

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ СИЛЬНОГО ПОЛЯ В ПОДВИЖНОСТИ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ В ГАЗЕ

© 2023 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 Московской обл., Россия

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

Поступила в редакцию 23.01.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Методом молекулярной динамики исследован дрейф однократно протонированных цепей полиэтиленоксида в гелии в сильных электростатических полях. Проанализировано поведение температуры, подвижности и размера этих ионов при разном давлении газа и различной длине полимерной цепи. Внутренняя температура иона повышается с увеличением напряженности поля в соответствии с ростом кинетической энергии случайного движения, получаемой ионом от поля, что влияет на подвижность иона напрямую и через изменение сечения столкновения, связанное с разворачиванием полимерной цепи. При низком давлении газа (от 384 до 1538 мм рт. ст.) приведенная подвижность определяется отношением напряженности поля  $E$  к плотности газа  $N$  и не зависит от давления газа. При более высоком давлении газа она зависит от давления газа при большом  $E/N$ . Это связано с тем, что в таких условиях газовый поток создает значительное натяжение в полимерной цепи, что увеличивает размер цепи и сечение столкновения. В сильных полях ион перестает свободно вращаться, так как поле стремится ориентировать дипольный момент иона вдоль поля. Ориентация уменьшает сечение столкновения и частично компенсирует изменения сечения столкновения и подвижности иона, вызванные разворачиванием полимерной цепи.

DOI: 10.31857/S2308112023700414, EDN: ZFSNKG

### ВВЕДЕНИЕ

Электрическая подвижность, определяющая скорость дрейфа заряженных частиц (ионов) под действием электрического поля в газе, несет информацию о природе дрейфующих частиц. Это обстоятельство лежит в основе разделения и установления характеристик ионов в спектрометрии ионной подвижности (СИП), включающей в себя растущий набор методов [1]. Объектами исследования в СИП являются как малые, так и большие молекулы, включая биомолекулы [2] и синтетические полимеры [3]. Изучение молекул с помощью СИП требует образования из них газообразных ионов. Для получения газообразных ионов из больших молекул без повреждения используют методы мягкой ионизации, такие как матричная лазерная десорбция/ионизация [4, 5] и ионизация электрораспылением [6].

Большинство практических исследований в СИП проводится при малых отношениях напряженности электрического поля  $E$  к плотности га-

за  $N$ , когда дрейф иона значительно медленнее броуновского движения молекул газа, а температура иона близка к температуре газа [7]. Подвижность, полученная в таких условиях, может быть точно преобразована в усредненное по ориентации сечение столкновения иона с газом, которое в свою очередь может быть связано с молекулярной структурой иона с помощью априорных расчетов [8, 9]. В некоторых современных реализациях СИП отношение  $E/N$  недостаточно низкое, и скорость дрейфа ионов может быть значительной по сравнению с тепловой скоростью молекул газа. В этом случае обычно используемое в расчетах уравнение для подвижности ионов при нулевой напряженности поля (уравнение Мейсона–Шампа) необходимо скорректировать [10].

Практический интерес к подвижности ионов в сильном поле связан с дифференциальной СИП [1, 8]. В отличие от обычной СИП, которая разделяет ионы по абсолютной подвижности  $K$  при низкой напряженности поля, дифференциальная СИП разделяет ионы на основе разницы  $\Delta K$

между подвижностями ионов при низкой и высокой напряженности поля. Поскольку поведение  $K$  при высокой напряженности поля является очень сложным и не может быть точно описано для многих систем, дифференциальную СИП нельзя применять для непосредственного определения сечения столкновения ионов и получения информации о геометрии ионов. Тем не менее, дифференциальная СИП может предварительно разделять ионы для дальнейшего структурного анализа с использованием обычной СИП.

Изучение подвижности ионов в газовой фазе имеет долгую историю [7]. В настоящее время существует несколько теоретических моделей, описывающих подвижность ионов во всем диапазоне  $E/N$  [11]. Улучшенный метод решения кинетического уравнения Больцмана, основанный на трехтемпературной теории, в настоящее время позволяет вычислять коэффициенты переноса атомарных ионов в атомарных газах при большом  $E/N$  с большей точностью, чем они могут быть измерены [10]. Однако, насколько нам известно, поведение подвижности в сильных полях для многоатомных ионов не было строго рассчитано.

Альтернативой аналитическим методам является молекулярно-динамическое моделирование движения ионов в газах под действием электростатического поля. Этот метод, по существу, воспроизводит эксперимент с дрейфовой трубкой на компьютере, и его легче применить к сложным системам со многими внутренними степенями свободы. Моделирование индуцированного полем дрейфа иона в газе первоначально было реализовано для атомарных и малых молекулярных ионов [12–15]. Позже был предложен модифицированный метод молекулярной динамики, и моделирование было выполнено для макромолекулярных ионов [16, 17].

При дрейфе в сильных полях ион нагревается до температуры, превышающей температуру газа [7, 8]. При высокой напряженности поля ион может нагреться так сильно, что произойдет его фрагментация [18, 19]. Увеличение температуры иона с ростом  $E/N$  служит одной из основных причин отклонения подвижности иона от ее значения в слабом поле. Вторая причина – изменение сечения столкновения, вызванное зависимостью геометрии и размера иона от температуры иона. Другим явлением, которое может значительно повлиять на подвижность иона в сильных полях, является дипольная ориентация [8, 19–22]. Многие из этих эффектов сильного поля ярко выражены в случае макромолекулярных ионов.

В нашей предыдущей работе [16] промоделирован дрейф протонированной полиэтиленоксидной цепи в гелии. Охарактеризовано и сопоставлено с теоретическими предсказаниями влияние высокой напряженности поля на подвижность и темпера-

туру иона ПЭО– $H^+$ . Было обнаружено, что моделируемые поведения подвижности и температуры ионов аналогичны предсказанным двухтемпературной теорией [7, 8], но несколько отличаются количественно. Также было установлено, что сильные поля стремятся ориентировать дипольный момент иона по направлению поля, что влияет на сечение столкновения. Однако результаты были получены только для одной длины цепи (80 мономерных звеньев) и только для одного давления газа (769 мм рт. ст.). Позднее мы моделировали дрейф протонированных цепей ПЭО различной длины при разном давлении газа [17], но это было сделано только для слабых полей.

В настоящей работе мы моделируем дрейф протонированных цепей ПЭО различной длины при разном давлении газа в условиях высокой напряженности поля. Цель работы – систематическое изучение влияния сильных полей на температуру, размер, дипольную ориентацию и подвижность этих ионов. Однократно протонированные цепи ПЭО выбраны в качестве объекта исследования, поскольку они являются одним из простейших примеров гибких макромолекулярных ионов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделируемые ионы представляют собой однократно протонированные цепи ПЭО, т. е. аддукты, образованные из протона и цепей ПЭО за счет заряд-дипольных взаимодействий. Протон  $H^+$  образует комплекс с цепью ПЭО за счет электростатических взаимодействий в основном с атомами кислорода цепи. Энергия связи протон–кислород составляет 47.1 и 120 ккал/моль соответственно для атомов кислорода внутри цепи и атома кислорода концевой гидроксильной группы. Поскольку цепь гибкая, протон одновременно взаимодействует с несколькими (в среднем тремя) атомами кислорода цепи. В связи с этим полная энергия связи протона с цепью больше указанной выше энергии связи протон–кислород. Так как атомы кислорода цепи конкурируют друг с другом, протон может двигаться по цепи, переходя с одного места на другое. При выбранных параметрах взаимодействия протон остается связанным с цепью при всех рассмотренных в данной работе условиях дрейфа, несмотря на движение по цепи. Концевые группы цепи ПЭО разные, одна группа метильная, другая гидроксильная. Парциальный заряд у атома кислорода в гидроксильной группе ( $-0.5233e$ ) выше по абсолютной величине, чем у других атомов кислорода цепи ( $-0.2266e$ ). По этой причине протон большую часть времени находится у атома кислорода гидроксильной группы, и его начальное положение на цепи не влияет на результаты

моделирования. Далее моделируемые комплексы обозначаются как ионы  $\text{ПЭО}N_m\text{—H}^+$ , где  $N_m$  — число мономерных звеньев в цепи ПЭО (от 40 до 160). Газ, в котором дрейфуют ионы, — гелий.

Дрейф иона моделируется методом молекулярной динамики, описанным ранее [16, 17]. Все атомы иона и молекулы газа учитываются в явном виде, а температура газа поддерживается постоянной с помощью столкновительного термостата, описанного в работах [23, 24]. Моделируемый макромолекулярный ион помещается в центр расчетной ячейки в форме прямоугольного параллелепипеда. 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.

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  $10 \text{ пс}^{-1}$ ) эффективно поддерживают постоянство температуры газа. Область, свободная от регулирования температуры, включает молекулы газа в пределах  $15 \text{ \AA}$  от любого атома иона. Указанное расстояние выбрано таким образом, чтобы все молекулы газа, взаимодействующие с атомами иона, попадали в зону, свободную от регулирования температуры. Оно немного больше расстояния, на котором ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулой гелия и ионом становится пренебрежимо малым ( $10.5 \text{ \AA}$ ). В тестовых расчетах были взяты расстояния меньше и больше  $15 \text{ \AA}$ , такие как  $11$  и  $20 \text{ \AA}$ , но существенных различий в результатах моделирования не наблюдалось.

Для валентных связей цепи ПЭО используется потенциал Морзе. Он был выбран потому, что позволяет моделировать разрыв связей и фрагментацию полимерной цепи. Разрыв связей C—O или C—H в цепи ПЭО может произойти при моделировании дрейфа ионов в сильных полях. Такие события часто происходят, когда ион достигает высокой скорости дрейфа и нагревается до температур выше  $1200 \text{ К}$ . В частности, для  $\text{ПЭО}40\text{—H}^+$  они наблюдаются при напряженности поля  $5.4 \times 10^7 \text{ В/м}$  и давлении газа  $769 \text{ мм рт. ст.}$  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  $\text{ПЭО}N_m\text{—H}^+$  и определенное количество (от 391 до 3131) молекул газа (гелия). Самая длинная сторона ячейки обычно составляет  $400 \text{ \AA}$ . Две другие стороны ячейки равны и выбираются таким образом, чтобы обеспечить желаемое давление газа при заданном количестве молекул гелия. Например, ячейка  $400 \times 200 \times 200 \text{ \AA}$  с 396 молекулами гелия используется, чтобы установить давление газа  $769 \text{ мм рт. ст.}$  В некоторых случаях самая длинная сторона ячейки короче (около  $280 \text{ \AA}$ ), а две другие стороны соответственно длиннее. Минимальный размер ячейки всегда заметно больше размера иона, который определяется расстоянием между концами цепи ПЭО. Термостат поддерживает температуру газа на уровне  $300 \text{ К}$ . Давление газа находится в диапазоне от  $384$  до  $6079 \text{ мм рт. ст.}$  Объемная доля полимера в ячейке низкая (не выше  $3 \times 10^{-3}$ ). В начале моделирования полимерная цепь моделируемого иона находится в равновесном состоянии, соответствующем температуре  $300 \text{ К}$ . Это состояние является глобулярным.

Электрическое поле однородно и направлено вдоль самой длинной стороны ячейки моделирования. Напряженность поля, поддерживаемая постоянной во время моделирования, находится в диапазоне от примерно  $1 \times 10^6$  до примерно  $4 \times 10^8 \text{ В/м}$ . Верхний и нижний пределы варьируются в зависимости от длины цепи ПЭО и давления газа. Выбранные значения напряженности поля выше, чем те, которые обычно используются в экспериментах СИП. Однако их нижний предел близок к напряженности поля, достигаемой в дифференциальной СИП [8]. Кроме того, результаты моделирования для таких напряженностей поля могут иметь отношение к экспериментам с более низкими напряженностями поля, проводимым при пониженном давлении газа. Это связано с тем, что почти все транспортные свойства ионов зависят от отношения  $E/N$  напряженности поля к плотности газа (что будет обсуждаться позже). В выбранном диапазоне напряженностей поля температура иона не превышает  $1200 \text{ К}$ , и ион не теряет своей целостности. При более высоких напряженностях поля ион может потерять свою целостность из-за фрагментации цепи ПЭО или из-за отрыва протона. При каждом значении напряженности поля моделирование проводится для 16 независимых реализаций

начальных данных системы и взаимодействия с 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, радиус инерции и расстояние между концами цепи ПЭО, а также расстояние от центра масс до протона. Температура иона  $T_{ion}$  вычисляется из скоростей  $\mathbf{v}_i$  атомов иона и скорости его центра масс  $\mathbf{V}_{cm}$  как

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

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

Моделирование проводится в течение 20–92 нс. В течение первых 7–76 нс температура и скорость дрейфа иона увеличиваются и становятся сравнимыми со своими стационарными значениями. В течение следующих 6–42 нс собираются и усредняются статистические данные о характеристиках иона. Более короткие моделирования выполняются для более высоких напряженностей поля, более высоких давлений газа и более коротких цепей ПЭО. Это связано с тем, что время релаксации, необходимое для достижения стационарных параметров дрейфа, уменьшается с ростом напряженности поля и давления газа, а также с уменьшением длины цепи ПЭО.

Оцененное время релаксации  $t_{rel}$  примерно обратно пропорционально давлению газа, что согласуется с теоретическим предсказанием [8]. Уменьшение  $t_{rel}$  с ростом напряженности поля грубо описывается степенным законом с показателем степени  $-0.53 \pm 0.04$ . Зависимость времени релаксации от длины цепи ПЭО  $N_m$  ( $t_{rel} \sim N_m^{0.23 \pm 0.06}$  при  $T_{ion} = 500$  К) несколько слабее, чем зависимость  $t_{rel} \sim N_m^{1/3}$ , предсказываемая для больших ионов с формой, близкой к сферической [8].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Здесь мы представляем результаты теории подвижности ионов, которые полезны для анализа полученных данных моделирования, а также описываем подход к оценке эффективного сечения столкновения на основе моделируемого коэффициента сопротивления.

Двухтемпературная кинетическая теория переноса ионов в газах показывает, что подвижность иона определяется эффективной температурой  $T_{eff}$ , характеризующей энергию случайного движения дрейфующего иона [7, 27]. Энергия

случайного движения иона состоит из тепловой части и дополнительной кинетической части, зависящей от скорости дрейфа  $v_d$  (и, следовательно, от напряженности поля  $E$ ). Этот факт выражается в терминах  $T_{eff}$  следующим образом:

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

где  $T$  – температура газа,  $M$  – масса молекулы газа,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $v_d$  – скорость дрейфа,  $\beta(T_{eff})$  – малая поправка, равная нулю в слабых полях. Согласно данной теории, для ионов массы  $m$  и молекул газа массы  $M$  подвижность, определяемая как отношение скорости дрейфа к напряженности поля, равна

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

Здесь  $\mu = mM/(m + M)$  – приведенная масса,  $ze$  – заряд иона,  $e$  – элементарный заряд,  $N$  – числовая плотность газа,  $\Omega$  – сечение столкновения,  $\alpha(T_{eff})$  – малая поправка, равная нулю в слабых полях.

При постоянном  $\Omega$  (например, для потенциала твердой оболочки) подвижность ионов падает с ростом напряженности поля в первом приближении как  $T_{eff}^{-1/2}$ . Отклонения от такого поведения в общем случае в основном связаны с изменением сечения столкновения. Последнее может изменяться за счет изменения геометрии и размера иона, вызванного увеличением эффективной температуры иона, а также за счет ориентации иона.

Многоатомные ионы в газе могут быть ориентированы относительно вектора напряженности поля  $\mathbf{E}$  двумя не связанными между собой механизмами: столкновительной ориентацией и дипольной ориентацией. В принципе, столкновительная и дипольная ориентация ионов всегда сосуществуют, но для макроионов имеет значение только дипольная ориентация [8]. Дипольная ориентация связана с тем, что дипольный момент иона относительно центра масс иона отличен от нуля. Ненулевой дипольный момент  $\mathbf{p}$  создает крутящий момент  $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{p} \times \mathbf{E}$ , стремящийся ориентировать дипольный момент вдоль  $\mathbf{E}$ , что препятствует тепловому вращению иона. Когда  $\mathbf{p}$  параллелен  $\mathbf{E}$ , ион имеет наименьшую потенциальную энергию ( $-pE$ ). Когда  $\mathbf{p}$  ориентирован в противоположном направлении, ион имеет самую высокую потенциальную энергию ( $pE$ ). Разница между этими энергиями  $E_d = 2pE$  является энергетическим барьером, препятствующим вращению. Когда  $E_d$  становится больше, чем вращательная энергия иона  $E_R$ , ион перестает вращаться и начинает совершать маятниковое движение вокруг

положения с минимальной энергией. Поскольку вращательная энергия  $E_R$  повышается с ростом напряженности поля (примерно как  $k_B T_{eff}$ ), условие ориентации ( $2pE > E_R$ ) выполняется только для ионов с дипольным моментом  $p$ , превышающим некоторое критическое значение [8, 21]. Для ионов с достаточно высоким  $p$  ориентация происходит только тогда, когда напряженность поля находится в определенных пределах. Увеличение давления газа  $P$  уменьшает критический дипольный момент пропорционально  $1/P$  и расширяет эти пределы.

Сечение столкновения  $\Omega$  в уравнении (3) представляет собой среднее значение сечений по всем ориентациям ионов [8, 20]. Для свободно вращающихся ионов вероятности всех их ориентаций равны. Для ориентированных ионов вероятности разных ориентаций могут существенно отличаться друг от друга. По этой причине усредненные по ориентации сечения столкновения (и, следовательно, ионные подвижности) ориентированных и свободно вращающихся ионов могут сильно различаться, особенно для несферических ионов.

Площадь поперечного сечения иона  $A$  можно получить из коэффициента сопротивления  $c_D$ , определяющего силу сопротивления  $F_D$ , действующую на объект, движущийся в разреженном газе [16, 28]. Для частицы, движущейся со скоростью  $v$  в газе, состоящем из молекул массы  $M$ , сила сопротивления составляет [29]

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

где  $N$  — число молекул газа в единице объема. Для дрейфующего иона сила сопротивления  $F_D$  равна силе  $zeE$ , действующей со стороны электрического поля, так что

$$c_D = \frac{2zeE}{ANMv_d^2}. \quad (5)$$

Чтобы найти площадь поперечного сечения иона, коэффициент сопротивления, заданный уравнением (5), сравнивается с коэффициентом сопротивления, рассчитанным для шара, движущегося в разреженном газе. Коэффициент сопротивления шара определяется уравнением

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

в котором  $s$  — отношение скорости шара к наиболее вероятной скорости молекул газа  $(2k_B T/M)^{1/2}$  (см., например, работу [30]). Это решение справедливо, когда длина свободного пробега газа много больше размера шара, а отражение молекул газа от поверхности шара зеркальное. Последнее предполагает, что параллельная поверхности ша-

ра составляющая импульса сохраняется, а перпендикулярная поверхности меняется на противоположную.

Площадь поперечного сечения  $A$  находится путем численного решения системы уравнений (5) и (6). Полученную площадь поперечного сечения можно рассматривать как эффективное сечение столкновения в случае ионов, масса которых много больше массы молекул газа ( $m \gg M$ ) [16]. Она совпадает с сечением столкновения  $\Omega$ , рассчитанным по уравнению Мейсона—Шампа, в пределе слабого поля и адекватно представляет сечение столкновения при больших напряженностях поля.

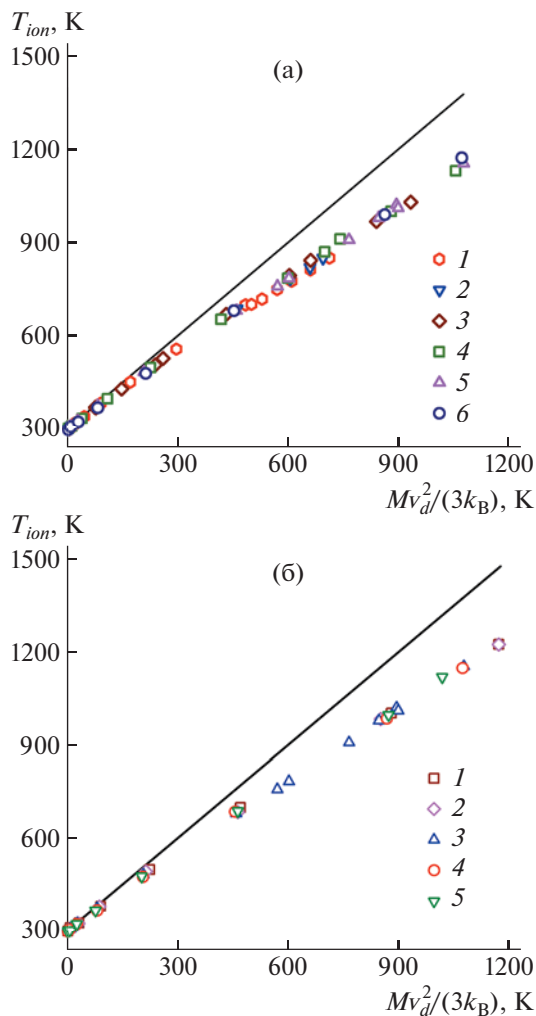
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем с рассмотрения влияния сильных полей на температуру иона, определяющую многие характеристики дрейфующих ионов. Затем обсудим поведение подвижности ионов, влияние температуры иона на размер и геометрию иона, дипольную ориентацию ионов и, наконец, поведение эффективного сечения столкновения.

### *Температура дрейфующих ионов в сильных полях*

В стационарном дрейфе ионы термализуются, т.е. их поступательные, вращательные и внутренние степени свободы находятся в равновесии при одной температуре [7, 8]. Это предполагает, что температура иона  $T_{ion}$ , относящаяся к внутренним степеням свободы иона, равна эффективной температуре  $T_{eff}$ , характеризующей хаотическую часть поступательного движения иона. Следовательно, повышение  $T_{ion}$ , связанное с увеличением напряженности поля, должно зависеть от скорости дрейфа  $v_d$  в соответствии с уравнением (2). Чтобы проверить данное предположение, рассмотрим корреляцию между  $T_{ion}$  и вкладом в эффективную температуру  $Mv_d^2/(3k_B)$ , отвечающим энергии случайного движения иона, получаемой от поля (рис. 1).

Корреляция является общей для всех исследованных ионов и давлений газа, поскольку точки данных для ПЭО100—H<sup>+</sup> при разных давлениях газа (рис. 1а) и для ионов с различной длиной цепи ПЭО при 769 мм рт. ст. (рис. 1б) перекрываются. Общий характер корреляции свидетельствует о том, что температура иона в основном определяется скоростью дрейфа. При малых  $Mv_d^2/(3k_B)$  (т.е. при малых  $E$ ) температура иона хорошо аппроксимируется эффективной температурой  $T_{eff}^{(0)} = T + Mv_d^2/(3k_B)$ , которая описывает случай слабых полей ( $\beta(T_{eff}) = 0$ ) (сплошная линия). В таких условиях  $T_{ion}$  лишь немного ниже  $T_{eff}^{(0)}$ . Увеличе-



**Рис. 1.** Зависимости температуры иона  $T_{ion}$  от вклада в эффективную температуру  $Mv_d^2/(3k_B)$ , представляющего энергию случайного движения иона, полученную от поля для ПЭО100–H<sup>+</sup> при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (6) (а) и для ПЭО40–H<sup>+</sup> (1), ПЭО60–H<sup>+</sup> (2), ПЭО100–H<sup>+</sup> (3), ПЭО120–H<sup>+</sup> (4) и ПЭО160–H<sup>+</sup> (5) при 769 мм рт. ст. (б) Температура газа  $T = 300$  К. Сплошной линией показана температура иона, равная  $T_{eff}^{(0)} = T + Mv_d^2/(3k_B)$ . Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ние  $Mv_d^2/(3k_B)$  с ростом напряженности поля  $E$  приводит к увеличению  $T_{ion}$ . Температура иона растет медленнее, чем  $T_{eff}^{(0)}$ , и разница между ними увеличивается. Формально разницу между  $T_{ion}$  и  $T_{eff}^{(0)}$ , можно связать с поправкой  $\beta(T_{eff})$  в уравнении (2). Для описания данных на рис. 1  $\beta(T_{eff})$  должно быть около  $-0.12$  при  $Mv_d^2/(3k_B)$ , равном

300 К, и около  $-0.21$  при  $Mv_d^2/(3k_B)$ , равном 1000 К; эти значения  $Mv_d^2/(3k_B)$  отвечают  $T_{ion}$  около 560 и 1100 К соответственно. Однако теория предсказывает [8], что для массивных ионов ( $m \gg M$ ) поправка  $\beta(T_{eff})$  близка к нулю. Таким образом, наблюдаемое поведение  $T_{ion}$  не совсем соответствует тому, что следует из теории.

#### Подвижность ионов

Ионная подвижность  $K = v_d/E$  здесь представлена как приведенная подвижность  $K_0 = (N/N_0)K$ , где  $N$  – плотность газа,  $N_0$  – плотность газа при стандартных температуре и давлении ( $2.687 \times 10^{25}$  м<sup>-3</sup>). Согласно кинетической теории подвижности [7], при низких давлениях газа, когда преобладают бинарные столкновения, приведенная подвижность определяется отношением  $E/N$  напряженности поля  $E$  к плотности газа  $N$ .

Зависимости  $K_0$  от  $E/N$  для ПЭО100–H<sup>+</sup> при нескольких давлениях газа представлены на рис. 2а. В соответствии с теорией приведенные подвижности при низких давлениях газа (от 384 до 1538 мм рт. ст.) практически совпадают во всем исследованном диапазоне  $E/N$ . При малых значениях  $E/N$  (примерно до 300 Тд; 1 Тд =  $10^{-21}$  В м<sup>2</sup>)  $K_0$  практически не зависит от  $E/N$ . При более высоких  $E/N$  приведенная подвижность уменьшается с увеличением  $E/N$ , что обусловлено увеличением  $T_{ion}$ . Зависимости  $K_0$  от  $E/N$  для высоких давлений газа (от 3039 до 6079 мм рт. ст.) совпадают с таковыми для более низких давлений при низких и умеренно высоких значениях  $E/N$ . При больших  $E/N$  зависимости для высоких давлений газа немного отклоняются от зависимостей для более низких давлений газа. Наиболее заметное отклонение наблюдается при максимальном давлении газа. Наблюдаемые отклонения связаны с зависимостью сечения столкновения от давления газа в сильных полях, которая будет рассмотрена в отдельном разделе.

Приведенные подвижности ионов ПЭО $N_m$ –H<sup>+</sup> с различной длиной полимерной цепи показаны на рис. 2б. Представленные здесь зависимости  $K_0(E/N)$  относятся к давлению газа 769 мм рт. ст. и аналогичны показанным на рис. 2а. При низких значениях  $E/N$  приведенная подвижность каждого иона примерно постоянна. При более высоких  $E/N$  величина  $K_0$  уменьшается с ростом  $E/N$ . Увеличение длины цепи ПЭО приводит к уменьшению подвижности. В основном это связано с увеличением размера иона и его сечения столкновения. Зависимость  $K_0$  от приведенной массы незначительна, так как все исследованные ионы массивны ( $m \gg M$ ). Уменьшение  $K_0$  с увеличением числа звеньев в цепи ПЭО  $N_m$  при постоян-



ном  $E/N$  можно описать степенным законом. При низком значении  $E/N$  показатель степени в нем равен  $-0.76 \pm 0.01$ . Согласно уравнению (3), в слабых полях  $K_0$  пропорциональна  $1/\Omega$ . Таким образом, наблюдаемое уменьшение  $K_0$  соответствует увеличению  $\Omega$ , пропорциональному  $N_m^{0.76 \pm 0.01}$ . Показатель степени данной зависимости несколько больше показателя степени  $2/3$ , который описывает зависимость сечения столкновения  $\Omega$  от объема иона (и  $N_m$ ) для крупных сферических ионов одинаковой плотности. При больших значениях  $E/N$  зависимость  $K_0(N_m)$  становится слабее. Например, при  $E/N = 1600$  Тд она характеризуется показателем степени  $-0.38 \pm 0.01$ . Ослабление зависимости  $K_0(N_m)$  связано с тем, что  $K_0$  зависит от  $T_{ion}$ , а температуры ионов с разными  $N_m$  при одном и том же  $E/N$  различны.

#### Размер дрейфующих ионов в сильных полях

Размер исследуемых ионов увеличивается с ростом напряженности поля. В первую очередь это обусловлено повышением температуры иона и возникающим в результате нагрева иона разворачиванием его полимерной цепи. Зависимости размера иона от температуры иона представлены на рис. 3, где размер иона характеризуется расстоянием между концами цепи ПЭО  $R_e$ . Размер иона увеличивается с ростом температуры иона. Во всех случаях максимальное значение  $R_e$  существенно превышает его значение при  $T_{ion}$ , близкой к температуре газа. Столь сильное изменение  $R_e$  связано с высокой гибкостью (низкими барьерами вращения) ПЭО и большой длиной исследуемых цепей ПЭО. При низких температурах иона размер иона не зависит от давления газа. При высоких температурах иона размер иона зависит как от температуры иона, так и от давления газа. Разным давлениям газа соответствуют разные зависимости  $R_e$  от  $T_{ion}$  (сплошные линии на рис. 3а). Зависимость для самого низкого исследованного давления газа (384 мм рт. ст.) относительно слабая. Зависимости для более высоких давлений газа сильнее и отклоняются от данной зависимости в сторону больших размеров ионов. Отклонение появляется, когда  $T_{ion}$  превышает некоторое пороговое значение. С ростом давления газа амплитуда отклонения увеличивается, а пороговое значение  $T_{ion}$  уменьшается.

Зависимости размера иона от температуры иона для ионов с разной длиной цепи ПЭО при одном и том же давлении газа аналогичны (рис. 3б). При температурах иона ниже 1000 К зависимость расстояния между концами цепи  $R_e$  от числа звеньев в цепи ПЭО  $N_m$  подчиняется степенному закону с показателем степени чуть меньше  $1/3$ . Это свидетельствует о том, что исследуемые цепи

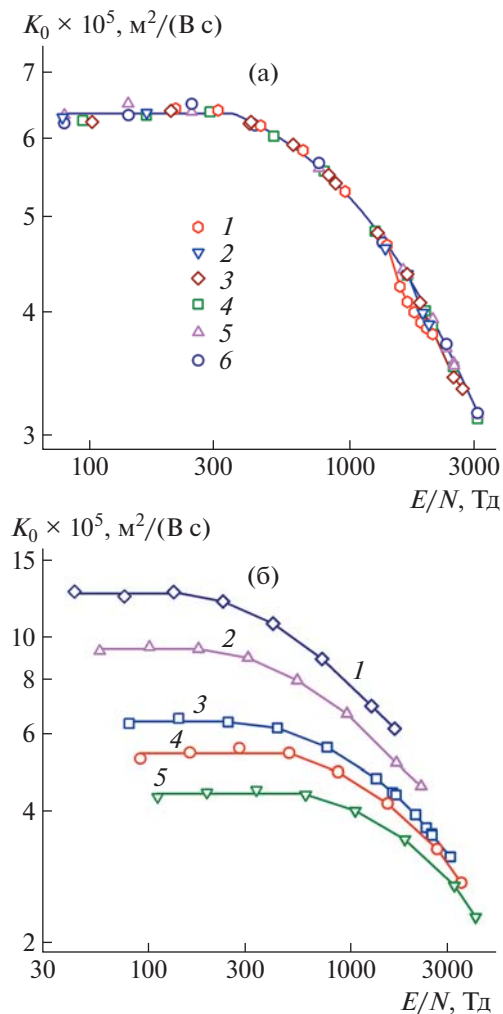
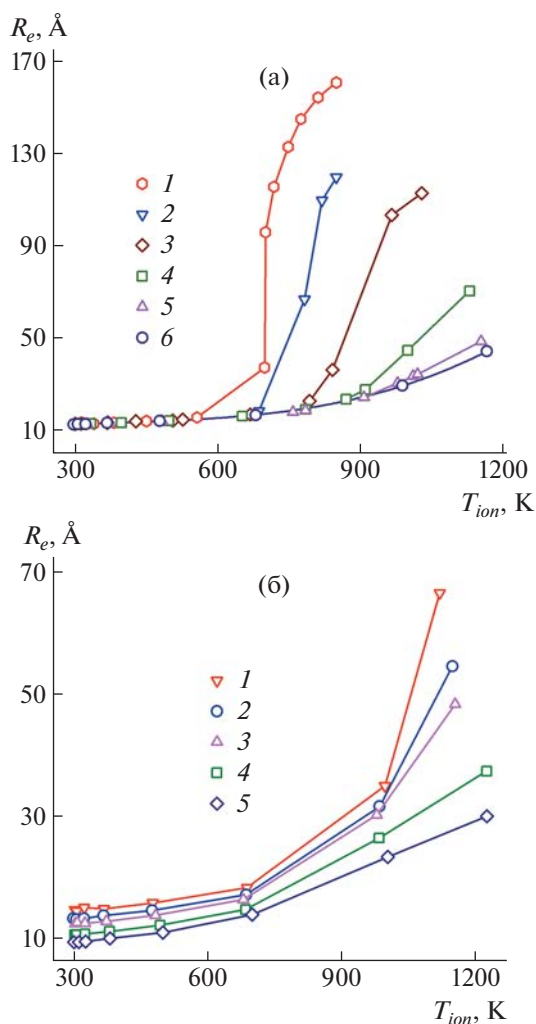


Рис. 2. Зависимости приведенной подвижности в гели от нормированной напряженности поля для ПЭО100–Н<sup>+</sup> при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (б) (а) и для ПЭО40–Н<sup>+</sup> (1), ПЭО60–Н<sup>+</sup> (2), ПЭО100–Н<sup>+</sup> (3), ПЭО120–Н<sup>+</sup> (4) и ПЭО160–Н<sup>+</sup> (5) при 769 мм рт. ст. (б). Температура газа 300 К.

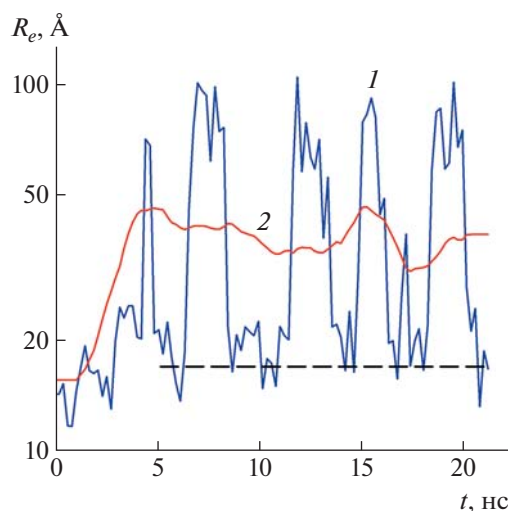
ПЭО в данных условиях находятся в компактном (глобулярном) состоянии. При более высоких температурах иона цепи начинают разворачиваться. При  $T_{ion} = 1100$  К  $R_e$  изменяется как  $N_m^{0.60 \pm 0.04}$ , что соответствует вытянутой конформации.

При максимальном исследованном давлении газа (6079 мм рт. ст.) зависимость  $R_e$  от  $T_{ion}$  демонстрирует резкое растяжение цепи ПЭО с ростом температуры иона. При температуре иона около 700 К  $R_e$  увеличивается в 2.6 раза при повышении  $T_{ion}$  всего на 2 К. В данных условиях размер иона не связан с конкретной конформацией цепи ПЭО. Скорее, он определяется существованием



**Рис. 3.** Зависимости расстояния между концами цепи ПЭО от температуры иона  $T_{ion}$  для ПЭО100– $H^+$  при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (6) (а) и для ПЭО160– $H^+$  (1), ПЭО120– $H^+$  (2), ПЭО100– $H^+$  (3), ПЭО60– $H^+$  (4) и ПЭО40– $H^+$  (5) при 769 мм рт. ст. (б). Температура газа 300 К.

компактных и вытянутых состояний, находящихся в динамическом равновесии. Это видно из поведения  $R_e$  в ходе дрейфа, когда результаты 16 независимых расчетов не усредняются, а рассматриваются отдельно (рис. 4, кривая 1). В отдельном моделировании размер иона периодически изменяется между минимальным и максимальным значениями, которые сильно различаются. Такое изменение указывает на то, что в процессе дрейфа полимерная цепь претерпевает переходы между компактным (глобулярным) и растянутым состояниями. Подобные периодические изменения  $R_e$  исчезают при усреднении (рис. 4, кривая 2). При других исследованных условиях дрейфа они не наблюдаются.



**Рис. 4.** Изменение расстояния между концами цепи ПЭО при дрейфе ПЭО100– $H^+$  по результатам одного моделирования (1) и 16 независимых моделирований (2). Давление газа 6079 мм рт. ст., напряженность поля  $2.7 \times 10^8$  В/м, температура иона 698 К. Обе кривые  $R_e(t)$  сглажены путем усреднения данных моделирования по интервалу траектории 200 пс. Штриховая линия показывает среднее значение  $R_e$  для цепи ПЭО в глобулярном состоянии при  $T_{ion} = 698$  К и давлении газа 384 или 769 мм рт. ст.

Влияние давления газа на размер иона можно объяснить растяжением цепи ПЭО потоком газа. Цепь растягивается, потому что сила, действующая на присоединенный протон со стороны поля, и силы сопротивления газа создают натяжение цепи. В стационарном дрейфе натяжение равно силе сопротивления  $F_D$ , определяемой уравнением (4). Соответственно оно увеличивается пропорционально плотности газа  $N$  (и, следовательно, давлению газа  $P$ ) и квадрату скорости дрейфа  $v_d$ . Натяжение также увеличивается с ростом температуры иона, так как повышение  $T_{ion}$  связано с увеличением  $v_d$  (рис. 1). Таким образом, при низком давлении газа натяжение мало и не влияет на размер иона в широком диапазоне температур иона. При высоких давлениях газа натяжение велико и определяет размер иона при высокой  $T_{ion}$ . Этим, по-видимому, и объясняется наблюдаемая зависимость  $R_e$  от температуры иона и давления газа (рис. 3а). Отметим, что растяжение одиночной полимерной цепи за счет натяжения, создаваемого гидродинамическим потоком, рассматривалось ранее в экспериментальных и теоретических исследованиях молекул ДНК, закрепленных на одном конце [31, 32].

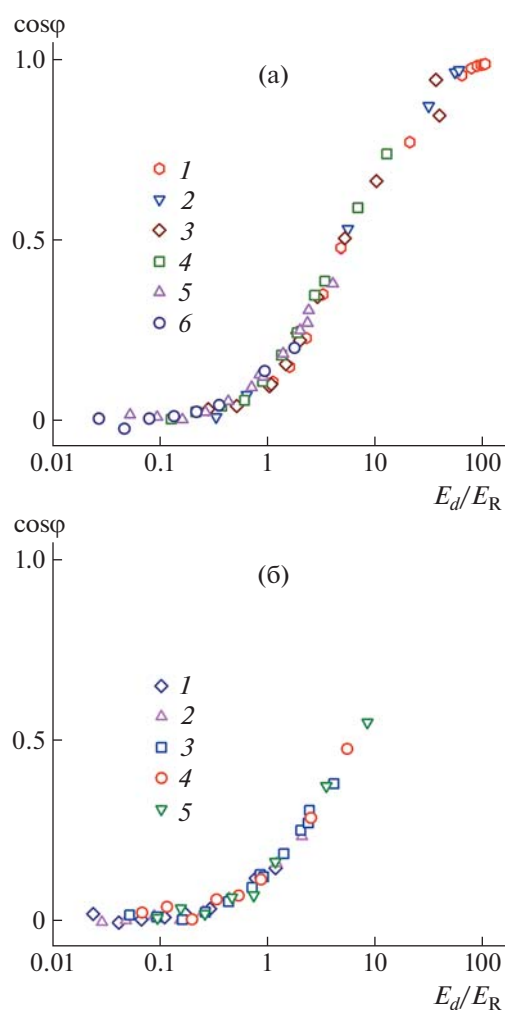
#### Дипольная ориентация ионов

Здесь мы рассматриваем корреляцию между степенью ориентации иона и отношением  $E_d/E_R$



дипольной энергии  $E_d$  ( $E_d = 2pE$ ) к вращательной энергии  $E_R$ . Вращательная энергия рассчитывается как  $E_R = k_B T_R$ , где вращательная температура  $T_R$  принимается равной  $T_{ion}$  – внутренней температуре иона, вычисляемой по формуле (1). Такой расчет предполагает, что все внутренние и внешние степени свободы иона находятся в равновесии. Он также принимает во внимание, что существуют две оси вращения, ортогональные дипольному моменту  $\mathbf{p}$ , и что средняя тепловая энергия для каждой вращательной степени свободы составляет  $k_B T_R/2$ . Дипольный момент иона ПЭО $N_m$ –H $^+$  определяется относительно центра масс иона. Его абсолютная величина рассчитывается как  $p = eR_+$ , где  $e$  – заряд протона,  $R_+$  – расстояние от центра масс иона до протона. В этом расчете мы пренебрегаем другим вкладом в полный дипольный момент иона – дипольным моментом цепи ПЭО, так как он мал по абсолютной величине по сравнению с дипольным моментом протона. Согласно нашим расчетам, дипольный момент протона превышает полный дипольный момент иона примерно на 2% для иона в компактном состоянии и на 10% для иона в развернутом состоянии. Приведенные результаты показывают, что дипольный момент протона (относительно центра масс иона) является достаточно хорошей оценкой полного дипольного момента иона. Ориентация характеризуется углом  $\varphi$  между вектором напряженности поля  $\mathbf{E}$  и вектором, направленным от центра масс иона к концевой гидроксильной группе цепи ПЭО, где большую часть времени находится протон. Степень ориентации количественно определяется  $\cos \varphi$ .

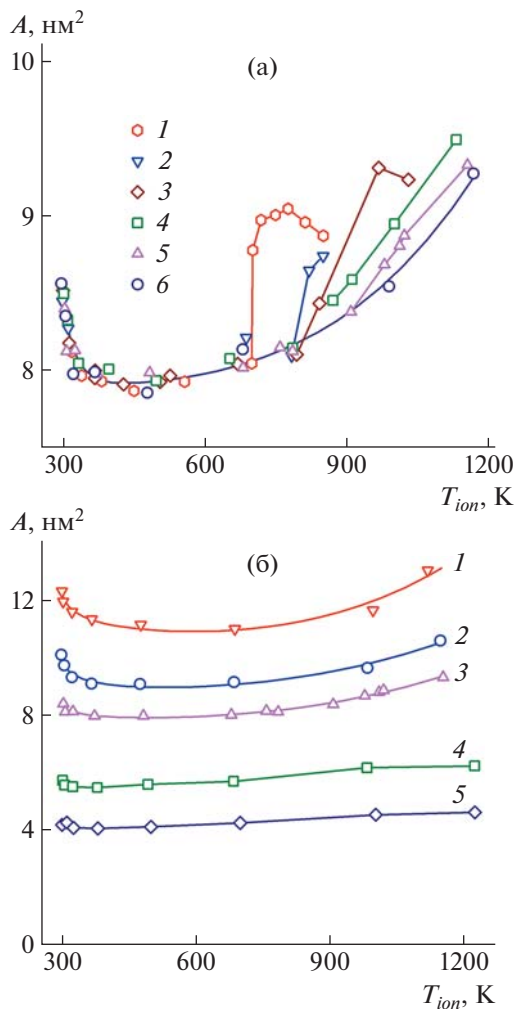
Корреляция между  $\cos \varphi$  и  $E_d/E_R$  показана на рис. 5. Точки данных для ПЭО100–H $^+$  при различных давлениях газа (рис. 5а) и для ионов с разной длиной цепи ПЭО при 769 мм рт. ст. (рис. 5б) перекрываются. Следовательно, корреляция является общей для всех исследованных ионов и давлений газа. Общий характер корреляции согласуется с идеей о том, что степень ориентации определяется отношением  $E_d/E_R$  дипольной и вращательной энергий. При низких  $E_d/E_R$  степень ориентации близка к нулю, что указывает на случайное вращение и отсутствие ориентации иона. Увеличение  $E_d/E_R$  приводит к повышению  $\cos \varphi$ . Это означает, что ион перестает свободно вращаться, его вращение вокруг осей, перпендикулярных вектору напряженности поля  $\mathbf{E}$ , сначала затрудняется, а затем переходит в маятниковое движение, при котором  $\cos \varphi$  не меняет знака. В соответствии с теорией [8, 20, 21] поле начинает заметно ориентировать дипольный момент иона при  $E_d$ , близкой к  $E_R$ . При больших  $E_d/E_R$   $\cos \varphi$  стремится к единице, т.е. дипольный момент становится “запертым” вдоль  $\mathbf{E}$ . Такая сильная ориентация, очевидно, должна существенно влиять



**Рис. 5.** Степень ориентации по полю в зависимости от отношения дипольного энергетического барьера  $E_d$  к вращательной энергии  $E_R$  для ПЭО100–H $^+$  при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (6) (а) и для ПЭО40–H $^+$  (1), ПЭО60–H $^+$  (2), ПЭО100–H $^+$  (3), ПЭО120–H $^+$  (4) и ПЭО160–H $^+$  (5) при 769 мм рт. ст. (б).

на сечение столкновения и, следовательно, на подвижность иона ПЭО $N_m$ –H $^+$ .

Отношение  $E_d/E_R$  является возрастающей функцией напряженности поля, достигающей единицы при некоторой напряженности поля  $E_{min}$  и превышающей единицу при  $E > E_{min}$ . Величина  $E_{min}$ , оцененная по зависимости  $E_d/E_R$  от  $E$  ( $\sim 4 \times 10^7$  В/м), практически не зависит от давления газа и длины цепи ПЭО. Напротив, дипольный момент  $p_{min}$ , соответствующий  $E_{min}$  (т.е.  $E_d/E_R = 1$ ), зависит от давления газа и длины цепи ПЭО. Например, для ПЭО100–H $^+$  он уменьшается примерно с 70 до 17 Д при повышении давления газа с 384 до 6079 мм рт. ст. Увеличение числа моно-



**Рис. 6.** Зависимости площади поперечного сечения  $A$  от температуры иона  $T_{ion}$  для ПЭО100– $H^+$  при давлении газа 6079 (1), 4613 (2), 3039 (3), 1538 (4), 769 (5), 384 мм рт. ст. (б) (а) и для ПЭО160– $H^+$  (1), ПЭО120– $H^+$  (2), ПЭО100– $H^+$  (3), ПЭО60– $H^+$  (4) и ПЭО40– $H^+$  (5) при 769 мм рт. ст. (б).

мерных звеньев в цепи ПЭО с 40 до 160 приводит к снижению  $p_{min}$  примерно с 64 до 33 Д.

Найденная нами зависимость  $E_d/E_R$  от  $E$  отличается от той, которую дает теория дипольной ориентации [8, 21]. В то время как полученное нами отношение  $E_d/E_R$  превышает единицу для всех  $E > E_{min}$ , согласно теории, оно больше единицы только для напряженностей поля от  $E_{min}$  до некоторого  $E_{max}$ , превышающего  $E_{min}$ . Это связано с тем, что в теории рассматривается случай постоянного дипольного момента, в то время как дипольный момент моделируемых ионов не является постоянным, а увеличивается с повышением напряженности поля. Дипольный момент иона ПЭО $N_m$ – $H^+$  увеличивается с ростом  $E$  за счет раз-

вращения цепи ПЭО и увеличения расстояния  $R_+$  между центром масс иона и протоном. Как следствие, дипольный момент иона определяется температурой иона.

#### Эффективное сечение столкновения

Здесь мы рассматриваем влияние температуры иона и давления газа на сечение столкновения, характеризуемое площадью поперечного сечения  $A$ . Последняя определяется из коэффициента сопротивления, как описано в разделе “Теоретические основы”. Площади поперечных сечений исследуемых ионов в зависимости от температуры ионов показаны на рис. 6. Поведение площади поперечного сечения аналогично поведению размера иона (рис. 3), за исключением области низких температур иона, где  $A$  уменьшается с увеличением  $T_{ion}$  в отличие от размера иона.

После первоначального уменьшения площадь поперечного сечения проходит через минимум, а затем увеличивается с ростом температуры иона. При низких температурах иона площадь поперечного сечения не зависит от давления газа. При высоких температурах иона площадь поперечного сечения зависит как от температуры иона, так и от давления газа. Разным давлениям газа соответствуют различные зависимости  $A$  от  $T_{ion}$  (сплошные линии на рис. 6а). Сходство в поведении  $A$  и  $R_e$  позволяет предположить, что при достаточно высоких температурах иона площадь поперечного сечения определяется размером иона. Однако площадь поперечного сечения изменяется при изменении температуры иона гораздо меньше, чем размер иона. Максимальное и минимальное значения  $A$  различаются не так сильно, как максимальное и минимальное значения  $R_e$ . По-видимому, это связано с дипольной ориентацией иона. Дипольная ориентация уменьшает статистические веса ориентаций иона с большими поперечными сечениями, ортогональными направлению поля, и, таким образом, уменьшает сечение столкновения. Данный эффект значителен, поскольку исследуемые ионы сильно вытянуты и сильно ориентированы в сильных полях. Таким образом, именно дипольная ориентация является причиной того, что очень большие изменения размера иона (рис. 3а) приводят лишь к небольшим изменениям подвижности иона, наблюдаемым в сильных полях (рис. 2а).

Уменьшение площади поперечного сечения при низких температурах иона (рис. 6) можно объяснить влиянием дальнедействующих сил притяжения на сечение столкновения. При низких температурах иона энергия столкновения иона с молекулой газа мала по сравнению с глубиной потенциала взаимодействия иона с газом,

вследствие чего дальнедействующие силы притяжения вносят значительный вклад в сечение столкновения. По мере увеличения  $T_{ion}$  и, следовательно, энергии столкновения роль сил притяжения уменьшается, и сечение столкновения все больше определяется отталкивающей частью потенциала взаимодействия. В результате сечение столкновения уменьшается [8, 33]. Такой эффект наблюдался для ряда олигоэфиров и белков в слабых полях при изменении температуры иона путем изменения температуры газа [34, 35].

Зависимости площади поперечного сечения от температуры иона для ионов с разной длиной цепи ПЭО при одном и том же давлении газа сходны (рис. 6б). Площадь поперечного сечения увеличивается с ростом числа звеньев в цепи ПЭО  $N_m$  по степенному закону с показателем степени, зависящим от температуры иона. При температуре иона 300 К показатель степени равен  $0.79 \pm 0.01$ , что несколько выше показателя степени  $2/3$ , ожидаемого для больших (твердых) сферических ионов одинаковой плотности. Наблюдаемое различие может быть связано с отклонениями формы иона от сферической, зависимостью плотности иона от  $N_m$  или влиянием дальнедействующих сил притяжения на сечение столкновения. С ростом  $T_{ion}$  показатель степени уменьшается и при температурах иона 900–1000 К достигает  $2/3$ , что согласуется с уменьшением влияния дальнедействующих сил притяжения. При более высоких температурах иона показатель степени увеличивается, что, по-видимому, обусловлено разворачиванием цепи ПЭО. При  $T_{ion} = 1100$  К его значение ( $0.74 \pm 0.01$ ) меньше показателя степени  $2 \times 0.6 = 1.2$ , который следует из показателя степени 0.6, описывающего зависимость  $R_e(N_m)$ . Данное различие может быть связано с дипольной ориентацией, которая, по-видимому, оказывает более сильное влияние на сечение столкновения для ионов с более длинными цепями ПЭО.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики промоделирован дрейф однократно протонированных цепей полиэтиленоксида в гелии в сильных электростатических полях. Определен ряд характеристик этих макромолекулярных ионов, таких как скорость дрейфа, температура иона, размер иона, коэффициент сопротивления и эффективное сечение столкновения. Их поведение сопоставлено с теоретически предсказанным.

Внутренняя температура иона, рассчитанная по суммарной кинетической энергии атомов иона в системе центра масс, сравнивалась с эффективной температурой иона, введенной в двухтемпературной кинетической теории переноса ионов. Было обнаружено, что данные температу-

ры ведут себя одинаково (обе повышаются с увеличением энергии случайного движения иона), но различаются количественно. Причина такого расхождения в настоящее время неясна.

Приведенная подвижность при низких давлениях газа (от 384 до 1538 мм рт. ст.) ведет себя в соответствии с теорией, предполагающей преобладание бинарных столкновений. Она определяется нормированной напряженностью поля  $E/N$  и не зависит от давления газа. Однако при более высоких давлениях газа приведенная подвижность зависит от давления газа при большом  $E/N$ . Это можно объяснить увеличением сечения столкновения, вызванным растяжением цепи ПЭО за счет натяжения, создаваемого в цепи газовым потоком. Влияние газового потока сильно проявляется в поведении размера иона (расстояния между концами цепи ПЭО). Кроме того, оно проявляется в поведении эффективного сечения столкновения (площади поперечного сечения, определяемой из коэффициента сопротивления).

Показано, что в сильных полях ион перестает свободно вращаться, так как поле стремится ориентировать дипольный момент иона по направлению поля. Эффект ориентации определяется соотношением дипольной и вращательной энергий иона. Он приводит к уменьшению сечения столкновения и частично компенсирует изменения сечения столкновения и подвижности иона, вызванные разворачиванием полимерной цепи.

Результаты настоящей работы могут помочь лучше понять поведение больших гибких макромолекул при дрейфе в сильных полях. В частности, они могут быть полезны для интерпретации данных дифференциальной СИП.

Расчеты проведены 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

1. *Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H.* Ion Mobility Spectrometry. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2014.
2. *Lanucara F., Holman S.W., Gray C.J., Evers C.E.* // Nature Chem. 2014. V. 6. P. 281.
3. *Duez Q., Hoyas S., Josse T., Cornil J., Gerbaux P., De Winter J.* // Mass Spectrom. Rev. 2021. e21745.
4. *Karas M., Bachmann D., Bahr U., Hillenkamp F.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1987. V. 78. P. 53.
5. *Hillenkamp F., Peter-Katalinic J.* MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

6. *Fenn B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M.* // *Science*. 1989. V. 246. P. 64.
7. *Mason E.A., McDaniel E.W.* *Transport Properties of Ions in Gases*. Wiley, New York, 1988.
8. *Shvartsburg A.A.* *Differential Ion Mobility Spectrometry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
9. *Prell J.S.* // *Compr. Anal. Chem.* 2019. V. 83. P. 1.
10. *Siems W.F., Viehland L.A., Hill H.H.* // *Analyst*. 2016. V. 141. P. 6396.
11. *Larriba-Andaluz C., Prell J.S.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2020. V. 39. P. 569.
12. *Koutselos A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 7216.
13. *Baranowski R., Thachuk M.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 11383.
14. *Chen X., Thachuk M.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 174501.
15. *Lai R., Dodds E.D., Li H.* // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 064109.
16. *Dubrovskii S.A., Balabaev N.K.* // *Polym. Sci., Ser. A*. 2021. V. 63. P. 891.
17. *Dubrovskii S.A., Balabaev N.K.* // *Polym. Sci., Ser. A*. 2022. V. 64. P. 549.
18. *Ieritano C., Featherstone J., Haack A., Guna M., Campbell J.L., Hopkins W.S.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2020. V. 31. P. 582.
19. *Andrzejewski R., Entwistle A., Giles R., Shvartsburg A.A.* // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 12049.
20. *Shvartsburg A.A., Bryskiewicz T., Purves R.W., Tang K., Guevreumont R., Smith R.D.* // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 21966.
21. *Shvartsburg A.A., Noskov S.Y., Purves R.W., Smith R.D.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2009. V. 106. P. 6495.
22. *Pathak P., Shvartsburg A.A.* // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. P. 13855.
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.
27. *Viehland L.A., Mason E.A.* // *Ann. Phys.* 1978. V. 110. P. 287.
28. *Chen Y.-L., Collings B.A., Douglas D.J.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1997. V. 8. P. 681.
29. *Kogan M.N.* *Rarefied Gas Dynamics*. Springer Science + Business Media, New York, 1969.
30. *Ashley H.* // *J. Aeronaut. Sci.* 1949. V. 16. P. 95.
31. *Perkins T.T., Smith D.E., Larson R.G., Chu S.* // *Science*. 1995. V. 268. P. 83.
32. *Marko J.F., Siggia E.D.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 8759.
33. *Johnsen R., Tosh R., Viehland L.A.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 7264.
34. *Gidden J., Wyttenbach T., Jackson A.T., Scrivens J.H., Bowers M.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4692.
35. *Bleiholder C., Johnson N.R., Contreras S., Wyttenbach T., Bowers M.T.* // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 7196.