением длины полимерной цепи. В качестве эффективной температуры, характеризующей энергию столкновений ион-газ, используется рассчитываемая в моделировании температура иона, отражающая его внутреннюю энергию. Это позволяет использовать первое приближение двухтемпературной кинетической теории (уравнение (5), где $\alpha = 0$) для расчета сечения столкновения ионов. Границы применимости данного приближения определяются сравнением сечения столкновения с плошалью поперечного сечения иона, полученной из коэффициента сопротивления. Из сравнения следует, что ошибка в сечении столкновения не превышает 2% при скорости дрейфа не выше ~560 м/с. Когда скорость дрейфа мала, случайная диффузия ионов может внести ошибку в моделируемую скорость дрейфа и подвижность. При выбранных условиях моделирования (когда минимальная скорость дрейфа равна ~25 м/с) средняя ошибка составляет около 3%. Ошибку можно уменьшить, увеличив время моделирования и повысив скорость дрейфа (т.е. увеличив напряженность поля). Время моделирования можно сократить, повысив давление газа и тем самым уменьшив время релаксации, необходимое для достижения стационарной скорости дрейфа. Наши расчеты показывают, что давление газа может быть увеличено до 4613 мм рт. ст. без явных изменений скорости моделируемого дрейфа.

В целом результаты настоящей работы демонстрируют возможности прямого моделирования дрейфа больших полимерных ионов. Они также характеризуют условия дрейфа, при которых рассчитываемая подвижность и поперечное сечение столкновения являются точными. Полученные результаты могут быть полезны для структурной интерпретации данных СИП для макромолекулярных ионов.

Расчеты проводили на суперкомпьютерах Института прикладной математики им. Келдыша РАН и Объединенного суперкомпьютерного центра РАН.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации при поддержке государственного бюджета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ehlert S., Walte A., Zimmermann R. Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 11047.
- Puton J., Namieśnik J. Trends Anal. Chem. 2016. V. 85. P. 10.
- 3. Armenta S., Esteve-Turrillasa F.A., Alcalàb M. Anal. Methods. 2020. V. 12. P. 1163 (x).
- Hernández-Mesa M., Ropartz D., García-Campaña A.M., Rogniaux H., Dervilly-Pinel G., Le Bizec B. Molecules. 2019. V. 24. P. 2706.
- 5. O'Donnell R.M., Sun X., Harrington P. Trends Anal. Chem. 2008. V. 27. P. 44.
- 6. Lanucara F., Holman S.W., Gray C.J., Eyers C.E. Nature Chem. 2014. V. 6. P. 281.
- Duez Q., Hoyas S., Josse T., Cornil J., Gerbaux P., De Winter J. Mass Spectrom. Rev. 2021. e21745.
- Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1987. V. 78. P. 53.
- 9. Hillenkamp F, Peter-Katalinic J. MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 10. Fenn B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M. Science. 1989. V. 246. P. 64.
- 11. Shvartsburg A.A. Differential Ion Mobility Spectrometry. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
- 12. Prell J.S. Compr. Anal. Chem. 2019. V. 83. P. 1.
- 13. Lai R., Dodds E.D., Li H. J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 064109.

- 14. McDaniel E.W., Mason E.A. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. Wiley, New York, 1973.
- 15. Mason E.A., McDaniel E.W. Transport Properties of Ions in Gases. Wiley, New York, 1988.
- Viehland L.A., Mason E.A. Ann. Phys. 1978. V. 110. P. 287.
- 17. Viehland L.A., Mason E.A. Ann. Phys. 1975. V. 91. P. 499.
- 18. Larriba-Andaluz C., Prell J.S. Int. Rev. Phys. Chem. 2020. V. 39. P. 569.
- Chen Y.-L., Collings B.A., Douglas D.J. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1997. V. 8. P. 681.
- Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. Polym. Sci., Ser. A. 2021. V. 63. P. 891.
- 21. Kogan M.N. Rarefied Gas Dynamics. Springer Science+Business Media, New York, 1969.
- 22. Ashley H. J. Aeronaut. Sci. 1949. V. 16. P. 95.
- 23. Lemak A.S., Balabaev N.K. Mol. Simul. 1995. V. 15. P. 223.
- 24. Lemak A.S., Balabaev N.K. J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1685.
- 25. Hill J.R., Sauer J. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9536.
- 26. Dubrovskii S.A., Balabaev N.K. Polym. Sci., Ser. A. 2018. V. 60. P. 404.
- Johnsen R., Tosh R., Viehland L.A. J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 7264.
- Gidden J., Wyttenbach T., Jackson A.T., Scrivens J.H., Bowers M.T. J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4692.
- 29. Bleiholder C., Johnson N.R., Contreras S., Wyttenbach T., Bowers M.T. Anal. Chem. 2015. V. 87. P. 7196.